



(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



1-0044777

(51)^{2020.01} **D21H 11/18; C08B 15/00; D21D 99/00; (13) B**
C08B 11/12; C08B 15/04

(21) 1-2021-02844 (22) 14/11/2019
(86) PCT/JP2019/044701 14/11/2019 (87) WO2020/100980 22/05/2020
(30) 2018-215732 16/11/2018 JP
(45) 25/04/2025 445 (43) 26/07/2021 400A
(71) NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD. (JP)
4-1, Oji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 114-0002, Japan
(72) MURAMATSU, Riichi (JP); WATANABE, Keigo (JP).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SỢI NANO XENLULOZA ĐƯỢC CẢI BIẾN
ANION

(21) 1-2021-02844

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza được cải biến anion với mức tiêu thụ năng lượng thấp. Sợi nano xenluloza được cải biến anion được tạo ra thông qua sự tách sợi xenluloza được cải biến anion bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bọt. Thiết bị phun tia tạo bọt có vòi phun hoặc lỗ phun qua đó tia phun chất lỏng được phun vào ở áp suất ngược dòng là 0,01-30,00 MPa hoặc thấp hơn, trong đó tỷ lệ của áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng là 0,001-0,500, và độ rộng tối đa của tia phun của sự tạo bọt được tạo ra bởi tia phun chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun là 50-130% đường kính trong của đường ống đặt ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza được cải biến anion.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rằng sợi nano xenluloza có đường kính sợi nano có thể được tạo ra bằng cách cải biến hóa học nguyên liệu thô xenluloza để đưa nhóm carboxyl vào để tạo ra xenluloza được oxy hóa và sau đó xử lý cơ học (tách sợi) xenluloza đã được oxy hóa. Đối với các cách để tách sợi cơ học xenluloza đã được oxy hóa, phương pháp bao gồm bước sử dụng thiết bị phân tán áp suất cao như thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao trong điều kiện áp suất vận hành nằm trong khoảng từ 10 MPa đến 400 MPa đã được báo cáo (PTL 1).

Trong khi đó, phương pháp xử lý xenluloza đã được oxy hóa bằng cách truyền lực tác động đến xenluloza đã được oxy hóa, lực tác động tạo ra khi bong bóng của sự tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng phun qua vòi phun hoặc lỗ phun bị xẹp, cũng đã được báo cáo (PTL 2).

Tài liệu được trích dẫn

Tài liệu sáng chế

PTL 1: Bằng sáng chế Nhật Bản số 5108587

PTL 2: Bằng sáng chế Nhật Bản số 5248158

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Mặc dù phương pháp sử dụng thiết bị phân tán áp suất cao như được mô tả trong PTL 1 là rất tốt trong việc truyền năng lượng cao cho đối tượng cần xử lý theo cách đơn giản, thường đòi hỏi áp suất rất cao để làm giảm đường kính sợi trung bình của xenluloza xuống bậc nano, dẫn đến mức tiêu thụ năng lượng cao. Mặt khác, việc xử lý bằng bong

bóng của sự tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng như được mô tả trong PTL 2 (xử lý bằng thiết bị phun tia tạo bọt) có thể được thực hiện ở áp suất thấp hơn so với việc xử lý bằng thiết bị phân tán áp suất cao được mô tả trong PTL 1. Tuy nhiên, cho đến nay, vẫn chưa có báo cáo được thực hiện về sự tách sợi xenluloza đến đường kính sợi trung bình bậc nano bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bọt.

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp có khả năng tạo ra sợi nano xenluloza được cải biến anion bằng cách tách sợi xenluloza được cải biến anion đến đường kính sợi trung bình bậc nano với mức tiêu thụ năng lượng thấp.

Giải pháp cho vấn đề

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu sâu rộng vấn đề nêu trên. Cụ thể, nghiên cứu này đã tập trung vào thiết bị phun tia tạo bọt với mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn so với thiết bị nghiền đồng nhất áp suất cao. Tuy nhiên, do sợi nano xenluloza được cải biến anion là nền ở dạng gel với độ nhớt cực cao, việc sử dụng thiết bị phun tia tạo bọt, có áp suất thấp hơn so với thiết bị nghiền đồng nhất áp suất cao, trong sản xuất có khả năng gây ra tình trạng giữ lại sợi nano trong đường ống, gây cản trở việc xử lý. Kết quả của việc nghiên cứu sâu rộng hơn về vấn đề là, đã phát hiện ra rằng mặc dù điều chỉnh độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt bằng thiết bị phun tia tạo bọt và đường kính trong của ống ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun của thiết bị phun tia tạo bọt gần giống nhau, phần giữ lại trong đường ống nêu trên được hạn chế và xenluloza được cải biến anion (sợi nano xenluloza được cải biến anion) có đường kính sợi trung bình bậc nano có thể thu được một cách hiệu quả với mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn so với bằng cách sử dụng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất cao. Sáng chế bao gồm các đối tượng sau đây, nhưng không bị giới hạn ở đó.

(1) Phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza được cải biến anion, bao gồm các bước:

bước 1 cung cấp xenluloza được cải biến anion, và

bước 2 tách sợi xenluloza được cải biến anion bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bọt để tạo ra sợi nano xenluloza được cải biến anion,

trong đó thiết bị phun tia tạo bột truyền lực tác động đến xenluloza được cải biến anion khi bong bóng của sự tạo bột bị xẹp, bong bóng của sự tạo bột được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng phun qua vòi phun hoặc lỗ phun,

áp suất ngược dòng của dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun là 0,01 MPa hoặc cao hơn và 30,00 MPa hoặc thấp hơn,

tỷ lệ của áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng là từ 0,001 đến 0,500, và

độ rộng tối đa của dòng tia tạo bột được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun của thiết bị phun tia tạo bột có chiều dài bằng 50% hoặc cao hơn và 130% hoặc thấp hơn đường kính trong của ống ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun.

(2) Phương pháp theo mục (1), trong đó độ rộng tối đa của dòng tia tạo bột được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng phun qua vòi phun hoặc lỗ phun của thiết bị phun tia tạo bột có chiều dài bằng 70% hoặc cao hơn và 130% hoặc thấp hơn đường kính trong của ống ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun.

(3) Phương pháp theo mục (1) hoặc (2), trong đó xenluloza được cải biến anion là xenluloza có nhóm carboxyl.

(4) Phương pháp theo mục (3), trong đó lượng nhóm carboxyl trong xenluloza được cải biến anion nằm trong khoảng từ 0,4 mmol/g đến 3,0 mmol/g tính theo khối lượng khô tuyệt đối của xenluloza được cải biến anion.

(5) Phương pháp theo mục (1) hoặc (2), trong đó xenluloza được cải biến anion là xenluloza có nhóm carboxymetyl.

(6) Phương pháp theo mục (5), trong đó mức độ thay thế carboxymetyl của xenluloza được cải biến anion là 0,01 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, sợi nano xenluloza được cải biến anion có đường kính sợi trung bình bậc nano có thể thu được với mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn so với bằng cách sử dụng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất cao.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza được cải biến anion.

(1) Bước 1

Trong bước 1, xenluloza được cải biến anion được cung cấp. Xenluloza được cải biến anion là xenluloza có chuỗi phân tử trong đó nhóm anion được đưa vào. Cụ thể, nhóm anion được đưa vào vòng pyranoza của xenluloza bằng phản ứng oxy hóa hoặc phản ứng thế.

(1-1) Xenluloza

Loại xenluloza được sử dụng làm nguyên liệu cho xenluloza được cải biến anion không bị giới hạn cụ thể. Xenluloza thường được phân loại thành xenluloza tự nhiên, xenluloza tái sinh, xenluloza mịn, xenluloza vi tinh thể không chứa vùng không kết tinh, v.v., theo nguồn gốc, phương pháp sản xuất, v.v.. Theo sáng chế, xenluloza bất kỳ trong số các xenluloza này có thể được sử dụng làm nguyên liệu thô.

Ví dụ về xenluloza tự nhiên bao gồm bột giấy đã tẩy trắng hoặc bột giấy chưa tẩy trắng (bột gỗ đã tẩy trắng hoặc bột gỗ chưa tẩy trắng); xơ bông, xơ bông tinh chế; và xenluloza được tạo ra bởi vi sinh vật như vi khuẩn axit axetic. Nguyên liệu thô cho bột giấy đã tẩy trắng hoặc bột giấy chưa tẩy trắng không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm gỗ, bông, rom, tre, gai dầu, đay và dâm bụt Đông Ấn Độ. Phương pháp sản xuất bột giấy đã tẩy trắng hoặc bột giấy chưa tẩy trắng cũng không bị giới hạn cụ thể, và có thể là phương pháp cơ học, phương pháp hóa học hoặc phương pháp trung gian bao gồm cả hai phương pháp này kết hợp. Ví dụ về bột giấy đã tẩy trắng hoặc bột giấy chưa tẩy trắng được phân loại theo phương pháp sản xuất bao gồm bột giấy cơ học (bột giấy nhiệt cơ (TMP) và bột gỗ xay), bột giấy hóa học (bột giấy sulfite như bột giấy sulfite gỗ mềm chưa tẩy trắng (NUSP) và bột giấy sulfite gỗ mềm đã tẩy trắng (NBSP) và bột giấy bìa như bột giấy bìa gỗ mềm chưa tẩy trắng (NUKP), bột giấy bìa gỗ mềm đã tẩy trắng (NBKP), bột giấy bìa gỗ cứng chưa tẩy trắng (LUMP) và bột giấy bìa gỗ cứng đã tẩy trắng (LBKP)). Ngoài bột giấy dùng làm giấy, bột giấy hòa tan có thể được sử dụng. Bột giấy hòa tan là bột giấy được tinh chế về mặt hóa học, chủ yếu được hòa tan

trong hóa chất khi được sử dụng làm nguyên liệu chính cho sợi nhân tạo, giấy bóng kính, v.v..

Ví dụ về xenluloza tái sinh bao gồm xenluloza được tạo ra bằng cách hòa tan xenluloza trong dung môi bất kỳ như dung dịch đồng amoniac, dung dịch xenluloza xanthat, dẫn xuất morphin, và sau đó quay lại hỗn hợp này.

Ví dụ về xenluloza mịn bao gồm xenluloza có thể thu được bằng cách xử lý khử polyme hóa (ví dụ, thủy phân axit, thủy phân kiềm, phân hủy bằng enzym, xử lý nổ và xử lý bằng thiết bị nghiền bi rung) nguyên liệu xenluloza như xenluloza tự nhiên và xenluloza tái sinh nêu trên, và xenluloza có thể thu được bằng cách xử lý cơ học nguyên liệu xenluloza.

