

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

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

(11) 
1-0021428

(51)⁷ C12P 5/00, 7/64

(13) **B**

(21) 1-2017-04873

(22) 04.12.2017

(45) 26.08.2019 377

(43) 25.01.2018 358

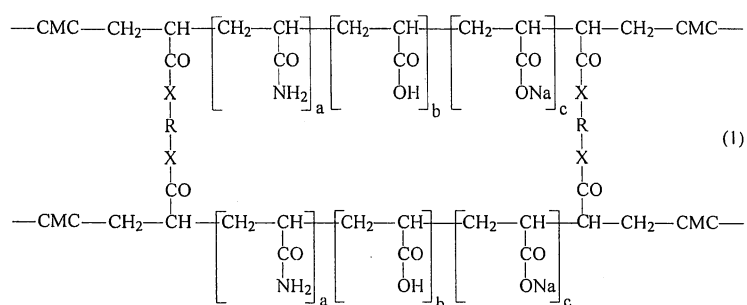
(73) PHAN THI TUYẾT MAI (VN)

Phòng 307, Nhà DDN3, khu tập thể Thông tấn xã, phố Bùi Ngọc Dương, phường
Bach Mai, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) Phan Thi Tuyết Mai (VN), Pham Ngoc Lan (VN), Nguyễn Thi Phương Liên (VN)

(54) HỢP CHẤT COPOLYME CACBOXYL METYL XENLULO-CO-NAACRYLAT-ACRYLIC AXIT-ACRYL AMIT ĐỂ LÀM CHẤT HẤP THỤ NƯỚC VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT HỢP CHẤT NÀY TỪ LÁ DỨA

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất copolyme cacboxyl metylxenlulo-Co-Naacrylat- acrylicaxit-acrylamit để làm chất hấp thu nước có công thức (1):



trong đó:

a, b và c là hệ số mol tương ứng của acrylamit, axit acrylic và natri acrylat với tỷ lệ giữa $a+b/c$ nằm trong khoảng từ 2 đến 15;

X-R-X là gốc của N,N-methylen bisacrylamit;

CMC là cacboxyl metyl xenlulo có nguồn gốc từ lá dừa.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit với cacboxyl metyl xenlulo được chiết từ lá dứa, hợp chất theo sáng chế có khả năng phân hủy sinh học và có khả năng hấp thu tới 600g nước/g copolyme.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực hóa ứng dụng, cụ thể là đề cập đến hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acryl amit để làm chất hấp thụ nước và quy trình sản xuất hợp chất này từ lá dừa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất siêu hấp thụ nước là một hợp chất được ứng dụng rất phổ biến trong nhiều lĩnh vực của đời sống, như dùng làm chất hút ẩm, chất làm khô, ứng dụng sản xuất các mặt hàng vệ sinh, tả lót trẻ em và trong các lĩnh vực y học.

Hợp chất siêu hấp thụ nước rất quan trọng đối với sản xuất nông nghiệp. Nó là một hợp chất copolyme, còn được gọi là hạt nước, có khả năng hút và giữ nước lên tới 1000g/g, sau đó nhả chậm dần để cung cấp độ ẩm cho cây trồng trong thời gian dài không có mưa hoặc thiếu nước tưới. Sau 30-45 ngày hạt sẽ nhả hết nước, hạt giữ ẩm lại trở về kích thước ban đầu, và tiếp tục hút nước khi gặp mưa hoặc được tưới, nhờ vậy nước được sử dụng một cách tiết kiệm, do không bị thất thoát vào đất quá nhiều sau khi mưa (hoặc tưới) và không bị bốc hơi nhiều do hạt polyme giữ nước và nhả ra từ từ. Việc chế tạo ra hợp chất siêu hấp thụ nước là rất cần thiết.

Hiện đã có nhiều loại copolyme được nghiên cứu về khả năng hấp thụ nước, ví dụ, chất siêu hấp thụ nước có thể được chế tạo từ Na acrylate, axit acrylic, acrylamit. LU Shao-Jie, LIU Rui-xian và ZHAO Zhu-xuan (LU Shao-Jie, LIU Rui-xian và ZHAO Zhu-xuan, Synthesis and water absorbency of super-absorbent terpolymer of P[Na(AA-ATBS-AM)], Transactions of Tianjin University, Vol. 7, No. 4 (2001), 273-276) đã chế tạo copolyme siêu hấp thụ nước từ axit acrylic cùng acrylamido tertiary butyl sunfonic axit được trung hòa một phần bằng dung dịch NaOH trộn với acrylamit bằng phương pháp trùng hợp huyền phù ngược, sử dụng sorbitan monostearat là chất tạo huyền phù, amonium persulfat làm chất khơi mào và xyclohexan làm dung môi. Khả năng hút và ngậm nước của loại copolyme này khá cao, đạt từ 600-700 g/g. Tuy nhiên, polyme này không có khả năng phân hủy.

Polyacrylamit không ion (PAAm) hydrogel cũng đã được chế tạo bằng ba phương pháp: trùng hợp ở nhiệt độ phòng, trùng hợp cryo và trùng hợp cryo có biến

đổi. Thu được anionic PAAm hydrogel sau khi thủy phân nonionic hydrogel trong môi trường kiềm. Cho thấy rằng tùy thuộc vào phương pháp chế tạo, các hydrogel có cấu trúc lỗ xốp khác nhau và PAAm hydrogel sau khi thủy phân rất nhạy cảm với pH của môi trường. Nhược điểm cơ bản của hệ chất siêu hấp thụ này là rất khó phân hủy trong môi trường. Để khắc phục hạn chế trên người ta đã ghép các hydrogel này với các cấu tử nguồn gốc tự nhiên dễ phân hủy, ví dụ, tinh bột, chitosan, carageenan. Mohammad Sadeghi và Hossein Hosseinsadeh (Mohammad Sadeghi và Hossein Hosseinsadeh, Synthesis and swelling behavior of Starch-Poly (Sodium Acrylate-co-Acrylamide) Superabsorbent Hydrogel, Turk. J. Chem, 32 (2008), 375-388) cũng đã tổng hợp copolyme tinh bột-Poly(Natri Acrylate-co-Acrylamit) làm chất siêu hấp thụ nước. Sản phẩm có khả năng hút và ngậm nước tương đối cao (khoảng 555g/g).

Junping Zhang, Li Wang và Aiqin Wang (Junping Zhang, Li Wang và Aiqin Wang, Preparation and behavior of Fast swelling Superabsorbent Hydrogel based on Starch-g-Poly (acrylic acid-co-sodium acrylate), *Acromol. Mater. Eng.* 291 (2006), 612-620) đã chế tạo chất siêu hấp thụ nước trên cơ sở tinh bột ngô: Starch-g-Poly(acrylic acid-co-sodium acrylate). Copolyme thu được có khả năng ngậm nước rất nhanh, nhưng mức độ ngậm nước không cao, chỉ đạt khoảng 90g/g. Tuy nhiên, hệ hợp chất này cũng có những yếu điểm. Chúng có thể phân hủy trong môi trường, nhưng giá thành tương đối cao, do công nghệ chế tạo chúng phức tạp. Mặt khác, sử dụng tinh bột phải cạnh tranh với thực phẩm, còn tinh bột sẵn hiện tại phải cạnh tranh với ngành sản xuất xăng sinh học.

