

TỔNG HỢP POLYME SIÊU HẤP THỤ NƯỚC TRÊN CƠ SỞ MỘT SỐ COPOLYME GHEP TINH BỘT

Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Trung Đức, Đỗ Công Hoan

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 3-6-2010

Abstract

The superabsorbent polymers (SAPs) were synthesized by graft polymerization of acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) onto tapioca starch (AMS-1 and AMS-2, respectively) using potassium persulfate (KPS) as initiator and N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker. The effects of reaction conditions, such as reaction temperature, crosslinker and initiator contents, starch content and degree of neutralization on the water absorbency were also investigated. Surface morphology of 2 samples of SAP was characterized by SEM.

1. MỞ ĐẦU

Polyme siêu hấp thụ nước (SAP) là các polyme cấu trúc mạng lưới 3 chiều có khả năng hấp thụ và giữ một lượng nước lớn gấp hàng trăm lần khối lượng của chính nó, thậm chí dưới áp suất và nhiệt độ cao. Chính nhờ tính chất đặc biệt này mà polyme siêu hấp thụ nước đã là cơ sở cho nhiều ứng dụng khác nhau như băng vệ sinh [1], hệ vận chuyển thuốc [2], cảm biến [3] và nông nghiệp [4]. Các polyme này đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và hiện nay vẫn có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc biến tính nhằm tăng độ hấp thụ nước, độ bền gel và tốc độ hấp thụ [5].

Tinh bột là nguồn nguyên liệu phong phú, rẻ tiền và có khả năng phân huỷ sinh học. Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu tổng hợp polyme siêu hấp thụ nước trên cơ sở quá trình trùng hợp ghép các vinyl monome như axit acrylic, acrylamit, acrylonitrin lên tinh bột được tiến hành khá phổ biến [6-8]. Trong những công trình trước, chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp, điều kiện tối ưu và động học quá trình trùng hợp ghép axit acrylic (AA) và acrylamit (AM) lên tinh bột sắn [9-11]. Bài báo này giới thiệu kết quả tổng hợp hai loại polyme siêu hấp thụ nước trên cơ sở trùng hợp ghép AA và AM lên tinh bột sắn có mặt chất tạo lưới N,N'-metylenbisacrylamit (MBA).

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Tinh bột sắn (Công ty lương thực Hà Tây) có khối lượng phân tử trung bình ~860.000; Natri hypoclorit (Công ty Hoá chất Việt Trì) có hàm lượng clo hoạt động 80 g/l; Axit acrylic (PA- Trung

Quốc) được cất lại dưới áp suất giảm và lấy phân đoạn giữa trước khi sử dụng; Acrylamit, kali pesunfat (KPS), natri hydroxit (NaOH), N,N'-metylen bisacrylamit (MBA), etanol (C₂H₅OH) đều là hoá chất tinh khiết của Trung Quốc, được sử dụng không qua tinh chế.

2.2. Phương pháp tiến hành

2.2.1. Oxy hoá tinh bột

Quá trình oxi hoá tinh bột sắn bằng natri hypoclorit được thực hiện theo quy trình đã được công bố [12]. Sử dụng tinh bột oxy hoá có trọng lượng phân tử trung bình $1,36 \times 10^4$.

2.2.2. Tổng hợp SAP

Polyme siêu hấp thụ nước được tổng hợp trên cơ sở trùng hợp ghép AA (sản phẩm ký hiệu là AMS-1) hoặc AM (sản phẩm ký hiệu là AMS-2) lên tinh bột có mặt chất tạo lưới N,N'-metylenbisacrylamit (MBA) sử dụng chất khơi mào KPS được tiến hành theo quy trình sau:

Tinh bột được phân tán trong nước cất và đưa vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 ml (tỷ lệ nước/tinh bột = 3/1 ml/g), khuấy ở 80°C đến khi hồ hoá hoàn toàn, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng. Dung dịch chứa 0,2 mol AM hoặc AA (đã được trung hoà một phần bằng dung dịch NaOH), chất tạo lưới MBA được thêm vào bình phản ứng, dùng nước cất để điều chỉnh nồng độ monome là 30%. Hỗn hợp phản ứng được sục khí N₂ để đuổi oxy, gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng và khuấy đều trong 30 phút. Phản ứng được bắt đầu sau khi thêm chất khơi mào KPS và duy trì tốc độ khuấy không đổi. Sản phẩm phản ứng ở dạng gel được cắt nhỏ, làm khô trong chân

không ở 60°C đến khối lượng không đổi (m_1). Sản phẩm khô được ngâm chiết trong etanol (đối với polyme ghép AA) hoặc nước cất (đối với polyme ghép AM) trong 24 giờ sau đó lại làm khô trong chân không ở 60°C đến khối lượng không đổi (m_2).