(1-2) Sự cải biến anion

Sự cải biến anion để chỉ việc đưa nhóm anion vào xenluloza, và cụ thể là việc đưa nhóm anion vào vòng pyranoza của xenluloza bằng phản ứng oxy hóa hoặc phản ứng thế. Theo sáng chế, phản ứng oxy hóa để chỉ phản ứng oxy hóa trực tiếp nhóm hydroxyl của vòng pyranoza thành nhóm cacboxyl. Theo sáng chế, phản ứng thế để chỉ phản ứng đưa anion nhóm vào vòng pyranoza bằng phản ứng thế không phải là phản ứng oxy hóa.

(1-2-1) Quá trình carboxyl hóa (oxy hóa)

Đối với ví dụ về cải biến anion, có thể bao gồm sự carboxyl hóa (đưa nhóm carboxyl vào xenluloza, còn được gọi là "oxy hóa"). Trong bản mô tả này, nhóm carboxyl để chỉ -COOH (dạng axit) và -COOM (dạng muối kim loại) (trong công thức, M là ion kim loại). Xenluloza đã được carboxyl hóa (còn được gọi là "xenluloza đã được oxy hóa") có thể thu được bằng cách carboxyl hóa (oxy hóa) nguyên liệu thô xenluloza nêu trên bằng phương pháp đã biết. Lượng của nhóm carboxyl tính theo khối lượng khô tuyệt đối của xenluloza được cải biến anion hoặc sợi nano xenluloza đã được cải biến anion tốt hơn là từ 0,4 mmol/g đến 3,0 mmol/g, tốt hơn nữa là từ 0,6 mmol/g đến 2,0 mmol/g, tốt hơn nữa là từ 1,0 mmol/g đến 2,0 mmol/g, tốt hơn nữa là từ 1,1 mmol/g đến 2,0 mmol/g, mặc dù sáng chế không bị giới hạn cụ thể ở các khoảng giá trị đó.

Lượng nhóm carboxyl của xenluloza được cải biến anion hoặc sợi nano xenluloza được cải biến anion có thể được đo bằng phương pháp sau.

Huyền phù đặc (thể phân tán có nước) chứa 0,5% khối lượng của xenluloza đã được carboxyl hóa với lượng là 60 ml được điều chế và điều chỉnh đến độ pH 2,5 bằng cách bổ sung dung dịch nước axit hydrocloric 0,1 M. Dung dịch nước natri hydroxit 0,05 N được bổ sung từng giọt vào huyền phù đặc này trong khi đo độ dẫn điện cho đến khi độ pH đạt 11. Tính theo lượng natri hydroxit (a) đã tiêu thụ trong bước trung hòa axit yếu có độ dẫn điện thay đổi dần, việc tính toán được thực hiện bằng cách sử dụng công thức sau:

Lượng nhóm carboxyl [mmol/g xenluloza được carboxyl hóa] = $a \text{ [ml]} \times 0,05 / \text{Khối lượng của xenluloza được carboxyl hóa [g]}$.

Ví dụ về phương pháp carboxyl hóa (oxy hóa) có thể bao gồm phương pháp oxy hóa nguyên liệu thô xenluloza trong nước bằng chất oxy hóa với sự có mặt của hợp chất N-oxyl và hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm bromua, iodua và hỗn hợp của chúng. Bằng phản ứng oxy hóa, nhóm hydroxyl bậc một ở vị trí C6 của vòng glucopyranoza trên bề mặt xenluloza được oxy hóa chọn lọc, để sợi xenluloza có nhóm aldehyt và nhóm carboxyl (-COOH) hoặc nhóm carboxylat (-COO⁻) trên bề mặt có thể thu được. Tốt hơn là, lượng xenluloza trong quá trình phản ứng là 5% khối lượng hoặc thấp hơn, mặc dù sáng chế không bị giới hạn cụ thể ở đó.

Hợp chất N-oxyl để chỉ hợp chất có khả năng tạo ra gốc nitroxy. Đối với hợp chất N-oxyl, hợp chất bất kỳ tăng tốc phản ứng oxy hóa dự kiến đều có thể được sử dụng. Các ví dụ về chúng bao gồm nhóm 2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oxy (TEMPO) và dẫn xuất của chúng (ví dụ, 4-hydroxy TEMPO). Lượng hợp chất N-oxyl được sử dụng không bị giới hạn cụ thể miễn là lượng này đủ cho nguyên liệu thô xenluloza được oxy hóa. Ví dụ, tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối, từ 0,01 mmol đến 10 mmol được ưu tiên, từ 0,01 mmol đến 1 mmol được ưu tiên hơn, từ 0,05 mmol đến 0,5 mmol được ưu tiên hơn nữa. Hơn nữa, tính theo hệ thống phản ứng, từ khoảng 0,1 mmol/L đến 4 mmol/L được ưu tiên.

Bromua là hợp chất chứa brom, và các ví dụ về chúng bao gồm bromua của kim loại kiềm có thể được phân ly và ion hóa trong nước. Ngoài ra, iodua là hợp chất chứa iot, và các ví dụ về chúng bao gồm iodua của kim loại kiềm. Lượng bromua hoặc iodua được sử dụng có thể được chọn nằm trong khoảng trong đó phản ứng oxy hóa có thể được tăng tốc. Tổng lượng bromua và iodua, ví dụ, tốt hơn là từ 0,1 mmol đến 100 mmol, tốt hơn nữa là từ 0,1 mmol đến 10 mmol, còn tốt hơn nữa là từ 0,5 mmol đến 5 mmol, tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối. Cải biến này là cải biến bằng phản ứng oxy hóa.

Đối với chất oxy hóa, chất oxy hóa đã biết có thể được sử dụng, và, ví dụ, halogen, axit hypohalous, axit halogen, axit perhalogen, hoặc muối của chúng, oxit halogen và peroxit có thể được sử dụng. Trong số đó, natri hypoclorit, giá thành rẻ và ít gây ô nhiễm môi trường, được ưu tiên. Lượng chất oxy hóa thích hợp được sử dụng, ví dụ, tốt hơn là từ 0,5 mmol đến 500 mmol, tốt hơn nữa là từ 0,5 mmol đến 50 mmol, còn tốt hơn nữa là từ 1 mmol đến 25 mmol, tốt nhất là từ 3 mmol đến 10 mmol, tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối. Ngoài ra, tốt hơn là, lượng tính theo 1 mol hợp chất N-oxyl, ví dụ, từ 1 mol đến 40 mol.

Trong quy trình oxy hóa xenluloza, phản ứng có thể thực hiện hiệu quả ngay cả trong những điều kiện tương đối nhẹ. Do đó, nhiệt độ phản ứng tốt hơn là từ 4°C đến 40°C, và có thể là nhiệt độ phòng khoảng từ 15°C đến 30°C. Do nhóm carboxyl được tạo ra trong xenluloza khi phản ứng thực hiện, độ pH của dung dịch phản ứng giảm. Để cho phép phản ứng oxy hóa thực hiện hiệu quả, việc bổ sung dung dịch kiềm như dung dịch nước của natri hydroxit được ưu tiên để duy trì độ pH của dung dịch phản ứng từ 8 đến 12, tốt hơn là khoảng từ 10 đến 11. Đối với môi trường phản ứng, nước được ưu tiên do dễ xử lý, hiếm khi xảy ra phản ứng phụ, và các lý do tương tự. Thời gian phản ứng trong phản ứng oxy hóa có thể được thiết lập thích hợp theo mức độ tiến triển của quá trình oxy hóa, thường là từ 0,5 giờ đến 6 giờ, và, ví dụ, khoảng từ 0,5 giờ đến 4 giờ.

Phản ứng oxy hóa có thể được thực hiện trong hai giai đoạn. Ví dụ, xenluloza đã được oxy hóa thu được qua quá trình lọc sau khi hoàn thành phản ứng bước thứ nhất có thể được oxy hóa trở lại trong điều kiện phản ứng giống nhau hoặc khác nhau. Bằng quá trình oxy hóa hai giai đoạn, sự ức chế phản ứng bởi sản phẩm phụ muối trong phản

ứng bước thứ nhất được kìm hãm, và phản ứng oxy hóa có thể được thực hiện hiệu quả.

Ví dụ khác về phương pháp carboxyl hóa (oxy hóa) bao gồm phương pháp oxy hóa bằng cách đưa khí chứa ozon tiếp xúc với nguyên liệu thô xenluloza. Thông qua phản ứng oxy hóa, nhóm hydroxyl của vòng glucopyranoza ít nhất ở vị trí 2 và 6 được oxy hóa, và xảy ra phân hủy chuỗi xenluloza. Lượng ozon trong khí chứa ozon tốt hơn là từ 50 g/m^3 đến 250 g/m^3 , tốt hơn nữa là từ 50 g/m^3 đến 220 g/m^3 . Lượng ozon được bổ sung vào nguyên liệu thô xenluloza tốt hơn là từ 0,1 phần theo khối lượng đến 30 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 5 phần theo khối lượng đến 30 phần theo khối lượng, tính theo 100 phần theo khối lượng của hàm lượng chất rắn của nguyên liệu thô xenluloza. Nhiệt độ xử lý ozon tốt hơn là từ 0°C đến 50°C , tốt hơn nữa là từ 20°C đến 50°C . Thời gian xử lý ozon không bị giới hạn cụ thể, bằng khoảng từ 1 phút đến 360 phút, tốt hơn là từ 30 phút đến 360 phút. Với điều kiện xử lý bằng ozon trong các khoảng này, xenluloza có thể được ngăn ngừa khỏi bị oxy hóa quá mức và bị phân hủy, để hiệu suất của xenluloza đã được oxy hóa có thể được cải thiện. Sau khi thực hiện xử lý bằng ozon, xử lý oxy hóa bổ sung có thể được thực hiện bằng cách sử dụng chất oxy hóa. Chất oxy hóa được sử dụng trong xử lý oxy hóa bổ sung không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm các hợp chất gốc clo như clo dioxit và natri clorit, oxy, hydro peroxit, axit persulfuric và axit peraxetic. Xử lý oxy hóa bổ sung có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách hòa tan chất oxy hóa trong nước hoặc dung môi hữu cơ phân cực như rượu để tạo ra dung dịch chất oxy hóa và nhúng nguyên liệu thô xenluloza trong dung dịch này.

Lượng của nhóm carboxyl của xenluloza đã được oxy hóa có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát các điều kiện phản ứng như lượng chất oxy hóa được bổ sung và thời gian phản ứng được mô tả trên đây. Lượng của nhóm carboxyl trong xenluloza đã được oxy hóa và lượng của nhóm carboxyl trong cùng xenluloza đã được oxy hóa thành sợi nano thường giống nhau.