Hợp chất polyme chứa dẫn xuất của xenlulo có khả năng phân hủy sinh học. Đã có một số công trình đề cập đến việc sử dụng xenlulo để chế tạo polyme siêu hấp thụ nước. Qian Zhao, Jianzhong Sun, Yuteng Lin, Qiyun Zhou, Study of the properties of hydrolyzed polyacrylamide hydrogels with various pore structures and rapid pH-sensitivities, *Reactive and Functional Polymers* Vol.70, Issue 9, (2010), 602-609) đã chế tạo thành công copolyme siêu hấp thụ nước bằng phản ứng đồng trùng hợp Natri-acrylat vào mạch cacboxyl methyl xenlulo (CMC). Kết quả cho thấy rằng, đây là một phương pháp đơn giản và copolyme thu được phù hợp cho ứng dụng trong y học. Jian Zhang và các cộng sự cũng đã tổng hợp hydrogel siêu hấp thụ nước bằng cách đồng trùng hợp ghép axit acrylic, acrylamit với hemixenlulo (Jian Zhang,¹ Huining Xiao,² Na Li,¹ Qingwei Ping,¹ Yi Zhang, Synthesis and characterization of super-absorbent hydrogels based on hemicellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, (2015), DOI: 10.1002/app.42441). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bề mặt dạng lượn sóng và cấu

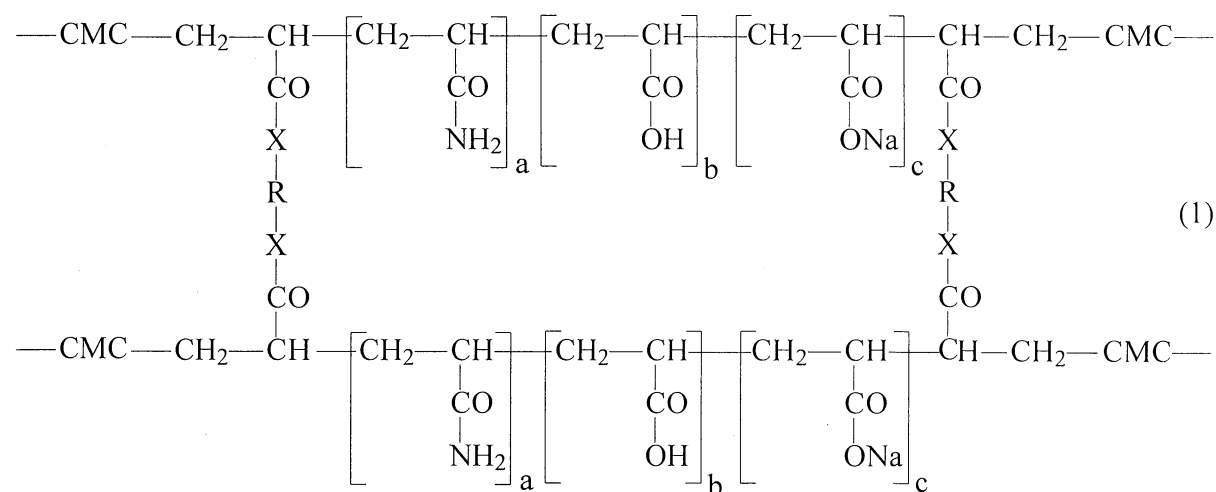
trúc mạng lưới rộng đã cải thiện đáng kể độ hút nước của hydrogel. Pairote Klinpituksa và Patchareeya Kosaiyakanon (Pairote Klinpituksa, Patchareeya Kosaiyakanon, Superabsorbent Polymer Based on Sodium Carboxymethyl Cellulose Grafted Polyacrylic Acid by Inverse Suspension Polymerization, Hindawi International Journal of Polymer Science, (2017), doi.org/10.1155/2017/3476921) cũng đã tổng hợp được copolyme trên cơ sở CMC và axit acrylic đã trung hòa bằng dung dịch NaOH có khả năng hút nước cất đạt 545 g/g và dung dịch NaCl 0,9% đạt 44 g/g.

Tuy nhiên, vẫn cần có cải tiến nhằm tạo ra được loại copolyme có khả năng hấp thụ nước cao, có khả năng phân hủy sinh học và có thể sử dụng để làm chất giữ nước và nhả hấp thụ sử dụng trong nông nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các vấn đề nêu trên, sáng chế đề xuất hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit để làm chất hấp thụ nước và quy trình sản xuất hợp chất này từ lá dừa.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit để làm chất hấp thụ nước, trong đó hợp chất này có công thức chung (1) sau:



trong đó:

a, b và c là hệ số mol tương ứng của acrylamit, axit acrylic và natri acrylat với tỷ lệ giữa a+b/c nằm trong khoảng từ 2 đến 15;

X-R-X là gốc của N,N-methylen bisacrylamit;

CMC là cacboxyl methyl xenlulo có nguồn gốc từ lá dừa.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất theo sáng chế có tỷ lệ hệ số mol tương ứng của acrylamit (a), axit acrylic (b) và natri acrylat (c) với $(a+b)/c$ nằm trong khoảng từ 13 đến 14.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất theo sáng chế có tỷ lệ hệ số mol giữa axit acrylic (b) và acrylamit (a) nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất theo sáng chế có tỷ lệ hệ số mol giữa axit acrylic (b) và acrylamit (a) nằm trong khoảng từ 4 đến 6.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hợp chất cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) Tách xenlulo từ lá dừa bằng cách thu lá dừa, rửa sạch và nghiền đến kích thước khoảng 5mm, sau đó ngâm trong dung dịch NaOH 1M theo tỷ lệ lá dừa/dung dịch NaOH là 1/2,5 trong 2 giờ, phần bã được rửa bằng nước nóng và xử lý tiếp bằng bằng hỗn dịch axit HNO_3 và etanol (tỷ lệ 1:4) theo tỷ lệ khối lượng chất rắn và thể tích dung dịch là 1:2,5 ở 90°C trong 1 giờ, sau khi loại phần dịch, phần bã được rửa sạch và sấy khô ở 60°C rồi nghiền đến kích thước $<0,5\text{mm}$, thu được sản phẩm sợi xenlulo từ lá dừa;

b) Tổng hợp cacboxyl methyl xenlulo bằng cách phân tán sợi xenlulo thu được từ bước a) trong isopropanol theo tỷ lệ 1:20 (khối lượng/thể tích), sau đó bổ sung NaOH tạo ra dung dịch chứa 2% NaOH trong điều kiện khuấy liên tục trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, tiếp đó bổ sung monocloroaxetat (MCA) và khuấy liên tục trong 1,5 giờ rồi để phản ứng xảy ra trong túi nhôm ở nhiệt độ 60°C trong 3,5 giờ, sản phẩm được rửa sạch ba lần bằng metanol và kết tủa lại trong axeton và sấy ở 60°C thu được sản phẩm cacboxyl methyl xenlulo; và

c) Tổng hợp copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit bằng cách hòa tan sản phẩm cacboxyl methyl xenlulo thu được ở bước b) trong nước cất ở nhiệt độ 60°C , sau đó bổ sung hỗn hợp acrylamit và axit acrylic đã trung hòa một phần bằng NaOH tạo thành dung dịch đồng nhất, tiếp đó, bổ sung chất xúc tác amoni persulfat và N,N-methylen bisacrylamit và, khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ phòng tạo thành dung dịch, tiếp đó bổ sung hỗn hợp cyclohexan chứa chất nhũ hóa Sorbitan stearat trong điều kiện khuấy liên tục và sục khí N_2 trong 2 giờ ở 60°C , sau đó khối copolyme được cắt nhỏ và ngâm trong etanol qua đêm và sấy ở

60°C trong 8 giờ, nghiền nhỏ thu được sản phẩm hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit dạng bột.