2.3. Các phương pháp đo đặc, đánh giá

*Hàm lượng phần gel của sản phẩm được xác định theo công thức:

$$\text{Hàm lượng phần gel (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

*Độ hấp thụ nước cân bằng (Q): Độ hấp thụ nước cân bằng của sản phẩm được xác định bằng phương pháp túi chè. Cân chính xác 0,05g polyme, đưa vào túi chè, gắn kín lại và ngâm trong 500 ml nước cất (hoặc nước muối sinh lý) ở nhiệt độ phòng (25°C) trong 60 phút. Lấy polyme trương ra khỏi túi chè, đưa lên giấy lọc để thấm hết nước liên kết, sau

đó cân khối lượng polyme đã hấp thụ nước. Độ hấp thụ nước cân bằng được tính theo phương trình sau:

$$Q \text{ (g/g)} = \frac{m_4 - m_3}{m_3}$$

Trong đó m_3 và m_4 lần lượt là khối lượng của polyme khô và polyme trương. Q được tính theo g nước/g polyme.

*Chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electronic Microscopy) được thực hiện trên máy FESEM Hitachi S4800 (Singapore).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất tạo lưới

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất tạo lưới MBA tới hàm lượng phần gel và độ hấp thụ nước của các sản phẩm, tiến hành phản ứng với các điều kiện được trình bày trong bảng 1 và 2.

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng chất tạo lưới tới hàm lượng phần gel và độ hấp thụ nước của sản phẩm AMS-1

| | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Hàm lượng MBA, % | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 |
| Hàm lượng phần gel, % | 61,7 | 83,4 | 99,3 | 99,2 | 99,4 | 99,2 |
| Q, g/g | 228 | 316 | 410 | 389 | 332 | 271 |

Điều kiện phản ứng: Hàm lượng tinh bột 10%; hàm lượng KPS 0,8%; nhiệt độ 70°C; mức độ trung hoà 75%.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng chất tạo lưới tới hàm lượng phần gel và độ hấp thụ nước của sản phẩm AMS-2

| | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Hàm lượng MBA, % | 0,016 | 0,02 | 0,024 | 0,028 | 0,032 | 0,035 |
| Hàm lượng phần gel, % | 76,8 | 87,3 | 99,4 | 99,4 | 99,2 | 99,3 |
| Q, g/g | 204 | 253 | 325 | 281 | 237 | 196 |

Điều kiện phản ứng: Hàm lượng tinh bột 10%; hàm lượng KPS 1,0%; nhiệt độ 70°C.

Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng chất tạo lưới, hàm lượng phần gel ở cả 2 sản phẩm đều tăng. Điều này là do ngoài khả năng nối kết giữa các nhánh ghép với nhau, giữa các nhánh ghép với homopolyme, chất tạo lưới còn có thể tạo gel trực tiếp nhờ phản ứng trực tiếp với monome, hạn chế sự tạo thành homopolyme bị hoà tan và tăng độ hấp thụ nước. Độ chuyển hoá của phản ứng gần như hoàn toàn. Tuy nhiên, khi hàm lượng chất tạo lưới cao hơn một giá trị giới hạn, mật độ tạo lưới trong gel có thể tăng, làm giảm trọng lượng phân tử trung bình giữa các mắt lưới, hạn chế thể tích tự do để các phân tử nước xâm nhập dẫn đến giảm độ hấp thụ nước.

Sản phẩm AMS-1 có độ hấp thụ nước cực đại cao hơn so với sản phẩm AMS-2 do axit acrylic và muối acrylat có độ phân cực cao hơn acrylamit.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột

Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột đến độ hấp thụ nước của các sản phẩm được trình bày trên hình 1.