(1-2-2) Quá trình carboxyalkyl hóa

Đối với ví dụ về cải biến anion, có thể bao gồm việc đưa nhóm carboxyalkyl

vào như nhóm carboxymetyl. Trong bản mô tả này, nhóm carboxyalkyl để chỉ -RCOOH (dạng axit) và -RCOOM (dạng muối kim loại), trong đó R là nhóm alkylen như nhóm metylen và nhóm etylen, và M là ion kim loại.

Xenluloza đã được carboxyalkyl hóa có thể thu được bằng phương pháp đã biết, hoặc xenluloza đã được carboxyalkyl hóa sẵn có trên thị trường có thể được sử dụng. Tốt hơn là, mức độ thay thế carboxyalkyl cho mỗi đơn vị glucoza khan của xenluloza thấp hơn 0,40. Hơn nữa, trong trường hợp trong đó nhóm anion là nhóm carboxymetyl, tốt hơn là mức độ thay thế carboxymetyl thấp hơn 0,40. Với mức độ thay thế bằng 0,40 hoặc cao hơn, độ kết tinh của xenluloza giảm. Tốt hơn là, giới hạn dưới của mức độ thay thế carboxyalkyl là 0,01 hoặc cao hơn. Xem xét khả năng vận hành, mức độ thay thế này được đặc biệt ưu tiên là 0,02 hoặc cao hơn và là 0,35 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,10 hoặc cao hơn và 0,35 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,15 hoặc cao hơn và 0,35 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,15 hoặc cao hơn và 0,30 hoặc thấp hơn. Lưu ý rằng đơn vị glucoza khan để chỉ mỗi glucoza khan (gốc glucoza) tạo thành xenluloza, và mức độ thay thế carboxyalkyl để chỉ tỷ lệ giữa nhóm hydroxyl được thế bằng các nhóm carboxyalkyl ete (-ORCOOH hoặc -ORCOOM) và nhóm hydroxyl (-OH) trong gốc glucoza tạo thành xenluloza (số nhóm cacboxyalkyl ete trên mỗi gốc glucoza).

Đối với ví dụ về phương pháp sản xuất xenluloza đã được carboxyalkyl hóa bao gồm phương pháp gồm các bước sau đây. Cải biến này là cải biến bằng phản ứng thay thế. Phần mô tả sẽ được thực hiện bằng cách sử dụng xenluloza đã được carboxymetyl hóa làm ví dụ.

i) Bước trộn nguyên liệu thô ban đầu với dung môi và chất ngâm kiềm để thực hiện quá trình ngâm kiềm ở nhiệt độ phản ứng từ 0°C đến 70°C , tốt hơn là từ 10°C đến 60°C , trong thời gian phản ứng từ 15 phút đến 8 giờ, tốt hơn là từ 30 phút đến 7 giờ.

ii) Bước tiếp theo là bổ sung chất carboxymetyl hóa với lượng từ 0,05 đến 10,0 lần mol cho mỗi gốc glucoza để thực hiện phản ứng ete hóa ở nhiệt độ phản ứng từ 30°C đến 90°C , tốt hơn là từ 40°C đến 80°C , trong thời gian phản ứng từ 30 phút đến 10 giờ, tốt hơn là từ 1 đến 4 giờ.

Nguyên liệu thô xenluloza được mô tả trên đây có thể được sử dụng làm nguyên liệu thô ban đầu. Đối với dung môi, 3 đến 20 lần theo khối lượng của nước hoặc rượu bậc thấp, cụ thể là môi trường đơn lẻ hoặc môi trường hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều thành phần trong số nước, metanol, etanol, rượu n-propyl, rượu isopropylic, n-butanol, isobutanol, butanol bậc ba, v.v, có thể được sử dụng. Trong trường hợp trong đó rượu bậc thấp được trộn, tốt hơn là tỷ lệ trộn từ 60% khối lượng đến 95% khối lượng. Đối với chất ngâm kiềm, tốt hơn là sử dụng 0,5 đến 20 lần số mol hydroxit kim loại kiềm, cụ thể là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, cho mỗi gốc glucoza khan của nguyên liệu thô ban đầu.

Như được mô tả trên đây, mức độ thay thế carboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza của xenluloza là thấp hơn 0,40, tốt hơn là 0,01 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40. Việc đưa nhóm thế carboxymetyl vào xenluloza làm cho các xenluloza đẩy nhau nhiễm điện. Kết quả là, xenluloza có nhóm thế carboxymetyl được đưa vào trong đó có thể được tách sợi nano. Trong trường hợp trong đó nhóm thế carboxymetyl là thấp hơn 0,01 cho mỗi đơn vị glucoza, sự tách sợi nano có thể không được thực hiện đủ trong một số trường hợp. Tốt hơn nữa là, mức độ thay thế carboxymetyl là 0,10 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40, tốt hơn nữa là 0,15 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40, tốt hơn nữa là 0,20 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40. Mức độ thay thế carboxyalkyl của xenluloza đã được carboxyalkyl hóa và mức độ thay thế carboxyalkyl của cùng xenluloza đã được cacboxyalkyl hóa thành sợi nano thường giống nhau.

Mức độ thay thế carboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza có thể được đo bằng phương pháp sau.

Khoảng 2,0 g xenluloza đã được carboxymetyl hóa (khô tuyệt đối) được cân chính xác và được đặt trong bình nón 300 mL có nút. Muối của xenluloza đã được carboxymetyl hóa (CM xenluloza) được chuyển hóa thành CM xenluloza dạng hydro bằng cách bổ sung 100 mL chất lỏng đã được điều chế bằng cách bổ sung 100 mL axit nitric đặc loại đặc biệt vào 900 mL metanol và lắc hỗn hợp này trong 3 giờ. CM xenluloza dạng hydro (khô tuyệt đối) với lượng từ 1,5 g đến 2,0 g được cân chính xác và cho vào bình nón 300 mL có nút. CM xenluloza dạng hydro được thấm ướt bằng

15 mL của 80% khối lượng metanol, và 100 mL NaOH 0,1 N được bổ sung vào đó. Hỗn hợp được lắc ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. NaOH dư được chuẩn độ lại bằng H_2SO_4 0,1 N bằng cách sử dụng phenolphthalein làm chất chỉ thị. Mức độ thay thế carboxymetyl (DS) được tính toán bằng công thức sau:

$$A = [(100 \times F' - (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,1 N})(\text{mL}) \times F) \times 0,1] / (\text{Khối lượng chất khô tuyệt đối của CM xenluloza dạng hydro (g)})$$

$$\text{DS} = 0,162 \times A / (1 - 0,058 \times A)$$

A: Lượng NaOH 1 N (mL) cần thiết để trung hòa 1 g CM xenluloza dạng hydro

F: Hệ số của H_2SO_4 0,1 N

F': Hệ số của NaOH 0,1 N

Mức độ thay thế nhóm carboxyalkyl ngoài mức độ thay thế nhóm carboxymetyl có thể được đo bằng cùng một phương pháp được mô tả trên đây.

(1-2-3) Quá trình este hóa

Đối với ví dụ về cải biến anion, có thể được bao gồm quá trình este hóa. Ví dụ về phương pháp este hóa bao gồm phương pháp trộn bột hoặc dung dịch nước của hợp chất gốc axit phosphoric với nguyên liệu thô xenluloza, phương pháp bổ sung dung dịch nước của hợp chất gốc axit phosphoric vào huyền phù đặc của nguyên liệu thô xenluloza, và các phương pháp tương tự. Ví dụ về hợp chất gốc axit phosphoric bao gồm axit phosphoric, axit polyphosphoric, axit phospho, axit hypophosphorous, axit phosphonic, axit polyphosphonic và este của chúng. Các hợp chất này có thể ở dạng muối. Trong số các chất trên, hợp chất có nhóm phosphat được ưu tiên do chi phí thấp, dễ xử lý, cải thiện hiệu quả tách sợi bằng cách đưa nhóm phosphat vào xenluloza của sợi bột giấy, và các ưu điểm tương tự. Ví dụ về hợp chất có nhóm phosphat bao gồm axit phosphoric, natri dihydro phosphat, dinatri hydro phosphat, trinatri phosphat, natri phosphit, kali phosphit, natri hypophosphit, kali hypophosphit, natri pyrophosphat, natri metaphosphat, kali dihydro phosphat, dikali hydro phosphat, trikali phosphat, kali pyrophosphat, kali metaphosphat, amoni dihydro phosphat, diamoni hydro phosphat, triamoni phosphat,

amoni pyrophosphat, và amoni metaphosphat. Nhóm phosphat có thể được đưa vào xenluloza bằng cách sử dụng một dạng hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều hơn hai dạng của chúng. Trong số đó, axit phosphoric, muối natri của axit phosphoric, muối kali của axit phosphoric, và muối amoni của axit phosphoric được ưu tiên trên quan điểm về hiệu quả đưa nhóm phosphat vào cao, sự dễ dàng tách sợi trong quá trình tách sợi và sự dễ dàng trong ứng dụng công nghiệp. Cụ thể, natri dihydro phosphat và dinatri hydro phosphat được ưu tiên. Hơn nữa, tốt hơn là, hợp chất gốc axit phosphoric được sử dụng làm dung dịch nước, vì phản ứng có thể thực hiện đồng nhất và hiệu quả đưa nhóm phosphat vào đạt được cao. Tốt hơn là, độ pH của dung dịch nước của hợp chất gốc axit phosphoric là 7 hoặc thấp hơn do hiệu quả đưa nhóm phosphat vào cao, và từ quan điểm ức chế sự thủy phân sợi bột giấy, tốt hơn là độ pH từ 3 đến 7.

Đối với ví dụ về phương pháp sản xuất xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric, có thể bao gồm phương pháp sau. Huyền phù chứa nguyên liệu thô xenluloza có hàm lượng chất rắn từ 0,1% khối lượng đến 10% khối lượng, hợp chất gốc axit phosphoric được bổ sung vào kết hợp khuấy, để nhóm phosphat được đưa vào xenluloza. Tính theo 100 phần theo khối lượng của nguyên liệu thô xenluloza, tốt hơn là lượng hợp chất gốc axit phosphoric bổ sung về lượng phospho nguyên tố từ 0,2 phần theo khối lượng đến 500 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 1 phần theo khối lượng đến 400 phần theo khối lượng. Nếu tỷ lệ giữa hợp chất gốc axit phosphoric là bằng hoặc cao hơn so với giới hạn dưới, hiệu suất của xenluloza sợi mịn có thể được cải thiện tiếp. Khi tỷ lệ này cao hơn giới hạn trên, hiệu quả cải thiện hiệu suất đạt đến giới hạn cao nhất, về mặt chi phí không được ưu tiên.