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, trong đó tỷ lệ mol giữa cacboxyl methyl xenlulo với với axit acrylic và acrylamit sử dụng trong bước c) là từ 5% đến 50% phần khối lượng, tỷ lệ mol giữa axit acrylic với acrylamit là 6, và mức độ trung hòa axit acrylic và acrylamit tạo dung dịch đồng nhất bằng NaOH là từ 60 đến 85%.

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, trong đó tỷ lệ amoni persulfat và N,N-methylen bisacrylamit, độc lập là từ 0,5 đến 2,5% phần khối lượng so với tổng lượng monome axit acrylic và acrylamit được sử dụng trong bước c).

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, trong đó dung môi để tổng hợp copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit là cyclohexan chứa từ 0,5 đến 3% chất nhũ hóa sorbitan stearat.

Hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế có khả năng hấp thụ nước lên tới 600g nước/g copolyme, thích hợp ứng dụng làm chất giữ nước để cung cấp nước cho cây trồng hoặc được ứng dụng trong việc hấp thụ và nhả chậm phân bón, cụ thể là phân ure và NPK, phục vụ cho sản xuất nông nghiệp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại xenlulo tách từ lá dừa.

Hình 2 là phổ hấp thụ hồng ngoại của cacboxyl methyl xenlulo chế tạo từ xenlulo tách từ lá dừa.

Hình 3 là phổ hấp thụ hồng ngoại của copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế.

Hình 4 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân của copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế.

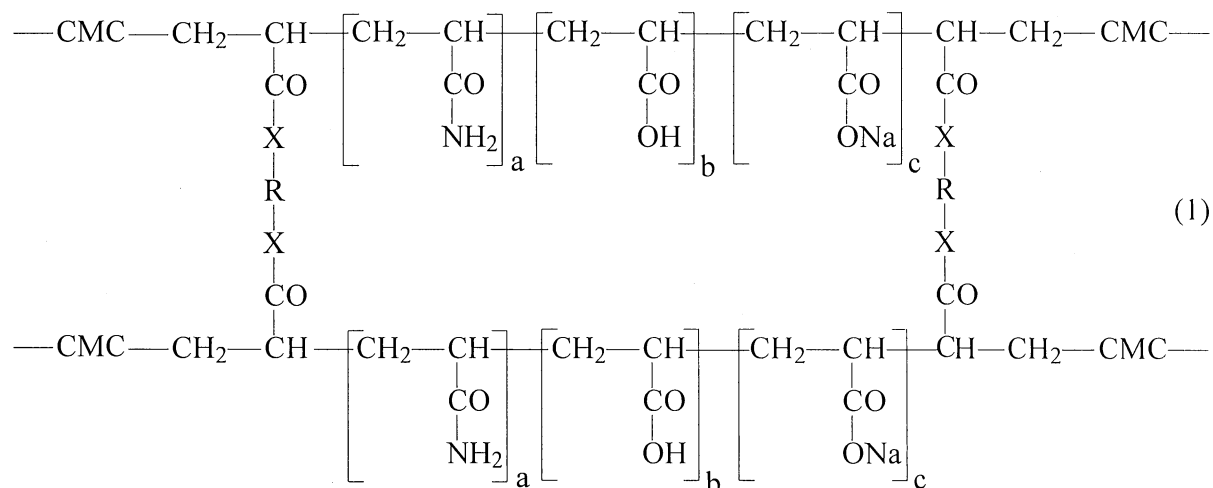
Hình 5 là kết quả phân tích nhiệt TGA trong vùng nhiệt độ từ 25°C đến 600°C của copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế.

Hình 6 là kết quả phân tích nhiệt TGA trong vùng nhiệt độ từ 25°C đến 600°C của copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế mô tả chi tiết các phương án thực hiện cụ thể, tuy nhiên các phương án này chỉ nhằm mục đích nhằm bộc lộ sáng chế chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit để làm chất hấp thụ nước, trong đó hợp chất này có công thức chung (1) sau:



trong đó:

a, b và c là hệ số mol tương ứng của acrylamit, axit acrylic và natri acrylat với tỷ lệ giữa a+b/c nằm trong khoảng từ 2 đến 15;

X-R-X là gốc của N,N-methylen bisacrylamit;

CMC là cacboxyl methyl xenlulo có nguồn gốc từ lá dứa.

Hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit có công thức (1) theo sáng chế có khả năng hấp thụ nước lên tới 600g nước/g copolyme, thích hợp ứng dụng làm chất giữ nước để cung cấp nước cho cây trồng hoặc được ứng dụng trong việc hấp thụ và nhả chậm phân bón, cụ thể là phân ure và NPK, phục vụ cho sản xuất nông nghiệp.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất theo sáng chế có tỷ lệ hệ số mol tương ứng của acrylamit (a), axit acrylic (b) và natri acrylat (c) với (a+b)/c nằm trong khoảng từ 13 đến 14.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất theo sáng chế có tỷ lệ hệ số mol giữa axit acrylic (b) và acrylamit (a) nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất theo sáng chế có tỷ lệ hệ số mol giữa axit acrylic (b) và acrylamit (a) nằm trong khoảng từ 4 đến 6.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hợp chất copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế, trong đó quy trình này bao gồm các bước a) tách xenluloza từ lá dừa; b) tổng hợp cacboxyl methyl xenlulo; và c) tổng hợp copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit.

Trong bước tách xenlulo từ lá dừa, lá dừa được thu hái, rửa sạch và nghiền đến kích thước khoảng 5mm. Tiếp đó, ngâm bột lá trong dung dịch NaOH 1M theo tỷ lệ lá dừa/dung dịch NaOH là 1/2,5 trong 2 giờ. Sau khi ngâm, loại bỏ dung môi, phần bã được rửa bằng nước nóng và xử lý tiếp bằng hỗn dịch axit HNO_3 và etanol (tỷ lệ 1:4) theo tỷ lệ khối lượng chất rắn và thể tích dung dịch là 1:2,5 ở 90°C trong 1 giờ. Sau khi ngâm, loại bỏ phần dịch, phần bã được rửa sạch và sấy khô ở 60°C rồi nghiền đến kích thước $<0,5\text{mm}$, thu được sản phẩm sợi xenlulo từ lá dừa.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng, xenlulo thu được từ lá dừa nêu trên có đặc tính vượt trội khi tạo thành copolyme trong việc khóa các phân tử nước, thích hợp để tạo copolyme hấp thụ nước.

Trong bước tổng hợp cacboxyl methyl xenlulo, phần sợi xenlulo thu được từ lá dừa ở trên được phân tán trong isopropanol theo tỷ lệ 1:20 (khối lượng/thể tích). Tiếp đó bổ sung NaOH để tạo ra dung dịch chứa 2% NaOH. Trong quá trình này, hỗn dịch được khuấy liên tục trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiếp đó, bổ sung monocloroaxetat (MCA) và khuấy liên tục trong 1,5 giờ. Tiếp đó để phản ứng xảy ra trong túi nhôm ở nhiệt độ 60°C trong 3,5 giờ. Sản phẩm được rửa sạch ba lần bằng metanol và kết tủa lại trong axeton và sấy ở 60°C thu được sản phẩm cacboxyl methyl xenlulo.

