

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HYDROXYETHYL METHYL CELLULOSE TỪ BỘT GIẤY SUNFAT GỖ CỨNG TẮY TRẮNG

Đoàn Thị Lệ Huyền*, Nguyễn Thị Hằng, Đào Sĩ Hình, Nguyễn Đình Hải, Bùi Thị Thu Hằng
Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô



Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu quá trình tổng hợp Hydroxyethyl methylcellulose (HEMC) từ bột xenlulo sunfat. Với các điều kiện công nghệ được xác lập, chất lượng sản phẩm HEMC chế tạo được tương đương với sản phẩm thương phẩm có trên thị trường hiện nay cho độ nhớt 5.900 mPa.s; độ tro 1,11%; kích thước hạt qua sàng lưới 100 mắt (<150µm) là 92,6%.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hydroxyethyl methylcellulose (HEMC) là một ete của xenlulo tan trong nước, ứng dụng rộng rãi làm chất độn thực phẩm, dược phẩm, trong sản xuất vật liệu xây dựng, dầu khí,... Đã từ lâu, HEMC đã được ứng dụng làm phụ gia và chất làm đặc sơn phủ, cải thiện được một loạt tính chất của sơn [1]. Những năm gần đây, công nghệ sản xuất sơn latex phát triển, ứng dụng của các dẫn xuất xenlulo, như hydroxyethylcellulose (HEC) hay HEMC là những phụ gia chính của loại sơn này.

Sản lượng các dẫn xuất tan của xenlulo, trong đó có HEMC, có thể đạt 6.300 tỉ USD vào năm 2021 [7]. Sản lượng và nhu cầu sử dụng HEMC ngày càng tăng, cho thấy tiềm năng ứng dụng của loại sản phẩm này là rất lớn.

Để sản xuất HEMC, người ta sử dụng bột xenlulo tẩy trắng có bậc trùng hợp và hàm lượng alpha-xenlulo cao, được sản xuất theo công nghệ nấu sunfat tiên thủy phân [5]. Độ hòa tan của HEMC phụ thuộc vào tổng độ thế của hai nhóm chức methoxy và hydroxyethyl, sự phân bố của nhóm thế và mức độ phân nhánh do đồng trùng hợp ghép thương phẩm có độ nhớt thay đổi trong khoảng rộng từ 350 ÷ 80.000 mPa.s, hàm lượng nhóm methoxyl khoảng 22 ÷ 32%, độ tro < 3,0%, kích thước hạt 80 ÷ 120 µm [5]. Tuy vậy, Việt Nam không có nguồn nguyên liệu gỗ mềm phù hợp, vì vậy có thể nghiên cứu tổng hợp từ nguồn nguyên liệu gỗ cứng. Vấn đề mấu chốt cần giải quyết ở đây là làm giàu xenlulo, có tính chất phù hợp để tổng hợp HEMC. Kết quả của nghiên cứu sẽ là những đóng góp quan trọng trong lĩnh vực sản xuất vật liệu thân thiện môi trường từ nguồn nguyên liệu tái sinh.

Mục tiêu của nghiên cứu này là xác định được điều kiện công nghệ thích hợp khả thi, để chế tạo HEMC từ bột giấy sunfat tẩy trắng gỗ cứng thương phẩm sản xuất tại Việt Nam, trên cơ sở công nghệ hiện đại sản xuất HEMC, phù hợp làm phụ gia sơn latex.

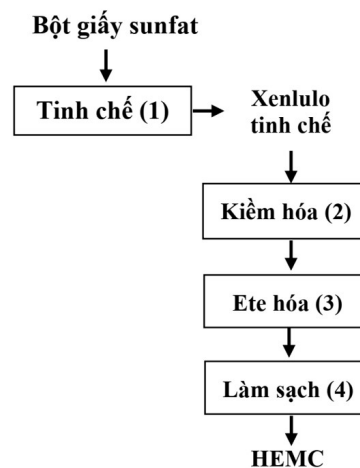
2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nguyên liệu sử dụng cho nghiên cứu là bột giấy sunfat tẩy trắng của Công ty cổ phần Giấy An Hòa.

Ethylene oxide 99,9%, methyl chloride, dimethyl ether, glyoxal cung cấp Sigma Aldrich. Các loại hóa chất khác xuất xứ Việt Nam, Trung Quốc.