Ngoài hợp chất gốc axit phosphoric, bột hoặc dung dịch nước của các hợp chất khác có thể được trộn. Hợp chất ngoài hợp chất gốc axit phosphoric không bị giới hạn cụ thể, nhưng hợp chất chứa nitơ có tính bazơ được ưu tiên. Thuật ngữ "tính bazơ" được sử dụng ở đây được xác định là dung dịch nước hiển thị màu hồng đến đỏ khi có chất chỉ thị phenolphthalein, hoặc dung dịch nước có độ pH lớn hơn 7. Hợp chất chứa nitơ có tính bazơ được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là thu được hiệu quả theo sáng chế, nhưng hợp chất có nhóm amin được ưu tiên. Ví dụ về hợp chất như

vậy bao gồm ure, metylamin, etylamin, trimetylamin, trietylamin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, pyridin, etylendiamin, và hexametylendiamin. Trong số đó, ure được ưu tiên do chi phí thấp và dễ xử lý. Lượng hợp chất khác được bổ sung, tính theo 100 phần theo khối lượng của hàm lượng chất rắn của nguyên liệu thô xenluloza, tốt hơn là từ 2 phần theo khối lượng đến 1000 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 100 phần theo khối lượng đến 700 phần theo khối lượng. Tốt hơn là, nhiệt độ phản ứng từ 0°C đến 95°C, tốt hơn nữa là từ 30°C đến 90°C. Thời gian phản ứng không bị giới hạn cụ thể, bằng khoảng từ 1 phút đến 600 phút, tốt hơn nữa là từ 30 phút đến 480 phút. Với điều kiện để xảy ra phản ứng este hóa trong các khoảng này, xenluloza ngăn ngừa không bị este hóa quá mức và dễ dàng hòa tan, để hiệu suất của xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric được cải thiện. Từ quan điểm ngăn ngừa sự thủy phân xenluloza, tốt hơn là xử lý bằng nhiệt ở nhiệt độ từ 100°C đến 170°C được thực hiện sau khi khử nước huyền phù xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric thu được. Khi nước vẫn còn trong quá trình xử lý nhiệt, tốt hơn là việc làm nóng được thực hiện ở nhiệt độ 130°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 110°C hoặc thấp hơn. Sau khi loại bỏ nước, tốt hơn là việc xử lý bằng nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ từ 100°C đến 170°C.

Tốt hơn là, sự thay thế nhóm phosphat cho mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric là 0,001 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40. Việc đưa nhóm thế nhóm phosphat vào xenluloza làm cho các xenluloza đẩy nhau nhiễm điện. Kết quả là, xenluloza có nhóm phosphat đưa vào trong đó có thể dễ dàng được tách sợi nano. Nếu mức độ thay thế nhóm phosphat cho mỗi đơn vị glucoza là thấp hơn 0,001, không thể đạt được sự tách sợi nano đủ. Mặt khác, với mức độ thay thế nhóm phosphat cho mỗi đơn vị glucoza lớn hơn 0,40, có thể không thu được sợi nano trong một số trường hợp do trương nở hoặc hòa tan. Để thực hiện hiệu quả sự tách sợi, tốt hơn là nguyên liệu thô xenluloza đã được este hóa bằng axit phosphoric thu được nêu trên được đun sôi và sau đó rửa sạch bằng nước lạnh. Sự cải biến bằng este hóa là cải biến bằng phản ứng thay thế. Mức độ thay thế xenluloza đã được este hóa và mức độ thay thế xenluloza đã được este hóa giống nhau tạo thành sợi nano thường giống nhau.

Sự thay thế nhóm phosphat cho mỗi đơn vị glucoza có thể được đo bằng phương

pháp sau.

Huyền phù đặc xenluloza đã được este hóa bằng axit phosphoric có hàm lượng chất rắn là 0,2% khối lượng được tạo ra. Tiếp theo, 1/10 theo thể tích của nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh (Amberjet 1024; do Organo Corporation sản xuất, có điều kiện) được bổ sung vào huyền phù đặc. Hỗn hợp được lắc trong 1 giờ, và sau đó rót lên lưới có độ mở 90 μm để tách nhựa và huyền phù đặc. Kết quả là, xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric được chuyển hóa thành xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric dạng hydro. Sau đó, trong khi bổ sung dung dịch nước natri hydroxit 0,1 N với lượng là 50 μL mỗi 30 giây vào huyền phù đặc sau khi xử lý với nhựa trao đổi ion, do sự thay đổi giá trị của tính dẫn điện của huyền phù đặc. Trong kết quả đo, lượng kiềm (mmol) cần thiết trong vùng mà độ dẫn điện giảm mạnh được chia cho hàm lượng chất rắn (g) trong huyền phù đặc cần chuẩn độ, để tính toán lượng của nhóm phosphat trên 1 g xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric dạng hydro (mmol/g). Hơn nữa, sự thay thế nhóm phosphat (DS) cho mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric được tính toán bằng công thức sau:

$$\text{DS} = 0,162 \times A / (10,079 \times A)$$

A: Lượng của nhóm phosphat trên 1 g xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric dạng hydro (mmol/g).

(1-3) Xenluloza được cải biến anion

Xenluloza được cải biến anion có thể thu được bằng cách cải biến bằng anion nguyên liệu thô xenluloza như được ví dụ trên đây. Theo cách khác, xenluloza được cải biến anion sẵn có trên thị trường có thể được sử dụng. Đối với dạng xenluloza được cải biến anion, xenluloza có nhóm carboxyl hoặc xenluloza có nhóm carboxyalkyl được ưu tiên. Cụ thể, xenluloza đã được carboxyl hóa thu được bằng cách oxy hóa xenluloza bằng hợp chất N-oxyl và chất oxy hóa được ưu tiên từ quan điểm có các nhóm cacboxylic được đưa vào đồng đều và sự tách sợi đồng nhất dễ dàng để thu được sợi nano xenluloza có độ trong suốt cao

Đối với xenluloza được cải biến anion, xenluloza duy trì ít nhất một phần hình

dạng sợi khi phân tán trong nước hoặc dung môi hữu cơ hòa tan trong nước được sử dụng. Với việc sử dụng xenluloza không có khả năng duy trì hình dạng sợi (tức là sợi bị hòa tan), không thể thu được sợi nano. Duy trì ít nhất một phần hình dạng sợi khi phân tán để chỉ trạng thái phân tán của xenluloza được cải biến anion trong đó nguyên liệu sợi có thể được quan sát bằng kính hiển vi điện tử. Ngoài ra, xenluloza được cải biến anion có đỉnh của tinh thể xenluloza loại I trong phép đo bằng nhiễu xạ tia X có thể quan sát được được ưu tiên.

Đối với mức độ kết tinh xenluloza trong xenluloza được cải biến anion, tốt hơn là mức độ kết tinh của tinh thể loại I là 50% hoặc cao hơn, và tốt hơn nữa là 60% hoặc cao hơn. Bằng cách điều chỉnh độ kết tinh nằm trong khoảng giá trị nêu trên, có thể thu được đủ sợi xenluloza kết tinh không hòa tan ngay cả sau khi tinh chế các sợi bằng cách tách sợi. Độ kết tinh của xenluloza có thể được kiểm soát bởi mức độ kết tinh của nguyên liệu thô xenluloza và độ cải biến bằng anion. Phương pháp đo mức độ kết tinh của xenluloza được cải biến anion là như sau.

Mẫu được đặt trên một ô thủy tinh và đo bằng cách sử dụng thiết bị đo nhiễu xạ tia X (LabX XRD-6000, do Shimadzu Corporation sản xuất). Mức độ kết tinh được tính bằng cách sử dụng phương pháp của Segal, et al. Sử dụng cường độ nhiễu xạ ở $2\theta=10^\circ$ đến 30° làm đường cơ sở, cường độ nhiễu xạ của mặt phẳng 002 ở $2\theta=22,6^\circ$ và cường độ nhiễu xạ của phần vô định hình ở $2\theta=18,5^\circ$, mức độ kết tinh được tính bằng công thức sau đây.

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c : Mức độ kết tinh của xenluloza loại I (%)

I_{002c} : Cường độ nhiễu xạ của mặt phẳng 002 ở $2\theta=22,6^\circ$

I_a : Cường độ nhiễu xạ của phần vô định hình ở $2\theta=18,5^\circ$.

Tỷ lệ của xenluloza tinh thể loại I trong xenluloza được cải biến anion và tỷ lệ của xenluloza tinh thể loại I trong xenluloza giống nhau đã được cải thiện bằng anion được tạo thành sợi nano thường giống nhau

(2) Bước 2

Trong bước 2, sợi nano xenluloza được cải biến anion được sản xuất bằng cách xử lý (tách sợi) xenluloza được cải biến anion bằng thiết bị phun tia tạo bột.

(2-1) Xenluloza được cải biến bằng sự phân tán bằng

Trước khi tách sợi, thể phân tán xenluloza được cải biến anion được cung cấp. Đối với môi trường phân tán, nước, dung môi hữu cơ, hoặc hỗn hợp của chúng có thể được lựa chọn thích hợp. Mặc dù loại dung môi hữu cơ không quan trọng, ví dụ, dung môi phân cực có ái lực cao với nhóm hydroxyl trong xenluloza được ưu tiên, và các ví dụ về chúng có thể bao gồm metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, sec-butanol, tert-butanol, metyl xenlosolve, etyl xenlosolve, etylen glycol glyxerin, etylen glycol dimetyl ete, 1,4-dioxan, tetrahydrofuran, axeton, metyl etyl xeton, N,N-dimetylformamit, N,N-dimetylaxetamit, và dimetyl sulfoxit. Môi trường phân tán nêu trên có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hơn hai môi trường. Ví dụ, môi trường phân tán chứa hai hoặc nhiều hơn hai loại dung môi hữu cơ được trộn, môi trường phân tán chứa nước và dung môi hữu cơ, môi trường phân tán chỉ chứa nước, v.v, có thể được lựa chọn thích hợp. Tốt hơn là, chỉ sử dụng nước làm môi trường phân tán (tức là 100% nước) từ quan điểm của việc dễ xử lý. Trong trường hợp trong đó nước và dung môi hữu cơ được trộn, tỷ lệ trộn không bị giới hạn cụ thể, và có thể được điều chỉnh thích hợp tùy thuộc vào loại dung môi hữu cơ được sử dụng.