Trong bước tổng hợp copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit, sản phẩm cacboxyl methyl xenlulo thu được ở trên được hòa tan trong nước cất ở nhiệt độ 60°C . Tiếp đó bổ sung hỗn hợp acrylamit và axit acrylic đã trung hòa một phần bằng NaOH tạo thành dung dịch đồng nhất.

Theo một phương án ưu tiên, tỷ lệ mol giữa cacboxyl methyl xenlulo với axit acrylic và acrylamit sử dụng trong quá trình này là từ 5% đến 50% phần khối lượng. Theo các phương án ưu tiên, tỷ lệ này là 1, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 hoặc 50% phần khối lượng. Tỷ lệ mol giữa axit acrylic với acrylamit là 6. Mức độ trung hòa axit acrylic và acrylamit tạo dung dịch đồng nhất bằng NaOH là từ 40 đến 85%, tốt hơn là

từ 60 đến 80%, tốt nhất là 65%. Khi đó, sẽ tạo ra được copolyme có khả năng hấp thụ nước lớn nhất.

Sau khi thu được dung dịch đồng nhất, tiếp tục bổ sung chất xúc tác amoni persulfat và N,N-methylen bisacrylamit và khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ phòng tạo thành dung dịch đồng nhất. Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, trong đó tỷ lệ amoni persulfat và N,N-methylen bisacrylamit, độc lập là từ 0,5 đến 2,5% phần khối lượng so với tổng lượng monome axit acrylic và acrylamit. Nghĩa là lượng amoni persulfat và lượng N,N-methylen bisacrylamit tính theo tổng lượng monome axit acrylic và acrylamit là từ 0,5 đến 2,5%, tương ứng. Theo một phương án ưu tiên, lượng amoni persulfat và lượng N,N-methylen bisacrylamit tính theo tổng lượng monome axit acrylic và acrylamit là từ 1,0 đến 1,5%, tương ứng.

Sau khi thu được dung dịch đồng nhất, bổ sung dung môi cyclohexan chứa chất nhũ hóa sorbitan stearat trong điều kiện khuấy liên tục và sục khí N_2 trong 2 giờ ở $60^\circ C$. Theo một phương án ưu tiên, dung môi để tổng hợp copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit là cyclohexan chứa 0,5 đến 3% chất nhũ hóa sorbitan stearat để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Theo một phương án ưu tiên, tỷ lệ khối lượng của dung môi cyclohexan và nước thay đổi từ 1 đến 5, tốt nhất là từ 3 đến 4. Theo một phương án ưu tiên, tỷ lệ khối lượng của chất tạo huyền phù sorbitan stearat và cyclohexan thay đổi từ 0,5% đến 3% phần khối lượng, tốt nhất là từ 1 đến 2% phần khối lượng. Sau khi phản ứng xảy ra, khối copolyme được cắt nhỏ và ngâm trong etanol qua đêm và sấy ở $60^\circ C$ trong 8 giờ, nghiền nhỏ thu được sản phẩm hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit dạng bột.

Hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit có công thức (1) theo sáng chế có khả năng hấp thụ nước lên tới 600g nước/g copolyme, thích hợp ứng dụng làm chất giữ nước để cung cấp nước cho cây trồng hoặc được ứng dụng trong việc hấp thụ và nhả chậm phân bón, cụ thể là phân ure và NPK, phục vụ cho sản xuất nông nghiệp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Tổng hợp copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit

Để tổng hợp copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit, tiến hành thu hái lá dừa, phơi khô, nghiền nhỏ đến kích thước khoảng 5mm. Sau đó cân 200 g lá đã nghiền và ngâm trong 500 ml dung dịch NaOH 1M ở $90^\circ C$

trong 2 giờ. Sau đó lọc phần dịch bằng giấy lọc, thu phần bã, sau khi rửa 3 lần bằng nước nóng, phần bã này được hòa vào 500 ml hỗn dịch axit HNO_3 0,5M và etanol (tỷ lệ 1:4) và giữ ở 90°C trong 1 giờ. Phần dịch được loại bỏ bằng giấy lọc và rửa phần bã 3 lần bằng nước nóng rồi sấy ở 60°C đến khối lượng không đổi. Sau khi nghiền đến kích thước khoảng 5mm, thu được 12,5g sợi xenlulo.

Tiếp đó, phân tán 12,5g sợi xenlulo thu được ở trên trong 250 ml isopropanol, sau đó bổ sung 27,5 ml NaOH 20% và khuấy liên tục trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiếp đó bổ sung 1g monocloaxetic (MCA) vào hỗn hợp trên và khuấy liên tục trong 1,5 giờ và rót vào túi nhôm và đặt trong tủ sấy ở 60°C trong 3,5 giờ. Sản phẩm được rửa sạch 3 lần bằng metanol, kết tủa lại trong axeton và sấy ở 60°C đến khối lượng không đổi, thu được 15,62 g sản phẩm cacboxyl metyl xenlulo.

Lấy 2 g cacboxyl metyl xenlulo hòa tan trong nước cất ở nhiệt độ 60°C trước khi trộn với hỗn hợp 3 g acrylamit và 18 g axit acrylic đã trung hòa bằng 32,5 ml NaOH 5M. Sau đó, bổ sung 0,21 g chất xúc tác amoni persulfat và 0,21 g N,N-metylen bisacrylamit đã hòa tan trong nước cất. Phần dịch này được khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ phòng tạo thành dung dịch chất phản ứng. Tiếp theo, nhỏ giọt dung dịch chất phản ứng vào trong môi trường phản ứng là hỗn hợp 125 ml xyclohexan chứa 2g chất nhũ hóa sorbitan monostearat (Span-60). Phản ứng được thực hiện trong môi trường trơ sục khí N_2 trong 2 giờ ở 60°C , khuấy liên tục. Kết thúc phản ứng, khối copolyme được cắt nhỏ và ngâm trong etanol qua đêm, sau đó sấy ở 60°C trong 8 giờ, nghiền nhỏ thu được 26,52 g sản phẩm copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit dạng bột mịn.

Ví dụ 2: Xác định cấu trúc của xenlulo và cacboxyl metyl xenlulo từ lá dừa

Để xác minh cấu trúc của xenlulo và cacboxyl metyl xenlulo thu được trong quá trình tổng hợp copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit ở Ví dụ 2, tiến hành kiểm tra bằng phổ hồng ngoại. Kết quả được thể hiện trên Hình 1 và Hình 2.

Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại của xenlulo tách từ lá dừa. Theo đó thấy rằng, xuất hiện đỉnh các pic tại 3439 cm^{-1} và 1639 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo của nhóm $-\text{OH}$ tự do và nhóm $-\text{OH}$ hấp thụ. Đỉnh pic tại 2895 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết $-\text{C}-\text{H}$ (CH_2). Các đỉnh pic tại 1162 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} đặc trưng cho vòng pyran của xenlulo. Các đỉnh pic tại 1427 cm^{-1} và 1373 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng trong và ngoài mặt phẳng của nhóm $-\text{O}-\text{CH}$. Như vậy phổ FTIR đã chứng tỏ sản phẩm xenlulo thu được đã sạch hết các tạp chất.

Hình 2 là phổ hấp thụ hồng ngoại của cacboxyl methyl xenlulo từ lá dừa. Theo đó, thấy rằng, xuất hiện đỉnh các pic tại 3502 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo của nhóm -OH tự do và nhóm -OH hấp thụ. Đỉnh pic tại 2927 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết -C-H (CH_2). Các đỉnh pic tại 1168 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} đặc trưng cho vòng pyran của xenlulo. Các đỉnh pic tại 1429 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng trong và ngoài mặt phẳng của nhóm -O-CH. Nhóm cacboxyl đã được ghép lên các mạch xenlulo được khẳng định bằng sự xuất hiện đỉnh pic tại 1678 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O. Các đỉnh pic tại 1597 cm^{-1} và 1506 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $\text{Na}^+\text{-O-C=O}$. Như vậy phổ FTIR đã minh chứng cấu trúc của sản phẩm xenlulo cacboxyl methyl (CMC).