Quy trình thực nghiệm (Hình 1) tổng hợp HEMC được tiến hành theo các phương pháp truyền thống [1,2,3,4]:

Bột giấy sunfat được tinh chế bằng cách xử lý với dung dịch NaOH nồng độ thấp (1), sau đó được rửa và làm sạch. Tiếp tục, bột xenlulo được xử lý với dung dịch NaOH nồng độ cao (2). Tiếp theo, phản ứng ete hóa xenlulo (3) được tiến hành bằng cách xử lý xenlulo với hỗn hợp methyl chloride và ethylene oxide. Tỷ lệ (xenlulo : tác nhân ete hóa), nhiệt độ và thời gian phản ứng được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Sản phẩm HEMC thô thu được sau đó được trung hòa bằng axit citric đến pH 5 - 7, rồi ngâm trong glyoxal 40%, rửa bằng dung dịch axeton (4), vắt nước, sấy và phân tích tính chất của HEMC.



Hình 1: Sơ đồ quy trình tổng hợp HEMC từ bột giấy sunfat tẩy trắng

Các tính chất của HEMC được xác định theo tiêu chuẩn CAS 9032-42-4. Kích thước và hình thái xơ sợi được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trên máy Nova NanoSEM 450. Phổ hồng ngoại của HEMC được phân tích bằng máy SHIMADZU FTIR 1S.

Hiệu suất phản ứng ete hóa (%) được tính theo công thức: $H = M/G$, trong đó M-khối lượng HEMC thu được; G-khối lượng xenlulo đã tinh chế.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Ảnh hưởng của kiềm hóa xenlulo

Bột giấy sunfat được xử lý ở nồng độ 10% với mức dùng NaOH 7% so với khối lượng bột, ở nhiệt độ 80°C trong 60 phút, cho xenlulo tinh chế có hàm lượng alpha-xenlulo > 90,0%. Xenlulo tinh chế tiếp tục được xử lý với dung dịch NaOH để kích hoạt các nhóm chức HO của xenlulo, tham gia phản ứng ete hóa với hỗn hợp tác nhân ete hóa, nhờ sự hình thành các nhóm (-ONa), dễ dàng tham gia phản ứng thế. Vì vậy, kiềm hóa có vai trò quan trọng đối với hiệu quả quá trình ete hóa xenlulo [3,6].

Kế thừa các kết quả nghiên cứu đã công bố [2,3], đồng thời tiến hành một loạt các thực nghiệm xử lý xenlulo bằng dung dịch NaOH nồng độ khác nhau, tỉ lệ (xenlulo/isopropanol) là (1/20) g/ml, tỉ lệ (xenlulo/dung dịch kiềm) là (1/2) g/ml, đồng thời duy trì điều kiện ete hóa cố định với tỉ lệ (xenlulo/methyl chloride/ethylene oxide) là 1/5/3 mol, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng methyl hóa bằng methyl chloride và ethylene oxide lần lượt tương ứng là 3 giờ, đã xác định được nhiệt độ thích hợp cho quá trình kiềm hóa là 30°C.

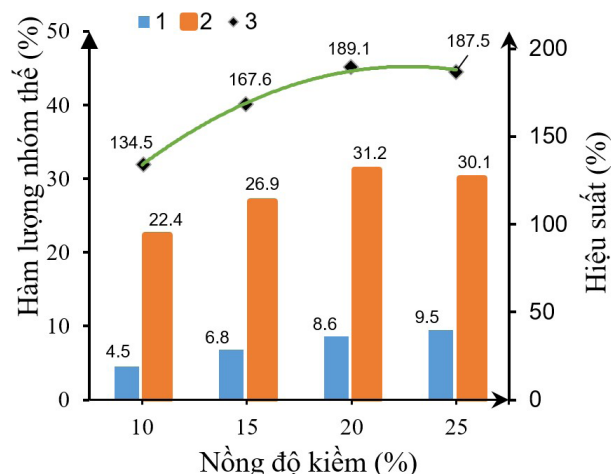
Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ kiềm trong khoảng 10-25% khi kiềm hóa ở nhiệt độ 30°C trong 60 phút (hình 2) có thể thấy, với nồng độ kiềm trong khoảng 10-20%, hàm lượng các nhóm thế và hiệu suất phản ứng tăng dần, đạt mức lớn nhất khi nồng độ kiềm là 20%. Hàm lượng các nhóm thế đạt mức cao nhất là 8,6% đối với nhóm hydroxyethyl và 31,2% đối với nhóm methoxy. Hiệu suất phản ứng đạt cao nhất là 189,1%. Tương quan giữa thời gian kiềm hóa và hiệu suất phản ứng cũng là tương quan chặt chẽ có thể mô tả bằng phương trình bậc 2 ($y = -8,675x^2 + 61,425x + 81,175$, với $R^2 = 0,9966$).