Tốt hơn là, hàm lượng chất rắn của xenluloza được cải biến bằng cách phân tán được cấp vào thiết bị phun tia tạo bột là 10,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 7,0% khối lượng hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 5,0% khối lượng từ quan điểm của hiệu quả tạo bong bóng.

Tốt hơn là, độ pH của thể phân tán xenluloza được cải biến anion là pH 6 đến 13, tốt hơn nữa là độ pH 6 đến 12, tốt hơn nữa là độ pH 6 đến 10. Với độ pH bằng 6 hoặc cao hơn, sự tách sợi xenluloza được cải biến anion thực hiện một cách dễ dàng. Ngược lại, độ pH vượt quá 13 không được ưu tiên, vì xảy ra quá trình đốt cháy sợi bột giấy có tính kiềm làm giảm độ trắng.

(2-2) Thiết bị phun tia tạo bọt

Thiết bị phun tia tạo bọt là thiết bị nén chất lỏng phun tia và phun tia chất lỏng về phía chất lỏng phun tia đích từ đầu của vòi phun ở tốc độ cao, sao cho lực cắt cực cao được tạo ra trong vùng lân cận của vòi phun và năng lượng làm xẹp bong bóng của sự tạo bọt được tạo ra bởi sự giãn nở của chất lỏng do giảm áp đột ngột, cục rần trong chất lỏng phun tia và chất lỏng phun tia đích được cắt nhỏ. Vì không tồn tại sự tiếp xúc vật lý của lưỡi dao với sợi, nên việc rút ngắn chiều dài của sợi hiếm khi xảy ra.

Đối với chất lỏng phun tia, môi trường phân tán được sử dụng cho thể phân tán xenluloza được cải biến anion được mô tả trên đây hoặc chính thể phân tán xenluloza được cải biến anion có thể được sử dụng. Đối với chất lỏng phun tia đích, thể phân tán xenluloza được cải biến anion được mô tả trên đây được sử dụng. Bằng cách phun tia chất lỏng về phía xenluloza được cải biến nhờ thể phân tán dưới dạng chất lỏng phun tia đích tia, tạo ra dòng tia. Kết quả là, sự tạo bọt được tạo ra trong chất lỏng phun tia đích, và bằng năng lượng làm xẹp bong bóng của sự tạo bọt, xenluloza được cải biến anion trong chất lỏng phun tia đích có thể được tách sợi. Tốt hơn là, thể phân tán xenluloza được cải biến anion cũng được sử dụng làm chất lỏng phun tia từ quan điểm của sự tách sợi hiệu quả. Trong trường hợp trong đó thể phân tán xenluloza được cải biến anion được sử dụng làm chất lỏng phun tia, ngoài hiệu quả của sự tạo bọt được tạo ra xung quanh dòng tia, lực cắt thủy động lực học có thể thu được tại thời điểm phun tia ở áp suất cao từ vòi phun hoặc lỗ phun, để có thể thực hiện sự tách sợi hiệu quả.

Sự tạo bọt xảy ra khi áp suất cục bộ trở nên thấp hơn áp suất hơi của chất lỏng do sự tăng tốc của chất lỏng. Do đó, vận tốc và áp suất dòng chảy rất quan trọng để kiểm soát việc tạo bọt. Số không có thứ nguyên cơ bản đại diện cho trạng thái tạo bọt, tức là chỉ số tạo bọt σ , được xác định bằng công thức 1 sau đây (chỉnh sửa bởi Yoji Kato, phiên bản mới của Cavitation Basics and Recent Advances, Maki Shoten, 1999).

[Công thức 1]

$$\sigma = \frac{P_{\infty} - P_v}{\frac{1}{2} \rho U_{\infty}^2}$$

(p_{∞} : áp suất của dòng chảy chung, U_{∞} : vận tốc dòng chảy của dòng chảy chung, p_v : áp suất hơi của chất lỏng, ρ : tỷ trọng chất lỏng)

Chỉ số tạo bọt cao chỉ ra rằng trường dòng chảy ở trạng thái ít khả năng xảy ra sự tạo bọt. Trong trường hợp trong đó sự tạo bọt được tạo ra thông qua vòi phun hoặc lỗ phun, như trong trường hợp của dòng tia tạo bọt, chỉ số tạo bọt σ được viết lại bằng công thức 2 sau đây tính theo áp suất ngược dòng p_1 của vòi phun hoặc lỗ phun, áp suất xuôi dòng p_2 của vòi phun hoặc lỗ phun, và áp suất hơi bão hòa p_v của nước mẫu. Trong dòng tia tạo bọt, vì sự khác biệt áp suất giữa p_1 , p_2 và p_v là lớn, tức là $p_1 \gg p_2 \gg p_v$, chỉ số tạo bọt σ cũng có thể xấp xỉ với p_2/p_1 (H. Soyama, J. Soc. Mat. Sci. Japan, 47 (4), 381, 1998).

[Công thức 2]

$$\sigma = \frac{p_1 - p_2}{p_1}$$

Theo sáng chế, điều kiện tạo bọt là chỉ số tạo bọt σ xấp xỉ với p_2/p_1 (tức là áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng) như được mô tả trên đây mong muốn là 0,001 hoặc cao hơn và 0,500 hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,003 hoặc cao hơn và 0,200 hoặc thấp hơn, đặc biệt tốt hơn là 0,010 hoặc cao hơn và 0,100 hoặc thấp hơn. Với chỉ số tạo bọt σ thấp hơn 0,001, hiệu quả tách sợi giảm do chênh lệch áp suất thấp giữa bong bóng của sự tạo bọt bị xẹp và môi trường xung quanh. Với chỉ số tạo bọt σ cao hơn 0,500, sự tạo bọt ít có khả năng xảy ra do chênh lệch áp suất dòng chảy thấp.

Khi phun tia chất lỏng phun tia qua vòi phun hoặc lỗ phun để tạo ra hốc, áp suất của chất lỏng phun tia (áp suất ngược dòng) mong muốn là 0,01 MPa hoặc cao hơn và 30,00 MPa hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,70 MPa hoặc cao hơn và 20,00 MPa hoặc thấp hơn, đặc biệt tốt hơn là 2,00 MPa hoặc cao hơn và 10,00 MPa hoặc thấp hơn. Nếu áp suất ngược dòng thấp hơn 0,01 MPa, chênh lệch áp suất so với áp suất xuôi dòng trở nên nhỏ, để hiệu quả tách sợi là nhỏ. Nếu áp suất ngược dòng lớn hơn 30,00 MPa, mức tiêu thụ năng lượng tăng lên, dẫn đến bất lợi về chi phí. Tốt hơn là, áp suất trong đồ chứa (áp suất xuôi dòng) là 0,05 MPa hoặc cao hơn và 0,50 MPa hoặc thấp hơn ở áp suất tĩnh.

Vận tốc phun tia của chất lỏng phun tia mong muốn là nằm trong khoảng

1 m/giây hoặc cao hơn và 200 m/giây hoặc thấp hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng 20 m/giây hoặc cao hơn và 100 m/giây hoặc thấp hơn. Với vận tốc phun tia thấp hơn 1 m/giây, sự tạo bọt ít có khả năng xảy ra do giảm áp suất thấp, nên hiệu suất kém. Mặt khác, với vận tốc phun tia cao hơn 200 m/giây, đòi hỏi áp suất cao với thiết bị đặc biệt, dẫn đến bất lợi về chi phí.

Thiết bị phun tia tạo bọt có ống dẫn hoặc đồ chứa có kích thước nhất định ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun qua đó chất lỏng được bơm vào, và trong ống dẫn của đồ chứa, sự tạo bọt xảy ra. Tốt hơn là, đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun (đường kính trong không bao gồm độ dày thành ống dẫn hoặc đồ chứa) bằng với độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng phun qua vòi phun hoặc lỗ phun, vì sự tách sợi xenluloza được cải biến anion được thực hiện một cách hiệu quả. Theo đó, trong sáng chế, độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun được điều chỉnh đến độ dài bằng 50% hoặc cao hơn của đường kính trong của ống ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun. Khoảng trên đây tốt hơn nữa là từ 55% hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là từ 60% hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là từ 65% hoặc cao hơn, còn tốt hơn nữa là từ 70% hoặc cao hơn, còn tốt hơn nữa là từ 80% hoặc cao hơn, còn tốt hơn nữa là từ 85% hoặc cao hơn. Hơn nữa, độ rộng tối đa được điều chỉnh đến độ dài bằng 130% hoặc thấp hơn đường kính này. Khoảng trên đây tốt hơn nữa là từ 110% hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là thấp hơn 100%. Như được sử dụng ở đây, vòi phun để chỉ thành phần hình ống mà qua đó chất lỏng được phun vào theo một hướng nhất định, và nói chung là thành phần mà qua đó chất lỏng được phun vào ở tốc độ cao do giảm diện tích tiết diện tròn của ống dẫn (hoặc giảm đường kính trong của ống dẫn). Lỗ phun để chỉ lỗ được tạo ra trên thành để chất lỏng được phun vào. Khi chất lỏng được phun vào từ vòi phun hoặc lỗ phun, cụm bong bóng của sự tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng nổi lên ở dạng hình nón với đầu ra của vòi phun hoặc lỗ phun như một cái đỉnh. Cụm bong bóng của sự tạo bọt này để chỉ dòng tia tạo bọt. Độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt để chỉ độ rộng tối đa trong số các độ rộng (đường kính) vuông góc với hướng phun tia của dòng tia tạo bọt. Độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt thay đổi tùy thuộc vào điều kiện như vòi phun hoặc

lỗ phun được sử dụng, chất lỏng phun tia, chất lỏng phun tia đích, vận tốc phun tia, tỷ lệ áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng, nhiệt độ, v.v. Trong trường hợp trong đó dòng tia tạo bọt có độ rộng lớn tiếp xúc với thành bên trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun trong phép đo độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt, ống dẫn lớn hơn được sử dụng trong cùng một điều kiện phun để dòng tia tạo bọt không tiếp xúc với thành bên trong để xác định độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt. Theo cách khác, nhiều vòi phun hoặc lỗ phun có thể được nối với ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun, sao cho chất lỏng được bơm vào ống dẫn được mô tả trên đây từ mỗi vòi phun hoặc lỗ phun để tạo ra nhiều dòng tia tạo bọt. Trong trường hợp này, độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt là độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt được tạo ra từ mỗi vòi phun hoặc lỗ phun được cho là đại diện cho một dòng tia tạo bọt. Nói cách khác, trong trường hợp trong đó nhiều dòng tia tạo bọt nối lại khi kết thúc, độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt đã được nối lại đáp ứng định nghĩa. Trong trường hợp trong đó ít nhất một số dòng tia tạo bọt không nối lại và độc lập với nhau, độ rộng tối đa thu được bằng cách nối giữa các vị trí ngoài cùng (cách tâm của mặt phẳng vuông góc với hướng phun tia của mỗi dòng tia về phía thành bên trong của ống dẫn) của nhiều dòng tia tạo bọt đã quan sát đáp ứng định nghĩa.

Ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun để chỉ đồ chứa hoặc ống dẫn bất kỳ mà vòi phun hoặc lỗ phun được nối vào, tại đó dòng tia tạo bọt được tạo ra. Hình dạng của ống dẫn có thể là hình dạng bất kỳ trong số hình trụ, hình vuông, hình nón, hình chóp, v.v, và tốt hơn là hình trụ để ngăn chặn việc giữ lại các sợi sau khi tách sợi. Đường kính ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun để chỉ độ rộng của ống dẫn vuông góc với hướng phun tia của dòng tia tạo bọt (đường kính trong của ống dẫn). Trong trường hợp trong đó ống dẫn có dạng hình ống như hình ống vuông ngoài hình trụ, đường kính để chỉ độ rộng nhỏ nhất trong số các độ rộng vuông góc với hướng phun tia của dòng tia tạo bọt. Ngoài ra, trong trường hợp trong đó ống dẫn có hình nón hoặc hình chóp, đường kính để chỉ đường kính trong của ống dẫn của mặt cắt ngang tại đó dòng tia tạo bọt có độ rộng tối đa (trong trường hợp của hình chóp, độ rộng tối thiểu có cùng mặt cắt ngang).

Trong trường hợp trong đó độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun là chiều dài thấp hơn 50%

đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun, ống dẫn (hoặc đồ chứa) ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun quá lớn so với dòng tia tạo bọt. Kết quả là, xenluloza được cải biến anion và sợi nano xenluloza được cải biến anion được giữ lại trong ống dẫn (hoặc đồ chứa), để khó thực hiện sự tách sợi. Mặt khác, trong trường hợp trong đó độ rộng là chiều dài cao hơn 130% đường kính trong, nhiều phần của dòng tia tạo bọt tiếp xúc trực tiếp với ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun, sự ăn mòn ống dẫn có thể xảy ra trong một số trường hợp. Trong trường hợp trong đó độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt là 100% hoặc cao hơn và 130% hoặc thấp hơn đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun, mặc dù một phần (cuối) của dòng tia tạo bọt tiếp xúc với ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun, sự tiếp xúc là một phần, và tác động từ cuối dòng tia tạo bọt (một phần xa vòi phun hoặc lỗ phun) là khá yếu. Tác động đến ống dẫn là nhỏ, và ống dẫn có thể sử dụng được. Trường hợp tại đó độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt thấp hơn 100% đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun được ưu tiên, vì không xảy ra sự ăn mòn ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun.

Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun có thể được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun, hoặc bằng cách thay đổi độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt bằng cách điều chỉnh tỷ lệ áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng được mô tả trên đây, vận tốc phun tia chất lỏng phun tia, v.v.

Mặc dù việc bơm chất lỏng để tạo ra hốc có thể được thực hiện trong đồ chứa mở trong khí quyển như thiết bị nghiền bột, tốt hơn là việc bơm được thực hiện trong đồ chứa áp lực để kiểm soát sự tạo bọt.

Sự tạo bọt chịu tác dụng của lượng khí trong chất lỏng, và trong trường hợp trong đó khí xuất hiện quá mức, các bọt khí va chạm và liên kết với nhau, để lực tác động bị suy yếu do sự xuất hiện của hiệu ứng đệm hấp thụ lực tác động làm xẹp các bong bóng khác. Do lượng khí ở thể lỏng chịu tác dụng của khí hoà tan và áp suất hơi, tốt hơn là điều chỉnh lực tác động của quá trình tạo bọt bằng cách kiểm soát nhiệt độ xử lý trong khoảng nhất định. Nhiệt độ xử lý phụ thuộc vào loại môi trường phân tán, tốt hơn là 0°C hoặc cao hơn và 70°C hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 10°C hoặc cao hơn và

60°C hoặc thấp hơn. Nói chung, người ta coi lực va chạm đạt cực đại tại điểm giữa nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi. Theo đó, trong trường hợp trong đó nước được sử dụng làm môi trường phân tán, khoảng 50°C là phù hợp. Tuy nhiên, ngay cả ở nhiệt độ khác trong khoảng này, có thể thu được hiệu quả tách sợi đủ.

Chất hoạt động bề mặt có thể được bổ sung vào chất lỏng phun tia và/hoặc chất lỏng phun tia đích để làm giảm năng lượng cần thiết để tạo ra hốc. Chất hoạt động bề mặt được sử dụng không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng có thể bao gồm chất hoạt động bề mặt không ion như muối axit béo, alkyl sulfat bậc cao, alkylbenzen sulfonat, rượu bậc cao, alkylphenol, và chất phụ gia oxit alkylen của axit béo, v.v., chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt cation và chất hoạt động bề mặt lưỡng tính. Các chất này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Trong trường hợp trong đó chất hoạt động bề mặt được bổ sung, lượng được bổ sung có thể là lượng cần thiết để làm giảm sức căng bề mặt của chất lỏng phun tia và/hoặc chất lỏng phun tia đích.

Việc xử lý bằng thiết bị phun tia tạo bọt có thể được lặp lại nhiều lần cho đến khi đạt được độ tách sợi mong muốn. Trong trường hợp việc xử lý này được lặp lại nhiều lần, việc lưu thông có thể được thực hiện trong một thiết bị duy nhất nhiều lần nếu cần, hoặc việc xử lý có thể được thực hiện theo luồng song song qua nhiều thiết bị hoặc theo luồng tuần tự qua nhiều thiết bị.

(2-3) Sợi nano xenluloza được cải biến anion

Thông qua sự tách sợi bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bọt được mô tả trên đây, xenluloza được cải biến anion có thể được tách sợi để thu được sợi nano có đường kính sợi trung bình ở mức nano. Đường kính sợi trung bình ở mức nano để chỉ đường kính sợi trung bình thấp hơn 1 μm . Theo sáng chế, tốt hơn là sợi nano xenluloza được cải biến anion có đường kính sợi trung bình là khoảng từ 3 nm đến 500 nm, tốt hơn nữa là khoảng từ 3 nm đến 150 nm, tốt hơn nữa là khoảng từ 3 nm đến 20 nm. Tỷ lệ co là 30 hoặc cao hơn, tốt hơn là 50 hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 100 hoặc cao hơn. Giới hạn trên của tỷ lệ co là khoảng 500 hoặc thấp hơn, mặc dù phạm vi của sáng chế

không giới hạn ở đó.

Đường kính sợi trung bình và chiều dài sợi trung bình của sợi nano xenluloza được cải biến anion có thể được đo như sau. Bằng cách sử dụng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) trong trường hợp trong đó đường kính thấp hơn 20 nm, và bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) trong trường hợp trong đó đường kính là 20 nm hoặc cao hơn, 200 sợi được chọn ngẫu nhiên được phân tích để tính giá trị trung bình. Hơn nữa, tỷ lệ co có thể được tính toán bằng công thức sau.

$$\text{Tỷ lệ co} = \text{Chiều dài sợi trung bình} / \text{Đường kính sợi trung bình}$$

Đối với sợi nano xenluloza được cải biến anion, tốt hơn là chúng có độ trong suốt cao khi tạo thành thể phân tán. Theo phương pháp theo sáng chế, có thể thu được sợi nano xenluloza được cải biến anion có độ trong suốt cao khi tạo thành thể phân tán. Độ trong suốt được đo, ví dụ, bằng phương pháp sau.

Thể phân tán sợi nano xenluloza có độ đặc đã được xác định trước được tạo ra, trong đó độ truyền ánh sáng ở 660 nm (%) được đo là độ trong suốt, bằng cách sử dụng thiết bị quang phổ UV-VIS UV-1800 (do Shimadzu Corporation sản xuất) với ô hình chữ nhật có chiều dài đường quang là 10 mm.

Theo sáng chế, ví dụ, tốt hơn là thể phân tán sợi nano xenluloza được cải biến anion có hàm lượng chất rắn là 1,0% khối lượng trong nước vì môi trường phân tán có độ trong suốt là 70% hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 80% hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 90% hoặc cao hơn. Độ trong suốt cao có nghĩa là số lượng sợi không được tạo sợi là nhỏ và sự tách sợi được thực hiện một cách đồng đều. Giới hạn trên của độ trong suốt là, ví dụ, 99%, mặc dù sáng chế không bị giới hạn cụ thể ở đó.

Độ nhớt của sợi nano xenluloza được cải biến anion không bị giới hạn cụ thể, và các sợi có độ nhớt cao khi tạo thành thể phân tán có thể được tạo ra theo sáng chế. Độ nhớt được đo, ví dụ, bằng phương pháp sau.

Thể phân tán sợi nano xenluloza có độ đặc đã được xác định trước được tạo ra, và phù hợp với phương pháp được mô tả trong JIS-Z-8803, thiết bị đo độ nhớt loại B (do Toki Sangyo Co., Ltd. sản xuất) được sử dụng để đo giá trị ở 25°C, ở tốc độ quay

60 vòng/phút hoặc 6 vòng/phút sau 3 phút.

Ví dụ, đối với thể phân tán sợi nano xenluloza được cải biến anion có hàm lượng chất rắn là 1,0% khối lượng trong nước dưới dạng môi trường phân tán, độ nhớt loại B ở tốc độ 6 vòng/phút được đo bằng phương pháp nêu trên có thể là 5000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 7000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 10000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 15000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 17000 mPa.s hoặc cao hơn, và độ nhớt loại B ở tốc độ 60 vòng/phút có thể là 1000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 2000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 3000 mPa.s hoặc cao hơn, hoặc 4000 mPa.s hoặc cao hơn. Độ nhớt càng cao có nghĩa là sợi ít bị hư hại trong quá trình tách sợi. Do thiết bị phun tia tạo bọt có áp suất xử lý thấp hơn so với thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao, cần xem xét rằng hư hại đối với sợi trong quá trình tách sợi được giảm bớt. Giới hạn trên của độ nhớt không bị giới hạn cụ thể. Mặt khác, có thể mong muốn thể phân tán có độ nhớt thấp tùy thuộc vào ứng dụng trong một số trường hợp. Trong trường hợp đó, thể phân tán sợi nano xenluloza được cải biến anion có độ nhớt thấp hơn có thể được tạo ra bằng cách thay đổi loại nguyên liệu thô xenluloza được sử dụng, tăng số lần xử lý bằng dòng tia tạo bọt, v.v..