Kết quả tổng hợp phổ hấp thụ hồng ngoại được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1: Kết quả đo đỉnh hấp thụ hồng ngoại của các nhóm liên kết trong phân tử xenlulo và xenlulo cacboxyl methyl tách từ lá dừa

Nhóm	Số sóng (cm^{-1})	
	Xenlulo	CMC
-OH	3439, 1639	3502
C-H (của $-\text{CH}_3$ và $-\text{CH}_2-$)	2895	2979
Cấu trúc Pyran		
-C=O	1162, 1113, 1062	1168, 1116, 1068
$\text{Na}^+\text{-O-C=O}$	-	1678
-O-CH		1597, 1506
	1375, 1427	1400, 1429

Ví dụ 3. Xác định khả năng hấp thụ nước của copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit

Để xác định khả năng hấp thụ nước của copolyme cacboxyl methyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế. Mẫu copolyme thu được từ Ví dụ 1 được thử nghiệm, tiến hành thử nghiệm với các mẫu khác nhau bao gồm nước cất (TN1), nước máy (TN2) và nước muối sinh lý (TN3).

Thử nghiệm được tiến hành với mẫu copolyme được sản xuất theo như quy trình nêu trong Ví dụ 1 với các tỷ lệ cacboxyl methyl xenlulo (CMC) thay đổi từ 5% đến 50% theo khối lượng. Mỗi nhóm thử nghiệm được tiến hành với 1g copolyme mẫu. Lượng copolyme này được cho vào cốc thủy tinh 1000 ml, bổ sung 800 ml mẫu nước

theo TN1, TN2 và TN3 vào ngâm trong 24h, sau đó lọc bỏ nước dư, cân khối lượng copolyme đã ngâm nước. Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Khả năng hấp thụ nước của copolyme với các mẫu khác nhau

stt	Nhóm	Khả năng hấp thụ (g) (CMC 5%)	Khả năng hấp thụ (g) (CMC 50%)
1	TN1	600	200
2	TN2	300	120
3	TN3	50	25

Theo đó thấy rằng các mẫu có hàm lượng cacboxyl metyl xenlulo thay đổi từ 5% đến 50% phần khối lượng cho thấy nhóm TN1 cho kết quả độ hấp thụ nước rất trong khoảng 600 g/g đến 200 g/g, nhóm TN2 cho kết quả độ hấp thụ nước máy trong khoảng 300 g/g đến 120 g/g và trong dung dịch nước muối ăn nồng độ 0,9% cho kết quả độ hấp thụ nước trong khoảng 50 g/g đến 25 g/g.

Ví dụ 4. Thử nghiệm khả năng nhả hấp thụ nước của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit

Để xác định khả năng nhả nước của copolyme theo sáng chế, trước tiên cho mẫu copolyme ngâm nước tối đa ở nhiệt độ phòng, độ ẩm 65% (3 ngày đêm) như trong Ví dụ 3. Sau đó tách hết nước bằng cách sử dụng phễu xóp (lỗ rây 100 mesh). Cho mẫu vào một đĩa petry, cân mẫu và phơi trong không khí, nhiệt độ 25°C, độ ẩm 65%. Hàng ngày cân mẫu một lần và tính phần trăm lượng nước bị tổn hao đến khi khối lượng không thay đổi. Kết quả cho thấy kết, thời gian nhả chậm của nước cất là 15-16 ngày đêm, nước máy là 14-15 ngày đêm và dung dịch nước NaCl 0,9% là 9-10 ngày đêm.

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

Ví dụ 5: Xác định cấu trúc của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit

Để xác minh cấu trúc của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit ở ví dụ 1, tiến hành kiểm tra bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton. Kết quả được thể hiện trên Hình 3 và Hình 4.

Từ hình 3 có thể thấy, phổ hồng ngoại FTIR của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit xuất hiện các đỉnh pic tại 3620 cm^{-1} và

3647 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H; các đỉnh pic tại 2922 cm^{-1} và 2856 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-H (của -CH và -CH₂). Sự xuất hiện các đỉnh pic tại 1739 cm^{-1} và 1693 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=O của axit và amit. Đặc biệt, các đỉnh pic tại 1577 cm^{-1} và 1456 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của muối Natri cacboxylat. Các đỉnh pic tại 1400 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} và 1165 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-N, C-H, C-C. Sự xuất hiện các đỉnh pic tại 1018 cm^{-1} và 852 cm^{-1} đặc trưng cho cầu liên kết C-O-C giữa các vòng đường và C-H β -glycosit của CMC. Như vậy, phổ FTIR đã đặc trưng cấu trúc của sản phẩm BioSAP copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit chứa 10% CMC.

Từ hình 4 có thể thấy, phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H -NMR của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit xuất hiện các đỉnh pic trong khoảng 0,83-0,86 ppm và đỉnh pic tại 1,39 ppm đặc trưng cho proton của axit acrylic. Các đỉnh pic trong vùng 2,08 đến 2,23 ppm đặc trưng cho proton của acrylamit. Các đỉnh pic trong vùng 2,08 đến 2,23 ppm đặc trưng cho proton của acrylamit. Các đỉnh pic trong vùng 3,0 đến 3,46 ppm đặc trưng cho proton của CMC. Như vậy, cùng với phổ FTIR, kết quả phổ H-NMR đã khẳng định cấu trúc của sản phẩm BioSAP copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit chứa 10% CMC.

Ví dụ 6: Xác định độ bền nhiệt của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit

Để xác minh độ bền nhiệt của copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit ở ví dụ 1, tiến hành kiểm tra giản đồ phân tích nhiệt TGA trong vùng nhiệt độ từ 25°C đến 600°C, kí hiệu mẫu Bio-SAP. Đồng thời đã tiến hành phân tích mẫu copolyme không chứa cacboxyl metyl xenlulo kí hiệu là SAP. Kết quả được thể hiện trên Hình 5 và Hình 6.

Từ hình 5 và hình 6 có thể thấy, copolyme có chứa CMC, quá trình phân hủy nhiệt diễn ra phức tạp hơn mẫu không chứa CMC, có thể do sự hình thành liên kết hóa học giữa CMC và các monomer acrylic axit, acrylamit và acrylat. Tuy nhiên, độ mất khối lượng sau quá trình phân hủy nhiệt từ 25°C đến 600°C của mẫu copolyme có chứa CMC cao hơn đáng kể so với mẫu không chứa CMC, kết quả giảm 59,3% và 48,1% khối lượng tương ứng với mẫu có và không có CMC. Như vậy, việc đưa CMC vào trong copolyme đã tăng khả năng phân hủy nhiệt cho vật liệu, góp phần làm tăng khả năng phân hủy sinh học.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo sáng chế được sản xuất từ xenlulo từ lá dứa cho phép hấp thụ nước vượt trội và có khả năng phân hủy sinh học. Điều này cho phép giải quyết được vấn đề xử lý phế phẩm của các nông trường trồng dứa và cho phép tạo ra được loại copolyme có khả năng hấp thụ nước vượt trội (lên tới 600 lần khối lượng). Hợp chất này là hữu ích để sử dụng trong nông nghiệp nhằm cung cấp nước cho cây trồng, đặc biệt ở những nơi hạn hán, giảm được lượng nước tưới.