Với nồng độ kiềm cao hơn, hiệu suất phản ứng giảm dần, do nồng độ kiềm cao đã ảnh hưởng đến phân hủy xenlulo (thủy phân kiềm), là quá trình hòa tan các phần vô định hình của xenlulo hay các xylan khối lượng phân tử cao, vốn vẫn là thành phần hemixenlulo còn lại trong bột xenlulo sau tinh chế. Như vậy, có thể chọn nồng độ kiềm hóa 20% là thích hợp. Giá trị này cũng tương thích với các điều kiện công nghệ nấu bột giấy ở quy mô công nghiệp, tránh phân hủy xenlulo ở nhiệt độ cao.

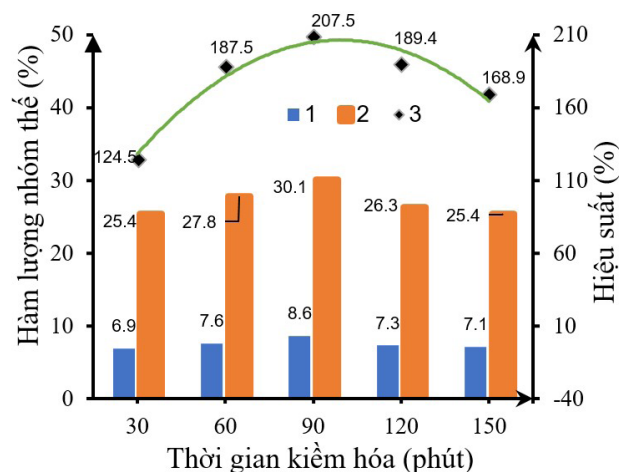
Một loạt thực nghiệm tiếp theo đã được tiến hành để khảo sát ảnh hưởng của thời gian kiềm hóa tới tính chất của HEMC và hiệu suất phản ứng, khi kiềm hóa ở nhiệt độ 30°C và nồng độ kiềm 20% (hình 3). Tương tự có thể thấy, thời gian phản ứng 90 phút cho hàm lượng hai nhóm thế cao nhất đạt tương ứng 8,6% và 30,1%, hiệu suất phản ứng đạt 207,5%.

Thời gian phản ứng kéo dài làm giảm hàm lượng các

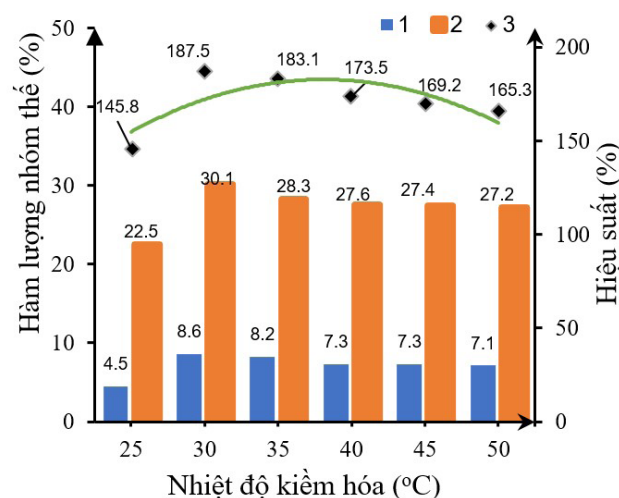
nhóm thế và hiệu suất phản ứng.



Hình 2: Ảnh hưởng của nồng độ kiềm đến hàm lượng nhóm thế hydroxyethyl (1), methoxy (2) và hiệu suất phản ứng (3)



Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian kiềm hóa đến hàm lượng nhóm thế hydroxyethyl (1), methoxy (2) và hiệu suất phản ứng (3)



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ kiềm hóa đến hàm lượng nhóm thế hydroxyethyl (1), methoxy (2) và hiệu suất phản ứng (3)

Tương quan giữa thời gian kiềm hóa và hiệu suất phản ứng cũng là tương quan chặt chẽ có thể mô tả bằng phương trình bậc 2 ($y = -14,65x^2 + 96,97x + 45,8$, với $R^2 = 0,9555$). Như vậy, thời gian phản ứng kiềm hóa thích hợp nhất được lựa chọn là 90 phút.