Thể phân tán sợi nano xenluloza được cải biến anion thu được có thể được làm khô hoặc trộn với các hợp chất khác tùy thuộc vào ứng dụng. Phương pháp làm khô không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm làm khô phun tia, vắt, làm khô bằng không khí, làm khô bằng không khí nóng và làm khô trong chân không. Ví dụ về thiết bị làm khô bao gồm thiết bị làm khô dạng ống dẫn liên tục, thiết bị làm khô dạng băng tải, thiết bị làm khô đứng, thiết bị làm khô tuabin đứng, thiết bị làm khô đĩa nhiều tầng, thiết bị làm khô thông khí, thiết bị làm khô quay, thiết bị làm khô dạng dòng khí, thiết bị làm khô dạng phun tia, thiết bị làm khô phun tia, thiết bị làm khô dạng xi lanh, thiết bị làm khô dạng thùng phuy, thiết bị làm khô băng tải trực vít, thiết bị làm khô dạng quay với các ống dẫn làm nóng, thiết bị làm khô dạng vận chuyển rung, thiết bị làm khô dạng hộp theo mẻ, thiết bị làm khô thông khí, một thiết bị làm khô dạng hộp chân không, và thiết bị làm khô dạng khuấy. Các thiết bị làm khô này có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hơn hai thiết bị. Thiết bị làm khô dạng trống được ưu tiên, do hiệu suất năng lượng cao với năng lượng nhiệt cung cấp trực tiếp cho vật liệu

được làm khô một cách đồng đều, và thu thập ngay vật liệu đã làm khô mà không cần sử dụng nhiệt không cần thiết.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn dựa vào các ví dụ, mặc dù sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

<Ví dụ 1>

Bột giấy bìa chưa nghiền được tẩy trắng có nguồn gốc từ gỗ mềm (độ trắng: 85%) với lượng 5,00 g (khô tuyệt đối) được bổ sung vào 500 mL dung dịch nước hòa tan 39 mg TEMPO (do Sigma Aldrich sản xuất) (0,05 mmol tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối) và 514 mg natri bromua (1,0 mmol tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối), và được khuấy cho đến khi bột giấy được phân tán đồng đều. Dung dịch nước của natri hypoclorit được bổ sung vào hệ thống phản ứng đến hàm lượng của natri hypoclorit là 5,5 mmol/g, để phản ứng oxy hóa được khơi mào ở nhiệt độ phòng. Để phản ứng với việc giảm độ pH của hệ thống trong quá trình phản ứng, dung dịch nước natri hydroxit 3 M được bổ sung 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 ngừng thay đổi. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc bằng bộ lọc thủy tinh để tách bã, và bột giấy được rửa sạch bằng nước để thu được bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa). Hiệu suất của bột giấy tại thời điểm này là 90%, thời gian cần thiết cho phản ứng oxy hóa là 90 phút, và lượng của nhóm carboxyl là 1,4 mmol/g. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1% khối lượng, và 1 đến 24 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được lặp lại bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột (đường kính trong của ống ngay sau vòi phun: 5,0 cm) ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,40 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Lưu ý rằng số bước chuyển trong xử lý tạo bột được tính toán tính theo công thức sau:

$$(\text{Số bước chuyển}) = (\text{Tốc độ dòng của vòi phun}) \times (\text{Thời gian xử lý}) / (\text{Thể tích mẫu})$$

Dòng tia tạo bột được tạo ra trong quá trình xử lý có hình dạng gần giống hình

nón với đầu ra của vòi phun là đỉnh. Độ rộng tối đa của dòng tia này là khoảng 4,5 cm.

Mức tiêu thụ năng lượng của thiết bị phun tia tạo bột trong quá trình tách sợi xenluloza đã được carboxyl hóa thành sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng) được làm từ sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa thu được phân tán trong nước dưới dạng môi trường phân tán, và độ trong suốt của thể phân tán được thể hiện trong Bảng 1. Phương pháp đo độ nhớt và độ trong suốt là như sau.

<Đo độ nhớt>

Trong cốc thủy tinh, 300 g thể phân tán có nước được tạo ra để đạt được hàm lượng chất rắn của sợi nano xenluloza được cải biến anion là 1,0% khối lượng. Nhiệt độ của thể phân tán có nước được kiểm soát ở 25°C, và, bằng cách sử dụng thiết bị đo độ nhớt loại B (do Toki Sangyo Co., Ltd. sản xuất), độ nhớt được đo ở tốc độ quay 60 vòng/phút hoặc 6 vòng/phút sau 3 phút phù hợp với phương pháp được mô tả trong JIS-Z-8803.

<Đo độ trong suốt>

Sau khi điều chế sợi nano xenluloza được cải biến anion, thể phân tán có nước có hàm lượng chất rắn là 1,0% khối lượng, độ truyền ánh sáng 660 nm (%) được đo dưới dạng độ trong suốt, bằng cách sử dụng thiết bị quang phổ UV-VIS UV-1800 (do Shimadzu Corporation sản xuất) với ô hình chữ nhật có chiều dài quang học là 10 mm.

<Ví dụ 2>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ natri hypoclorit được bổ sung vào 6,0 mmol/g để khơi mào phản ứng oxy hóa. Hiệu suất của bột giấy là 90%, thời gian cần thiết cho phản ứng oxy hóa là 90 phút, và lượng của nhóm carboxyl là 1,6 mmol/g. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Sử dụng thiết bị phun tia tạo bột (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm) có hình dạng lỗ của vòi phun được điều chỉnh, 24 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,45 MPa để thu được thể

phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 70%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 3>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ 500 mL dung dịch nước hòa tan 80 mg TEMPO (do Sigma Aldrich sản xuất) (0,1 mmol tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối) và 800 mg natri bromua (1,47 mmol tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối) được sử dụng và natri hypoclorit được bổ sung vào 8,6 mmol/g để khơi mào phản ứng oxy hóa. Hiệu suất của bột giấy là 86%, thời gian cần thiết cho phản ứng oxy hóa là 90 phút, và hàm lượng của nhóm carboxyl là 1,9 mmol/g. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm), 16 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,45 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 59%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 4>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ 20 mg TEMPO (do Sigma Aldrich sản xuất) (0,025 mmol tính theo 1 g xenluloza khô tuyệt đối) được sử dụng và natri hypoclorit được bổ sung vào 2,2 mmol/g để khơi mào phản ứng oxy hóa. Hiệu suất của bột giấy là 93%, thời gian cần thiết cho phản ứng oxy hóa là 60 phút, và lượng của nhóm carboxyl là 0,7 mmol/g. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến

1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm), 70 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,40 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 61%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 5>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 2. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm), 63 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,40 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 62%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 6>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 2. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,9 cm), 30 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,04 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 51%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt

của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 7>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 2. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,9 cm), 30 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,27 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 50%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 8>

Thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 6, ngoại trừ áp suất ngược dòng được đặt đến 9 MPa và áp suất xuôi dòng đến 0,45 MPa, và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun đến 2,3 cm. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 65%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 9>

Thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ sản xuất 8, ngoại trừ áp suất ngược dòng được đặt đến 9 MPa và áp suất xuôi dòng đến 0,63 MPa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 66%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 10>

Bột giấy đã được oxy hóa (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm), 30 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,54 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 60%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 11>

Thiết bị nhào trộn vít kép có tốc độ quay được điều chỉnh đến 100 vòng/phút, 130 phần theo khối lượng của nước và 20 phần theo khối lượng của natri hydroxit hòa tan trong 100 phần theo khối lượng của nước được bổ sung, và sau đó bột giấy gỗ cứng (LBKP do Nippon Paper Industries Co., Ltd. sản xuất) theo khối lượng khô của 100 phần theo khối lượng khi được làm khô ở 100°C trong 60 phút được bổ sung. Hỗn hợp này được khuấy và trộn ở 30°C trong 90 phút để tạo ra xenluloza đã được ngâm kiềm. Trong khi khuấy tiếp, 230 phần theo khối lượng của isopropanol (IPA) và 60 phần theo khối lượng của natri monocloaxetat được bổ sung, và sau khi khuấy trong 30 phút, nhiệt độ được tăng lên 70°C để thực hiện phản ứng carboxymetyl hóa trong 90 phút. Sau khi hoàn thành phản ứng, trung hòa, loại bỏ chất lỏng, làm khô và tán bột được thực hiện để thu được muối natri của xenluloza đã được carboxymetyl hóa có mức độ thay thế carboxymetyl của 0,31 và mức độ kết tinh xenluloza loại I là 67%. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm), 40 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,40 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxymetyl hóa. Tỷ lệ giữa độ

rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 63%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ 12>

Trong 19,62 g nước, 6,75 g natri dihydro phosphat dihydrat và 4,83 g dinatri hydro phosphat được hòa tan để thu được dung dịch nước của hợp chất gốc axit phosphoric (sau đây gọi tắt là "chất phosphoryl hóa"). Nước được bổ sung vào bột giấy bìa có nguồn gốc từ gỗ mềm chưa tẩy trắng (NUKP, hàm lượng nước: 80%, Độ nghiền theo tiêu chuẩn Canada (Canadian Standard Freeness - CSF) được đo theo theo JIS P8121: 580 ml) để đạt được độ đặc là 4% khối lượng. Sau đó, sử dụng thiết bị lọc đĩa đôi, sự nghiền vụn được thực hiện cho đến khi CSF bất thường (kiểu dẹt vân điểm: 80 lưới, theo JIS P8121 ngoại trừ lượng bột giấy thu gom là 0,3 g) là 200 ml và đạt được chiều dài sợi trung bình là 0,66 mm. Huyền phù xenluloza thu được như vậy được pha loãng thành 0,3%, và tấm bột giấy (độ dày: 200 μ m) có hàm lượng nước là 90% và hàm lượng chất rắn (khối lượng khô tuyệt đối) là 3 g thu được bằng phương pháp làm giấy. Tấm bột giấy này được ngâm trong 31,2 g chất phosphoryl hóa (80 phần theo khối lượng dưới dạng lượng nguyên tố phospho tính theo 100 phần theo khối lượng của bột giấy khô), và được làm nóng trong 1 giờ bằng thiết bị sấy thổi (DKM400, do Yamato Scientific Co., Ltd. sản xuất) ở 105°C. Tấm bột giấy được xử lý nhiệt tiếp ở 150°C trong 1 giờ để đưa nhóm phosphat vào sợi xenluloza. Tiếp theo, 500 ml nước trao đổi ion được bổ sung vào tấm bột giấy chứa sợi xenluloza với nhóm phosphat được đưa vào, và tấm bột giấy được rửa bằng cách khuấy và sau đó khử nước. Tấm đã được khử nước được pha loãng bằng 300 ml nước trao đổi ion, và 5 ml dung dịch nước natri hydroxit 1 N được bổ sung từng chút một kết hợp khuấy để thu được huyền phù xenluloza có độ pH từ 12 đến 13. Sau đó, huyền phù xenluloza được khử nước, và rửa bằng 500 ml nước trao đổi ion được bổ sung. Sự khử nước và rửa được lặp lại tiếp hai lần. Mức mức độ thay thế nhóm phosphat là 0,34. Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột được

trang bị vòi phun giống như trong Ví dụ sản xuất 2 (đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun: 2,3 cm), 30 bước chuyển của quá trình xử lý tạo bột được thực hiện ở áp suất ngược dòng là 9 MPa và áp suất xuôi dòng là 0,40 MPa để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric. Tỷ lệ giữa độ rộng tối đa của dòng tia và đường kính trong của ống dẫn ngay sau vòi phun là 61%. Mức tiêu thụ năng lượng, độ nhớt của thể phân tán (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), và độ trong suốt của thể phân tán, được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ so sánh 1>

Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Hỗn hợp được đưa vào 1 đến 3 bước chuyển của quá trình xử lý bằng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao (20°C, 150 Mpa) để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa.