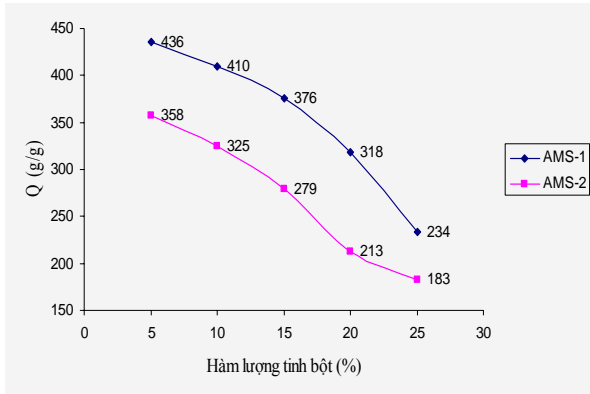
Khi tăng hàm lượng tinh bột, độ hấp thụ nước giảm do giảm tỷ lệ các nhóm chức phân cực trong gel, làm giảm ái lực đối với nước. Tăng hàm lượng tinh bột cũng có thể làm tăng mật độ các nhánh mạng lưới nên cả quá trình khuếch tán của các phân tử dung môi (nước) và sự mở rộng của mạch đại phân tử giảm.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hấp thụ nước của các sản phẩm được trình bày trên hình 2. Do

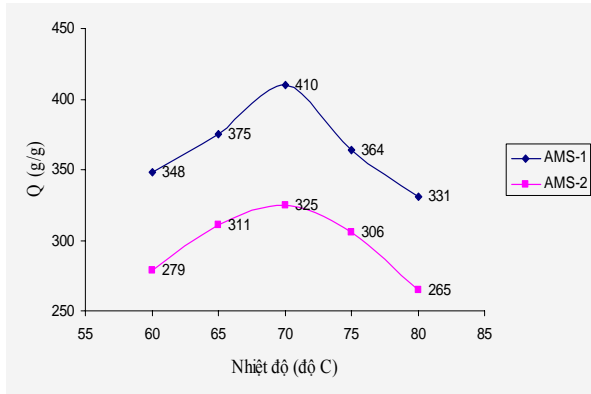
KPS là chất khơi mào nhiệt nên nó phân ly hiệu quả ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phân huỷ. Tăng nhiệt độ làm tăng số gốc khơi mào, do đó tăng mức độ phản ứng trùng hợp. Ngoài ra, tăng nhiệt độ cũng làm tăng tốc độ khuếch tán của các monome lên mạch chính tinh bột cũng như năng lượng động học của các trung tâm gốc tăng ở nhiệt độ cao làm tăng mức độ trùng hợp và độ hấp thụ nước của sản phẩm cuối.

Độ hấp thụ nước giảm khi nhiệt độ tăng quá cao là do: sự phân huỷ oxI hoá của mạch tinh bột do sự phân huỷ nhiệt của KPS, tăng tốc độ phản ứng ngắt mạch và chuyển mạch cũng như sự phân huỷ KPS tạo thành O₂ là chất gây gốc tự do, phản ứng với các gốc tự do cơ bản làm giảm trọng lượng phân tử. Cấu trúc mạng lưới với mạch phân tử ngắn có thể không thuận lợi cho sự hấp thụ và giữ nước.



Điều kiện phản ứng: Hàm lượng MBA 0,03% (đối với AA) hoặc 0,024% (đối với AM); hàm lượng KPS 0,8% (đối với AA) hoặc 1,0% (đối với AM); nhiệt độ 70°C; mức độ trung hoà 75% (đối với AA)

Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột đến độ hấp thụ nước của sản phẩm



Điều kiện phản ứng: Hàm lượng tinh bột 10%; hàm lượng MBA 0,03% (đối với AA) hoặc 0,024% (đối với AM); hàm lượng KPS 0,8% (đối với AA) hoặc 1,0% (đối với AM); mức độ trung hoà 75% (đối với AA)

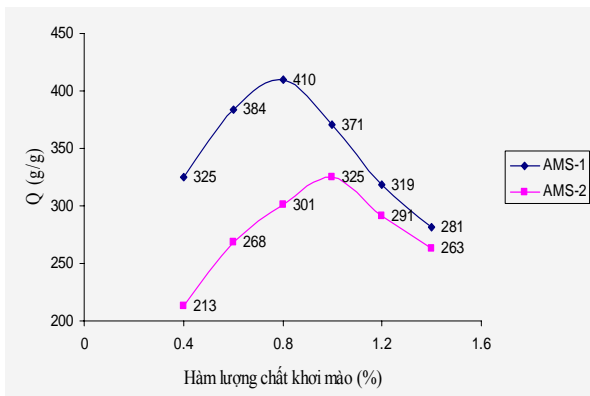
Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hấp thụ nước của sản phẩm

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào

Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào tới độ hấp thụ nước của các sản phẩm được trình bày trên hình 3.