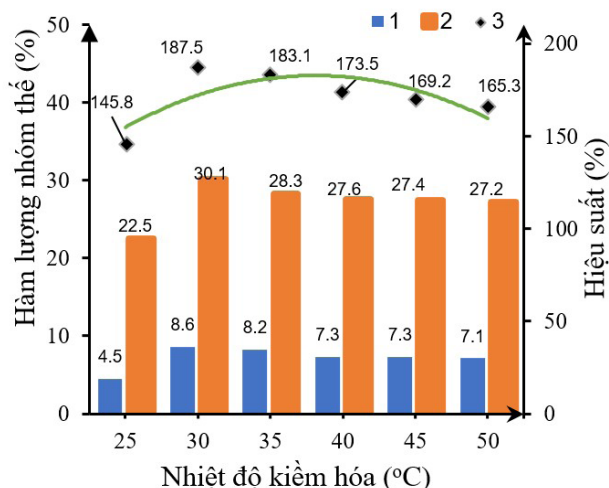
Tương tự, khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khoảng $25 \div 50^\circ\text{C}$ tới hiệu suất và hàm lượng các nhóm thế cũng cho quy luật tương tự (hình 4). Với nhiệt độ kiềm hóa cao hơn nhiệt độ thích hợp đã được lựa chọn (30°C), hàm lượng các nhóm thế và hiệu suất phản ứng đều giảm. Nhiệt độ $< 30^\circ\text{C}$ không khả thi về mặt công nghệ.

3.2. Tối ưu hóa quá trình ete hóa

Như đã trình bày ở trên, để xác định được điều kiện kiềm hóa thích hợp, đã lựa chọn các tham số của công đoạn ete hóa theo các điều kiện đã được áp dụng [1,4]. Trong số các yếu tố, ba yếu tố ảnh hưởng lớn đến nồng độ nhóm thế của HEMC là tỷ lệ xenlulo và ethylene oxide, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Bằng một loạt thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất và hàm lượng nhóm thế, xác định được nhiệt độ ete hóa đối với ethylene oxide thích hợp là 30°C .

Kết quả khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ xenlulo và ethylene oxide trong khoảng (1:1) – (1:5) mol, khi tiến hành phản ứng ete hóa ở nhiệt độ 30°C trong 3 giờ (hình 5) cho thấy, với tỉ lệ các chất phản ứng (1:1) mol, hàm lượng nhóm chức hydroxyethyl chỉ đạt 3,5%, thấp hơn yêu cầu đối với sản phẩm mục tiêu. Hàm lượng nhóm hydroethyl cao nhất khi tỉ lệ xenlulo và ethylene dioxide trong khoảng (1:3) – (1:4) mol. Do đó, có thể chọn tỉ lệ (1:3) mol là thích hợp.

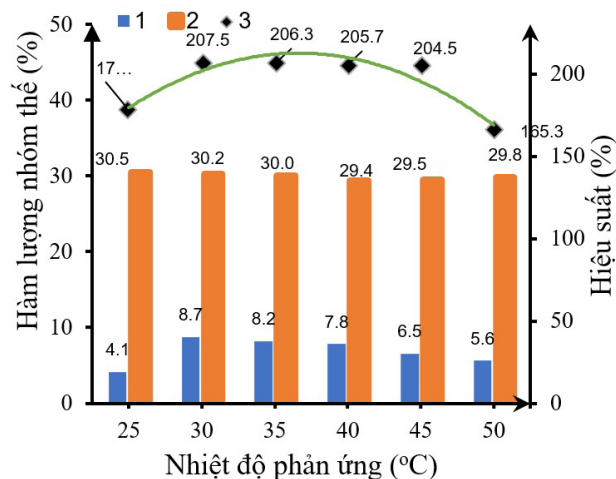


Hình 5: Ảnh hưởng tỷ lệ mol xenlulo/ethylene oxide đến hàm lượng nhóm thế hydroxyethyl (1), methoxy (2) và hiệu suất phản ứng (3)