Mức tiêu thụ điện của thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao trong quá trình tách sợi xenluloza đã được carboxyl hóa thành sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa được thể hiện trong Bảng 1. Hơn nữa, độ nhớt và độ trong suốt của sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa thể phân tán có nước (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ so sánh 2>

Việc xử lý được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ thiết bị phun tia tạo bột có đường kính trong của ống ngay sau vòi phun là 3,0 cm được sử dụng. Mặc dù dòng tia tạo bột có hình dạng gần như hình nón với đầu ra của vòi phun là đỉnh, phần cuối (một phần khác với vòi phun) tiếp xúc với ống. Do dòng tia được bơm trong cùng điều kiện như trong Ví dụ 1, độ rộng tối đa của dòng tia trong Ví dụ so sánh 2 được cho là 4,5 cm như trong Ví dụ 1. Trong Ví dụ so sánh 2, sự ăn mòn xảy ra tại ống có thể do ảnh hưởng của dòng tia tạo bột, để sự tách sợi không thể thực hiện được.

<Ví dụ so sánh 3>

Việc xử lý được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ thiết bị phun tia tạo bột có đường kính trong của ống ngay sau vòi phun là 30 cm được sử dụng. Dòng tia tạo bột được tạo ra trong quá trình xử lý có hình dạng gần như hình nón với đầu ra của vòi phun là đỉnh như trong Ví dụ 1, và độ rộng tối đa của dòng tia là khoảng 4,5 cm.

Theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, mức tiêu thụ năng lượng của thiết bị phun tia tạo bột trong quá trình tách sợi xenluloza đã được carboxyl hóa thành sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa, độ nhớt của sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa thể phân tán có nước (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng) và độ trong suốt của thể phân tán được thể hiện trong Bảng 1.

<Ví dụ so sánh 4>

Nước được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng (xenluloza đã được carboxyl hóa) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 4 để điều chỉnh độ đặc đến 1,0% khối lượng. Hỗn hợp được đưa vào 5 bước chuyển của quá trình xử lý bằng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao (20°C, 150 Mpa) để thu được thể phân tán sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa. Mức tiêu thụ điện của thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao trong quá trình tách sợi xenluloza đã được carboxyl hóa thành sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa được thể hiện trong Bảng 1. Hơn nữa, độ nhớt và độ trong suốt của sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa thể phân tán có nước (hàm lượng chất rắn: 1,0% khối lượng), được đo theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, được thể hiện trong Bảng 1.

[Bảng 1]

	Lượng của nhóm carboxyl	Độ thay thế của nhóm carboxyl	Độ thay thế của nhóm phosphat	Thiết bị tách sợi	Áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng	Độ rộng của dòng tia phun/dường kính ống	Độ sệt trong quá trình tách sợi	Số bước chuyển trong quá trình tách sợi	Mức tiêu thụ điện năng	Độ nhớt ở tốc độ 60 vòng/phút	Độ nhớt ở tốc độ 6 vòng/phút	Độ trong suốt
	Mmol/g	DS	DS			%	% khối lượng	Số lượng	Kwh/kg	Mpa.s	Mpa.s	%
Ví dụ 1	1,4	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,04	90	1,0	8	2,6	3739	17796	37
Ví dụ 2	1,6	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,05	70	1,0	16	5,2	4300	19050	73
Ví dụ 3	1,9	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,05	59	1,0	24	7,8	5220	20300	92
Ví dụ 4	0,7	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,04	61	1,0	24	12,2	1400	11230	86
Ví dụ 5	1,6	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,04	62	2,5	63	12,8	3500	15060	99
Ví dụ 6	1,6	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,004	51	1,0	30	9,0	2080	13060	87
Ví dụ 7	1,6	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,03	50	1,0	30	10,2	2520	15500	89
Ví dụ 8	1,6	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,05	65	1,0	30	10,7	2050	13730	91
Ví dụ 9	1,6	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,07	66	1,0	30	9,3	1900	12200	88
Ví dụ 10	1,4	-	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,06	60	1,0	30	10,9	4800	19200	93
Ví dụ 11	-	0,31	-	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,04	63	1,0	40	13,0	2750	13050	91
Ví dụ 12	-	-	0,34	Thiết bị phun tia tạo bọt	0,04	61	1,0	30	10,4	4050	18040	90
Ví dụ so sánh 1	1,4	-	-		-	-	1,0	1	5,0	2020	9000	35
Ví dụ so sánh 2	1,4	-	-		0,04	150	1,0	2	10,0	3050	16520	69
Ví dụ so sánh 3	1,4	-	-		0,04	15	1,0	3	15,0	1840	14400	90
Ví dụ so sánh 4	0,7	-	-		-	-	1,0	Việc xử lý không thể thực hiện được do sự xuất hiện của sự ăn mòn				88
								8	2,6	2762	10367	19
								15	5,2	3205	13025	30
								24	7,8	3600	16000	34

Từ kết quả được thể hiện trong Bảng 1, có thể thấy được rằng bằng phương pháp sử dụng thiết bị phun tia tạo bột trong sản xuất sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa trong các Ví dụ 1 đến 3, và 5 đến 10, sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa có độ trong suốt cao có thể được tạo ra với mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn so với phương pháp sử dụng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao trong Ví dụ so sánh 1. Ngoài ra, có thể thấy được rằng bằng phương pháp sử dụng thiết bị phun tia tạo bột trong sản xuất sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa trong Ví dụ 4, sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa có độ trong suốt cao có thể được tạo ra với mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn so với phương pháp sử dụng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao trong Ví dụ so sánh 4. Ngoài ra, đối với trong trường hợp của xenluloza đã được carboxymetyl hóa sợi nano của Ví dụ 11 và sợi nano xenluloza được este hóa bằng axit phosphoric của Ví dụ 12, bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bột, sợi nano xenluloza có độ trong suốt cao có thể được tạo ra với mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn.

Trong Ví dụ so sánh 2 với việc sử dụng thiết bị phun tia tạo bột có đường kính trong nhỏ của ống ngay sau vòi phun, sự ăn mòn xảy ra, để xử lý tách sợi không thể được thực hiện. Ngoài ra, trong Ví dụ so sánh 3 với việc sử dụng thiết bị phun tia tạo bột có đường kính trong lớn hơn của ống ngay sau vòi phun so với độ rộng tối đa của dòng tia, (độ rộng tối đa của dòng tia: 15% đường kính trong của ống ngay sau vòi phun), sự tách sợi rất khó để tiếp tục, nên nó khó làm tăng độ trong suốt ngay cả với số bước chuyển tăng trong quá trình xử lý tách sợi. Do sợi nano xenluloza đã được carboxyl hóa là nền dạng gel với độ nhớt cực cao, người ta cho rằng trong Ví dụ so sánh 3 với đường kính ống quá lớn ngay sau vòi phun so với độ rộng của dòng tia tạo bột, tiến trình tách sợi bị trì hoãn do sợi bị giữ lại trong ống.

Ngoài ra, có thể thấy được rằng theo phương pháp trong các Ví dụ 1 và 4, có thể thu được thể phân tán sợi nano có độ nhớt cao và độ trong suốt cao tương đương với độ nhớt cao và độ trong suốt lần lượt trong Ví dụ so sánh 1 và 4 với việc sử dụng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao. Người ta cho rằng trong quá trình xử lý tách sợi bằng thiết bị nghiền đồng nhất áp suất siêu cao trong Ví dụ so sánh 1 và 4, dễ dàng xảy ra việc cắt sợi để rút ngắn chiều dài của sợi, để làm giảm độ nhớt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza được cải biến anion, bao gồm các bước:

bước 1 cung cấp xenluloza được cải biến anion, và

bước 2 tách sợi xenluloza được cải biến anion bằng cách sử dụng thiết bị phun tia tạo bọt để tạo ra sợi nano xenluloza được cải biến anion,

trong đó thiết bị phun tia tạo bọt truyền lực tác động đến xenluloza được cải biến anion khi bong bóng của sự tạo bọt bị xẹp, bong bóng của sự tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun,

áp suất ngược dòng của dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun là 0,01 MPa hoặc cao hơn và 30,00 MPa hoặc thấp hơn,

tỷ lệ của áp suất xuôi dòng/áp suất ngược dòng là từ 0,001 đến 0,500, và

độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun của thiết bị phun tia tạo bọt có chiều dài bằng 50% hoặc cao hơn và 130% hoặc thấp hơn đường kính trong của ống ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó độ rộng tối đa của dòng tia tạo bọt được tạo ra bởi dòng tia của chất lỏng được phun qua vòi phun hoặc lỗ phun của thiết bị phun tia tạo bọt có chiều dài bằng 70% hoặc cao hơn và 130% hoặc thấp hơn đường kính trong của ống ngay sau vòi phun hoặc lỗ phun.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó xenluloza được cải biến anion là xenluloza có các nhóm carboxyl.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó lượng nhóm carboxyl trong xenluloza được cải biến anion là từ 0,4 mmol/g đến 3,0 mmol/g tính theo khối lượng khô tuyệt đối của xenluloza được cải biến anion.

5. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó xenluloza được cải biến anion là xenluloza có các nhóm carboxymetyl.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó mức độ thay thế carboxymetyl của xenluloza được cải biến anion là 0,01 hoặc cao hơn và thấp hơn 0,40.