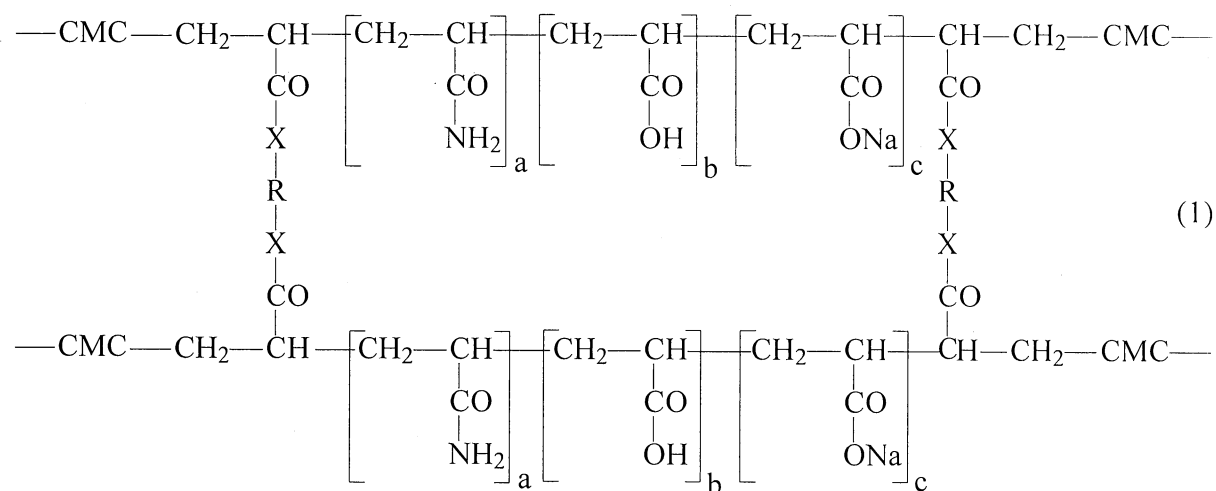
Bằng cách điều chỉnh tỷ lệ monome ban đầu cũng như mức trung hòa axit acrylic và acrylamit bằng natri hydroxit thích hợp, copolyme theo sáng chế có khả năng hấp thụ nước một cách đáng kể. Cụ thể, nó có thể hấp thụ nước cất 600 g/g, nước máy 400 g/g và dung dịch nước muối ăn 50 g/g.

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

Copolyme theo sáng chế có thể hấp thụ nước cũng như hấp thụ và nhả chậm phân bón, cụ thể là phân ure và NPK, phục vụ cho sản xuất nông nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit để làm chất hấp thụ nước, trong đó hợp chất này có công thức chung (1) sau:



trong đó:

a, b và c là hệ số mol tương ứng của acrylamit, axit acrylic và natri acrylat với tỷ lệ giữa $(a+b)/c$ nằm trong khoảng từ 2 đến 15;

X-R-X là gốc của N,N-methylen bisacrylamit;

CMC là cacboxyl metyl xenlulo có nguồn gốc từ lá dừa.

2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó tỷ lệ hệ số mol tương ứng của acrylamit (a), axit acrylic (b) và natri acrylat (c) với $a+b/c$ nằm trong khoảng từ 13 đến 14.

3. Hợp chất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ lệ hệ số mol giữa axit acrylic (b) và acrylamit (a) nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

4. Hợp chất theo điểm 3, trong đó tỷ lệ hệ số mol giữa axit acrylic (b) và acrylamit (a) nằm trong khoảng từ 4 đến 6.

5. Quy trình sản xuất hợp chất copolymecacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) Tách xenlulo từ lá dừa bằng cách thu lá dừa, rửa sạch và nghiền đến kích thước khoảng 5mm, sau đó ngâm trong dung dịch NaOH 1M theo tỷ lệ lá dừa/dung dịch NaOH là 1/2,5 trong 2 giờ, phần bã được rửa bằng nước nóng và xử lý tiếp bằng bằng hỗn dịch axit HNO₃ và etanol (tỷ lệ 1:4) theo tỷ lệ khối lượng chất rắn và thể tích

dung dịch là 1:2,5 ở 90°C trong 1 giờ, sau khi loại phần dịch, phần bã được rửa sạch và sấy khô ở 60°C rồi nghiền đến kích thước <0,5mm, thu được sản phẩm sợi xenlulo từ lá dứa;

b) Tổng hợp cacboxyl metyl xenlulo bằng cách phân tán sợi xenlulo thu được từ bước a) trong isopropanol theo tỷ lệ 1:20 (khối lượng/thể tích), sau đó bổ sung NaOH tạo ra dung dịch chứa 2% NaOH trong điều kiện khuấy liên tục trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, tiếp đó bổ sung monocloroaxetat (MCA) và khuấy liên tục trong 1,5 giờ rồi để phản ứng xảy ra trong túi nhôm ở nhiệt độ 60°C trong 3,5 giờ, sản phẩm được rửa sạch ba lần bằng metanol và kết tủa lại trong axeton và sấy ở 60°C thu được sản phẩm cacboxyl metyl xenlulo;

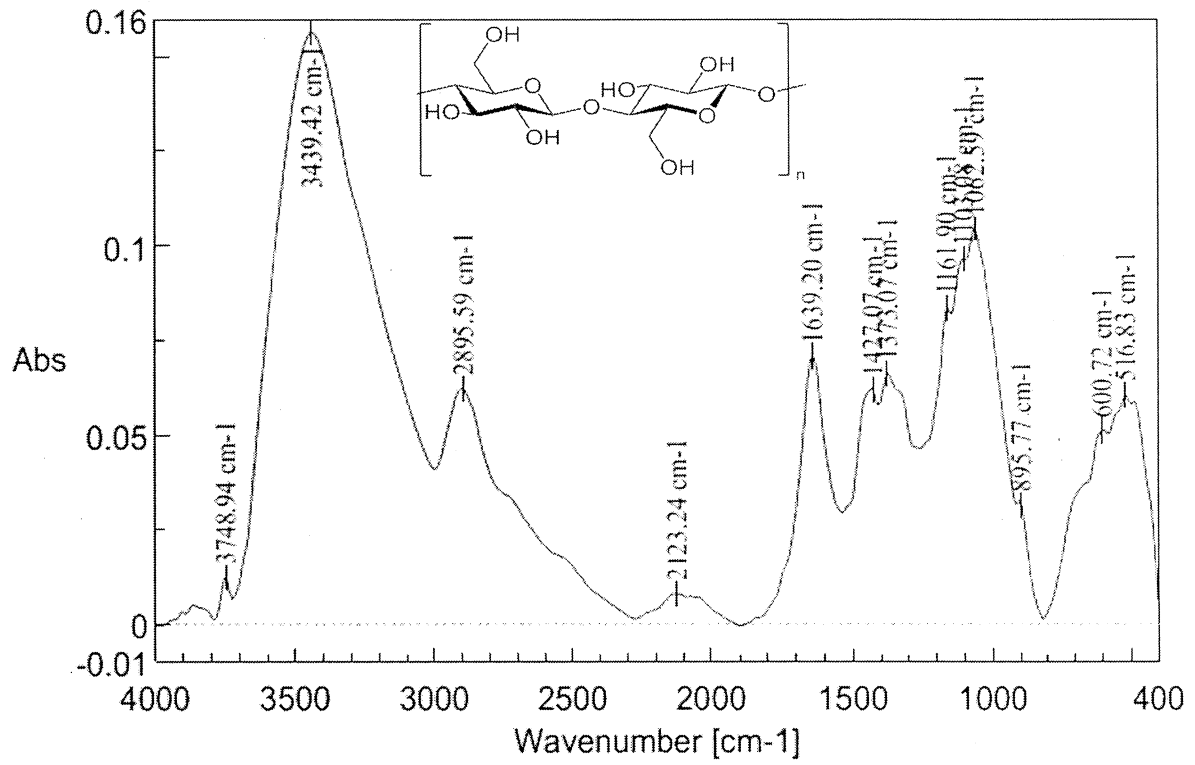
c) Tổng hợp copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit bằng cách hòa tan sản phẩm cacboxyl metyl xenlulo thu được ở bước b) trong nước cất ở nhiệt độ 60°C, sau đó bổ sung hỗn hợp acrylamit và axit acrylic đã trung hòa một phần bằng NaOH tạo thành dung dịch đồng nhất, tiếp đó, bổ sung chất xúc tác amoni persulfat và N,N-methylen bisacrylamit và, khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ phòng tạo thành dung dịch, tiếp đó bổ sung hỗn hợp cyclohexan chứa chất nhũ hóa sorbitan stearat trong điều kiện khuấy liên tục và sục khí N₂ trong 2 giờ ở 60°C, sau đó khối copolyme được cắt nhỏ và ngâm trong etanol qua đêm và sấy ở 60°C trong 8 giờ, nghiền nhỏ thu được sản phẩm hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit dạng bột.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó tỷ lệ mol giữa cacboxyl metyl xenlulo với với axit acrylic và acrylamit sử dụng trong bước c) là từ 5% đến 50% phần khối lượng, tỷ lệ mol giữa axit acrylic với acrylami là 6, và mức độ trung hòa axit acrylic và acrylamit tạo dung dịch đồng nhất bằng NaOH là từ 60 đến 85%.