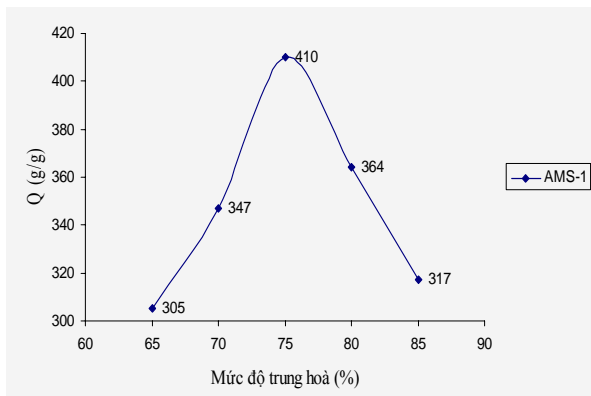
Độ hấp thụ nước tăng khi tăng nồng độ chất khơi mào đến một giá trị nhất định, sau đó giảm khi tiếp tục tăng chất khơi mào. Khi tăng hàm lượng KPS, số gốc tự do được tạo thành tăng dẫn tới nhiều đầu

mạch trong mạng lưới và chiều dài trung bình của mạch động học ngắn, làm tăng khả năng hấp thụ nước. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng KPS sẽ làm tăng tốc độ ngắt mạch qua va chạm lưỡng phân tử và làm giảm trọng lượng phân tử của homopolyme được tạo lưới, do đó rút ngắn mạch đại phân tử, làm giảm thể tích tự do có sẵn trong gel dẫn tới giảm độ hấp thụ nước [7].



Điều kiện phản ứng: Hàm lượng tinh bột 10%; hàm lượng MBA 0,03% (đối với AA) hoặc 0,024% (đối với AM); mức độ trung hoà 75% (đối với AA)

Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào tới độ hấp thụ nước của sản phẩm



Điều kiện phản ứng: Hàm lượng tinh bột 10%; hàm lượng MBA 0,03%; hàm lượng KPS 0,8%; mức độ trung hoà 75%