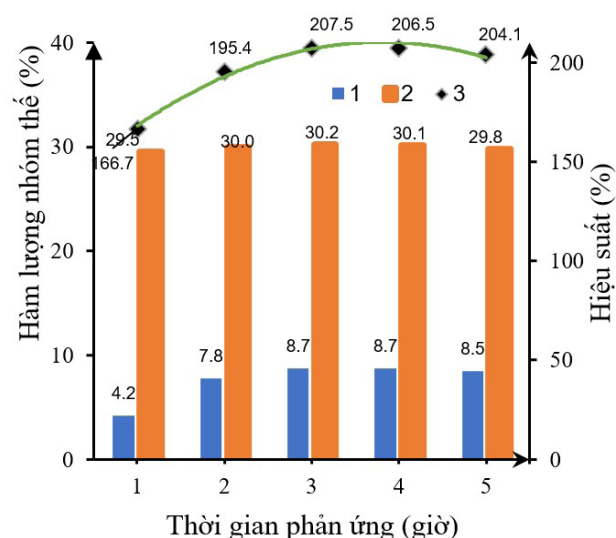
Tiến hành ete hóa với tỷ lệ mol xenlulo/ethylene oxide là 1/3 trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ từ $25 \div 50^\circ\text{C}$

(hình 6) cho thấy: ở nhiệt độ 25°C cho nồng độ nhóm hydroxyethyl là 4,1% và khi nhiệt độ 30°C thì nồng độ nhóm hydroxyethyl tăng lên 8,7% với hiệu suất đạt cao nhất là 207,5%. Tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng đến 50°C thì nồng độ nhóm hydroxyethyl và hiệu suất có xu hướng giảm dần, do ethylene oxide có nhiệt độ sôi thấp khi tham gia phản ứng ở nhiệt độ cao dễ bị bay hơi làm giảm hiệu quả thế. Do đó, nhiệt độ thích hợp là 30°C .

Tương tự, khảo sát ảnh hưởng của thời gian trong khoảng 1 ÷ 5 giờ tới hàm lượng các nhóm thế và hiệu suất phản ứng (hình 7), cho thấy: khi thời gian phản ứng từ 1 ÷ 3 giờ thì nồng độ nhóm thế hydroxyethyl tăng từ 4,2% lên 8,7%, tương ứng với hiệu suất phản ứng từ 166,7% đến 207,5%. Tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng lên 5 giờ thì nồng độ nhóm thế giảm còn 6,5% và hiệu suất phản ứng là 204,1%.



Hình 6: Ảnh hưởng tỷ lệ mol xenlulo/ethylene oxide đến hàm lượng nhóm thế hydroxyethyl (1), methoxy (2) và hiệu suất phản ứng (3)



Hình 7: Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hàm lượng nhóm thế hydroxyethyl (1), methoxy (2) và hiệu suất phản ứng (3)

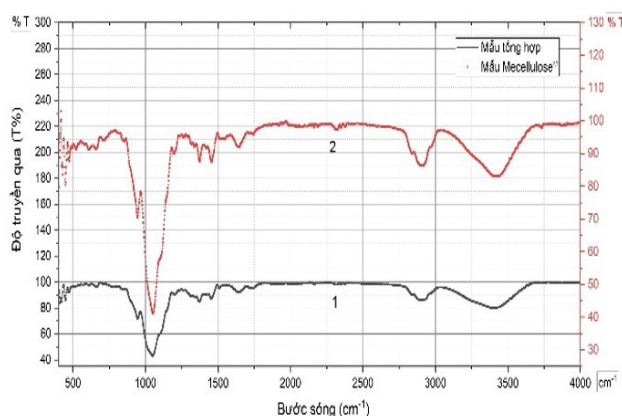
Thời gian phản ứng ngắn, nhóm thế hydroxyethyl có mạch công kênh, tác nhân thế không đủ thời gian tiếp xúc với các nhóm -ONa ở sâu trong mạch xenlulo còn thời gian quá dài cũng không mang lại hiệu quả bởi xảy ra nhiều phản ứng phụ cạnh tranh với phản ứng chính gây tiêu tốn hóa chất không tối ưu năng lượng sản xuất. Do vậy, thời gian phản ứng thích hợp là 3 giờ.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đã xác định được điều kiện công nghệ thích hợp với phản ứng ete hóa được xác định:

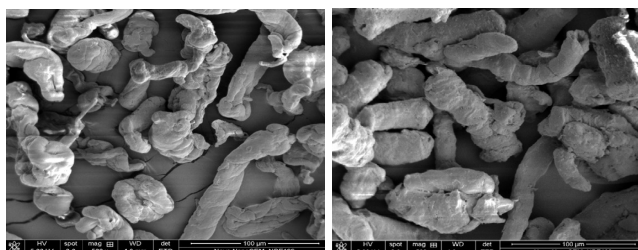
- Ete hóa bằng metul cloide: Tỷ lệ mol xenlulo/tác nhân metyl: 1/5; Nhiệt độ phản ứng: 60°C; Thời gian phản ứng: 3 giờ.