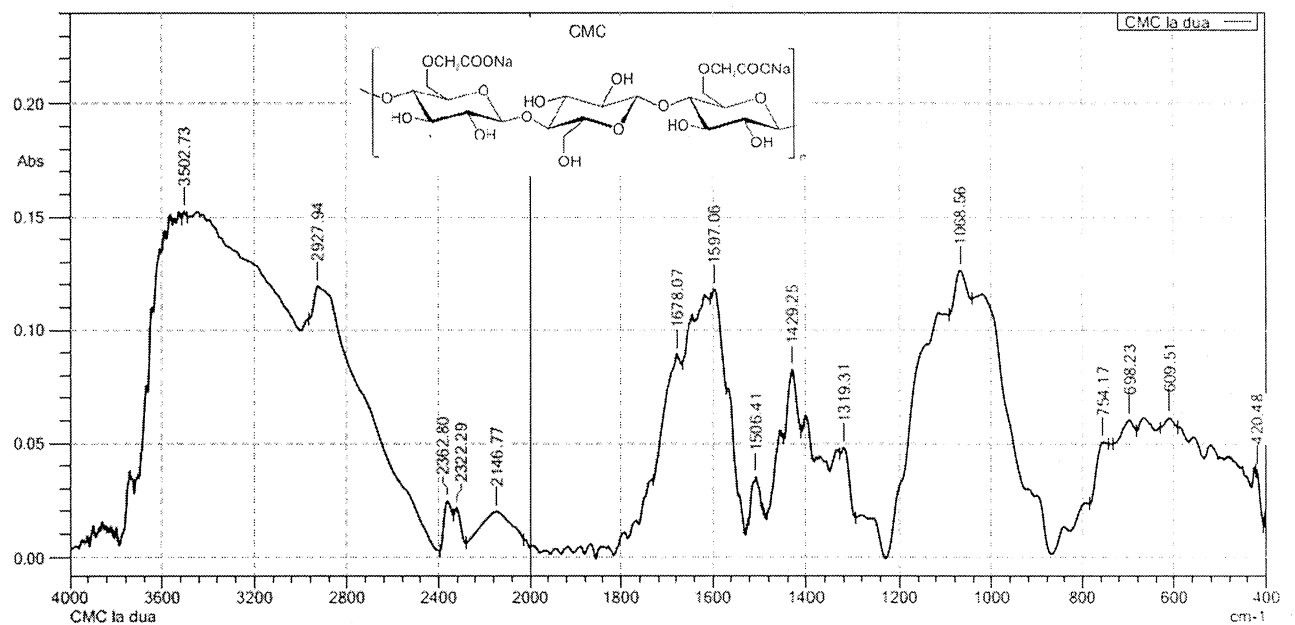
7. Quy trình theo điểm 5 hoặc 6, trong đó tỷ lệ amoni persulfat và N,N-methylen bisacrylamit, độc lập là từ 0,5 đến 2,5% phần khối lượng so với tổng lượng monome axit acrylic và acrylamit được sử dụng trong bước c).

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó dung môi để tổng hợp copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co-Naacrylat-acrylic axit-acrylamit là cyclohexan chứa 2% chất nhũ hóa sorbitan stearat.