Hình 4: Ảnh hưởng của mức độ trung hoà đến độ hấp thụ nước của sản phẩm AMS-1

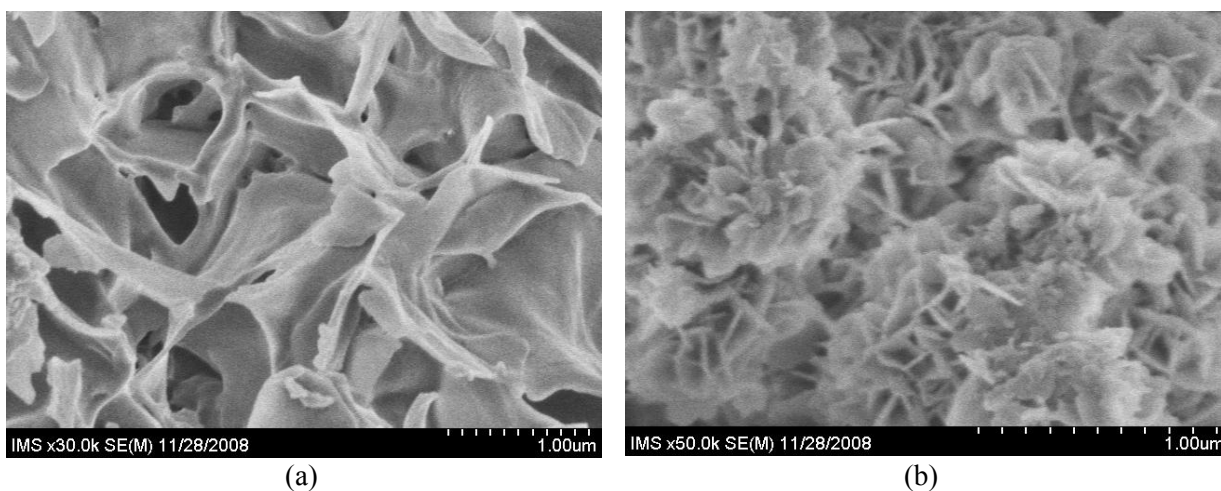
3.5. Ảnh hưởng của mức độ trung hoà

Ảnh hưởng của mức độ trung hoà tới độ hấp thụ nước của sản phẩm AMS-1 được trình bày trên hình 4. Sản phẩm AMS-1 có độ hấp thụ nước đạt cực đại ở mức độ trung hoà 75%. Điều này được giải thích là do khi axit acrylic trong mạng lưới gel được trung hoà bằng NaOH, nhóm cacboxylat tích điện âm trong mạch polyme sẽ sinh ra một lực đẩy tĩnh điện làm mở rộng mạng lưới. Lực đẩy tĩnh điện tăng khi tăng mức độ trung hoà đến một giá trị nhất định. Tuy nhiên, tiếp tục tăng mức độ trung hoà làm giảm độ hấp thụ nước do hiệu ứng chắn điện tích của Na⁺

đư trong môi trường gây trương. Cation dư chắn anion cacboxylat và ngăn chặn lực đẩy tĩnh điện hiệu dụng anion- anion gây mở rộng mạng lưới. Ngoài ra khi tăng mức độ trung hoà, áp suất thẩm thấu giữa pha dung dịch và pha gel giảm làm giảm độ hấp thụ nước.

3.6. Hình thái học bề mặt

Hình thái học bề mặt của 2 mẫu polyme siêu hấp thụ nước AMS-1 và AMS-2 được quan sát bằng cách chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được biểu diễn trên hình 5.



Hình 5: Ảnh SEM của mẫu polyme siêu hấp thụ nước AMS-2 (a) và AMS-1 (b)

Quan sát hình 5 thấy rằng bề mặt các hạt polyme không đồng đều, gợn và có các vi mao quản. Bề mặt gợn và có các vi bao quản này là phù hợp cho quá trình thâm nhập của nước vào mạng lưới polyme.

4. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu điều kiện tối ưu để tổng hợp 2 sản phẩm polyme siêu hấp thụ nước AMS-1 và AMS-2 (trùng hợp ghép AA và AM lên tinh bột có mặt chất tạo lưới MBA). Điều kiện tối ưu để tổng hợp AMS-1 là: hàm lượng MBA 0,03%, hàm lượng KPS 0,8%, nhiệt độ 70°C, mức độ trung hoà 75%, độ hấp thụ nước cực đại đạt được là 410 g/g. Đối với AMS-2, điều kiện tối ưu là: hàm lượng MBA 0,024%, hàm lượng KPS 1,0%, nhiệt độ 70°C, độ hấp thụ nước cực đại là 325g/g.

- Tăng hàm lượng tinh bột làm giảm độ hấp thụ nước của sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Das, V. K. Kothari, S. Makhija, K. Avyaya. J.

- Appl. Polym. Sci., **107**, 1466 - 1470 (2008).
2. R. H. Todd, S. K. Daniel. Polymer, **49**, 1993 - 2007 (2008).
3. C. Ni, X. Zhu. Eur. Polym. J., **40**, 1075 - 1080 (2004).
4. P. Chen, W. Zhang, W. Luo, Y. Fang. J. Appl. Polym. Sci., **93**, 1748 - 1755 (2004).
5. K. Kabira, H. Omidian, S. A. Hashemi, M. J. Zohuriaan- Mehr. Eur. Polym. J., **39**, 1341 - 1348 (2003).
6. V. D. Athawale, V. Lele. Starch, **53**, 7 - 13 (2001).
7. S. Lu, M. Duan, S. Lin. J. Appl. Polym. Sci., **88**, 1536 - 1542 (2003).
8. A. Hashem, M. A. Afifi, E. A. El-Alfy and A. Hebeish. American Journal of Applied Sciences, **2(3)**, 614 - 621 (2005).
9. Nguyen Thanh Tung, Nguyen Van Khoi. Vie. J. Chem., **47**(special issue), 148 - 153 (2009).
10. Nguyen Thanh Tung, Nguyen Van Khoi. Vie. J. Chem., Vol. 48 (5) (2010).
11. Nguyen Thanh Tung, Nguyen Van Khoi, Nguyen Quang Huy, Tran Vu Thang. Advances in Natural Sciences, (in press).
12. Huy N. Q., Ha P. T. T., Hung H. T., Tung N. T., Khoi N. V., Vie. J. Chem., **41(2)**, 127 - 131 (2003).

Liên hệ: Nguyễn Thanh Tùng

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam – 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.