- Ete hóa bằng etylene oxit: Tỷ lệ mol xenlulo/etylen oxit: 1/3; Nhiệt độ phản ứng: 30°C; Thời gian phản ứng: 3 giờ.

Phân tích phổ FTIR (hình 8) của HEMC thu được ở điều kiện công nghệ thích hợp cho thấy các peak đặc trưng ở khoảng 3450 cm⁻¹ là peak đặc trưng của liên kết -OH. Nhóm chức -CH₃ cho peak đặc trưng ở khoảng bước sóng 2905 cm⁻¹. Đỉnh peak ở khoảng 1050 cm⁻¹ cho biết đặc trưng của liên kết C-O trong nhóm thế hydroxyethyl.



Hình 8: Phổ FTIR của mẫu HEMC tổng hợp (1) và mẫu Mecellulose® (2)



Phân tích ảnh SEM của mẫu HEMC tổng hợp được và mẫu thương phẩm (hình 9) cho thấy hình dạng xơ sợi trung bình đường kính khoảng 20 µm. Sự tương đồng

về các đặc trưng của HEMC tổng hợp được và dạng thương phẩm, khẳng định sự tương đồng về cấu tạo của HEMC chế tạo từ bột giấy sunfat tẩy trắng.

4. KẾT LUẬN

Bột giấy sunfat gỗ cứng tẩy trắng có thể sử dụng làm nguyên liệu chế tạo hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) ở điều kiện công nghệ thích hợp, cho sản phẩm có hàm lượng nhóm hydroxyethyl từ 4÷12%, hàm lượng nhóm methoxy 21÷31%.

Các công đoạn của quá trình chế tạo HEMC từ bột giấy sunfat tẩy trắng bao gồm: tinh chế bột giấy, kiềm hóa xenlulo, ete hóa xenlulo đã kiềm hóa bằng hệ tác nhân ete hóa methyl chloride và ethylene oxide.

Sản phẩm HEMC tổng hợp được ở quy mô phòng thí nghiệm (167g/mẻ) có độ nhớt 5.900 mPa.s; nồng độ methoxy 30,7%; nồng độ hydroxyethyl 8,5%; độ tro 1,11%; pH 6,41; kích thước hạt qua sàng lưới 100 mesh (≤ 150µm) 92,6%.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ số 144.2020.ĐT.BO/HĐKHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ronald L. Glomski, Lewis E. Davis and Joseph A. Grover, 1973, Water soluble hydroxyethyl methyl cellulose ether thickener for latex paint, United States Patent office 3,709,876;
2. Hanif Uddin Syed, Ikechukwu Patrick Nebamoh, Ulf germgard, 2013, A comparison of cold and hot caustic extraction of a spruce dissolving sunfite pulp prior to final bleaching, Peer reviewed;
3. Sunardi, Nina Mutia Febriani, Ahmad Budi Junaidi, 2017, Preparation of Carboxymethyl Cellulose produced from Purun Tikus (Eleocharis dulcis), AIP Conference Proceedings 1868-1;
4. Burcu Orhan, Cengiz Ayhan Ziba, Mehmet Hakan Morcali, Mustafa Dolaz, 2018, Synthesis of hydroxyethyl cellulose from industrial waste using microwave irradiation, volume 28, 403-411;
5. Hiba Shaghaleh, Xu Xu, Shifa Wanga, 2018, Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives, RSC Advances, 8,825;
6. Nurfajriani, A.N Pulungan, M Yusuf, M. D Tampubolon, N. Buki, 2020, The effect of Sodium Hydroxide concentration on synthesis of Carboxymethyl Cellulose from bacterial Cellulosa, Journal of Physics Conference Series 1485: 012055;
7. Cellulose Ether Derivatives Industry Size, Share, Growth, Market Analysis, Covid-19 Impact Study on Future Demand, 2021 Global Company Profiles, Competitive Landscape and Key Regions, Opportunity Assessment and Business Analysis Forecast to 2027, Research Report World, 2021.