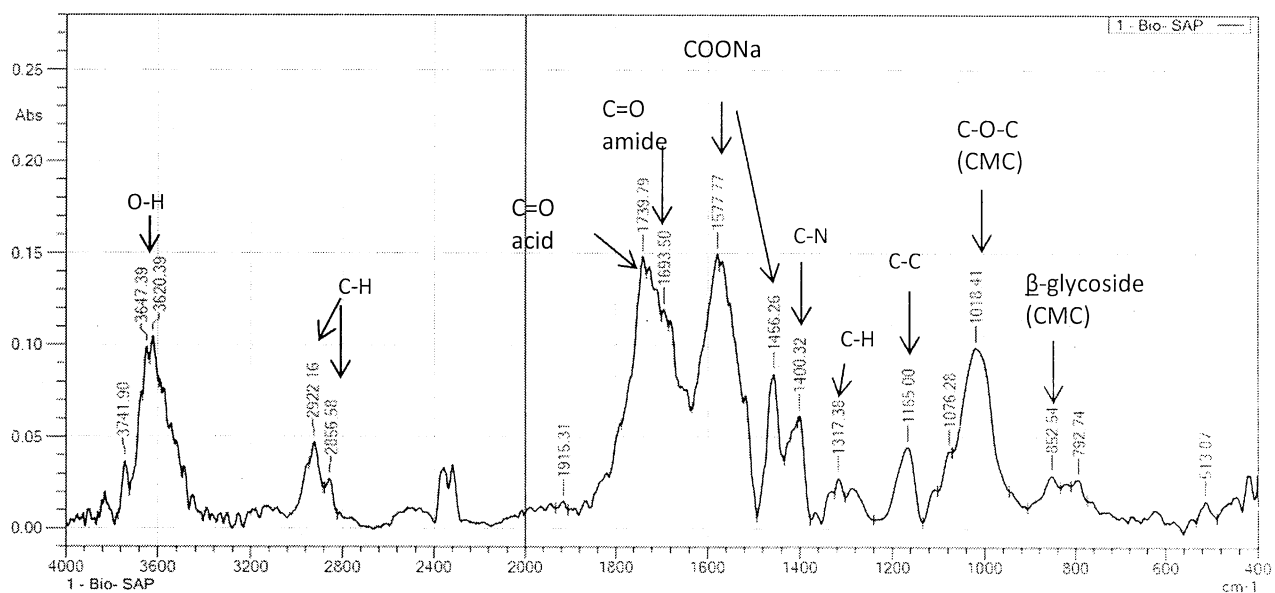
HÌNH 1



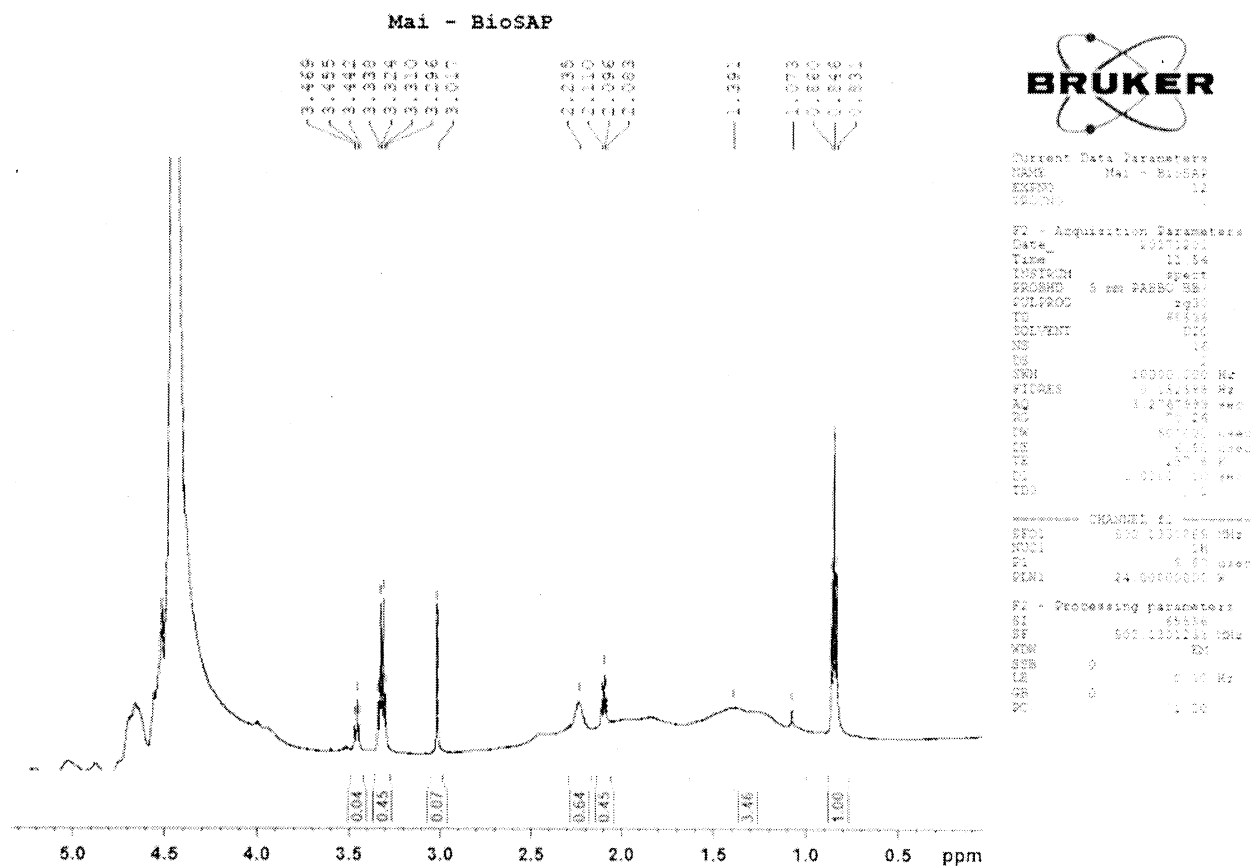
HÌNH 2



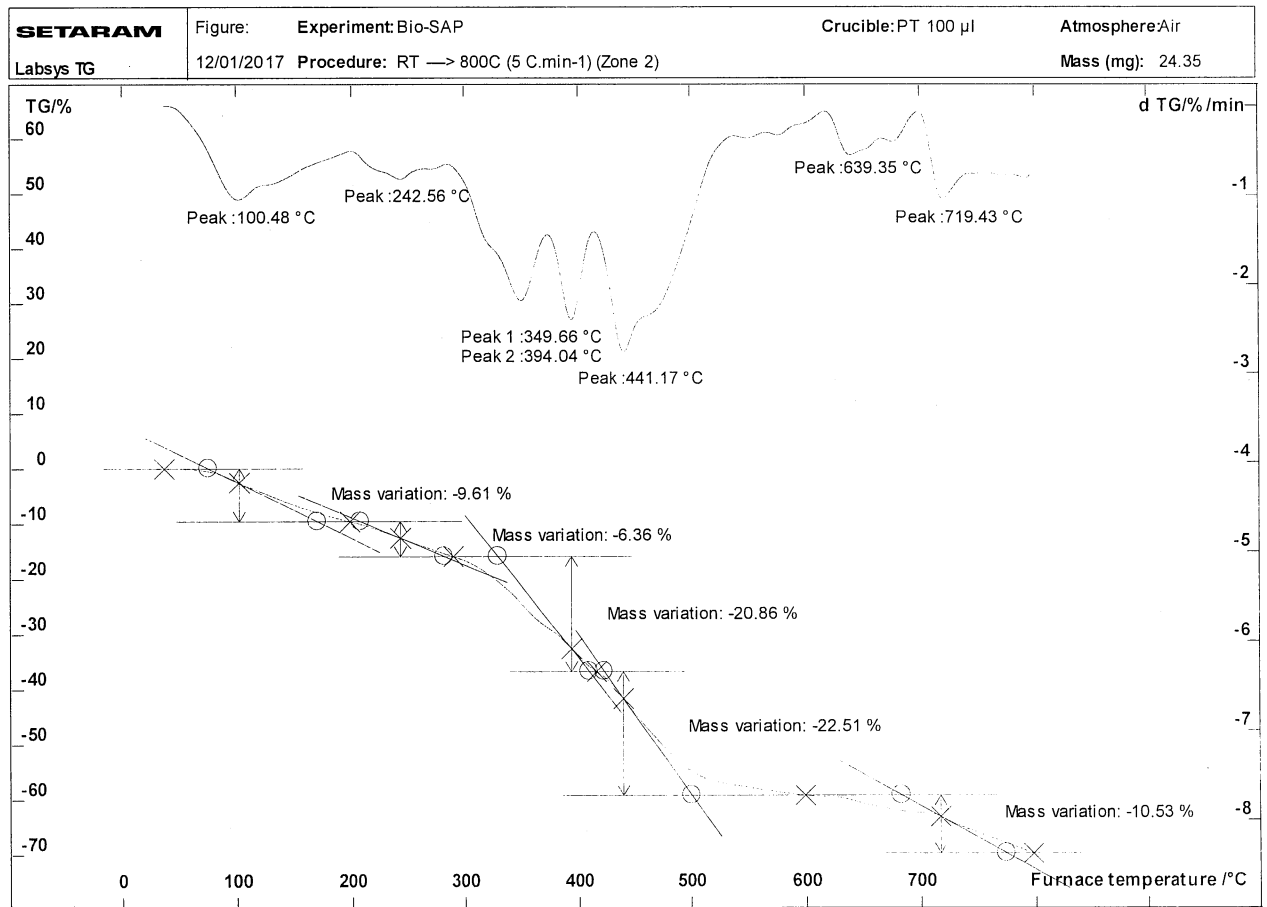
HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5



HÌNH 6

