

Vật liệu hấp thụ dầu từ copolyme ghép của sợi tre và các alkyl acrylat

Nguyễn Trung Đức, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Thị Miên, Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Khôi*

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 16.12.2014, ngày chuyển phản biện 24.12.2014, ngày nhận phản biện 26.1.2015, ngày chấp nhận đăng 31.1.2015

Polyme hấp thụ dầu được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp ghép butyl acrylat (BA) và lauryl metacrylat (LMA) lên sợi tre (BF) sử dụng chất khơi mào 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN), có mặt chất khâu mạch divinyl benzen (DVB). Copolyme ghép được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM). Đặc tính trương của các vật liệu hấp thụ dầu được nghiên cứu là một hàm của độ phân cực dung môi và nhiệt độ. Từ những quan sát này thấy rằng, khi nhiệt độ giảm, độ hấp thụ cũng giảm và cả độ tương hợp của mạch polyme với dung môi hữu cơ cũng như mật độ liên kết ngang của cấu trúc mạng không gian đều đóng vai trò quan trọng.

Từ khóa: alkyl acrylat, copolyme ghép, hấp thụ dầu, sợi tre.

Chỉ số phân loại 1.4

OIL-ABSORBENT MATERIALS FROM GRAFT COPOLYMER OF BAMBOO FIBER AND ALKYL ACRYLATES

Summary

Oil-absorbent polymers have been synthesized by graft polymerization of butyl acrylate (BA) and lauryl methacrylate (LMA) onto bamboo fiber (BF) using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator in the presence of divinyl benzene (DVB) as crosslinking agent. The graft copolymers have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The swelling characteristic of oil-absorbent materials have been studied in a function of the solvent polarity and temperature. It is found that when the temperature decreases, the oil absorption also decreases, and both the compatibility of the polymer chain with the organic solvents and the crosslinking density of the networked structure play a key role.

Keywords: alkyl acrylate, bamboo fiber, graft copolymer, oil-absorbent.

Classification number 1.4

Giới thiệu

Các loại sợi lignoxenlulozơ như sợi đay, sợi dứa dại, sợi dăm bụt Đông Ấn (kenaf) và sợi tre là những nguyên liệu rẻ tiền, có khả năng tái tạo và dễ dàng khai thác từ thiên nhiên. Chúng có một số ưu điểm như tỷ trọng thấp và mềm dẻo. Sợi tre là một loại sợi lignoxenlulozơ tự nhiên với trữ lượng dồi dào, có nhiều ở châu Á, Trung và Nam Mỹ [1]. Ở Việt Nam, tre là lâm sản ngoài gỗ và được coi là một trong những vật liệu thay thế trong công nghiệp gỗ để bảo vệ tài nguyên rừng đang bị thu hẹp, bởi khả năng sinh trưởng nhanh, thời gian tái sinh ngắn và dễ dàng nhân rộng. Tre được kỳ vọng sẽ là nguồn tài nguyên bền vững không bị khai thác ồ ạt. Tuy nhiên, sợi tre cần được biến tính khi sử dụng trong thực tế [2].

Trùng hợp ghép là phương pháp thường được sử dụng để biến tính bề mặt polyme và là một công cụ quan trọng để biến đổi các tính chất vật lý và hóa học của polyme. Trong quá trình ghép, mạch nhánh được liên kết cộng hóa trị với mạch chính của polyme hoặc chất nền để tạo thành copolyme có cấu trúc nhánh. Copolyme ghép có nhiều tính chất hữu ích và khác với từng polyme riêng lẻ. Ghép các vinyl monome lên sợi lignoxenlulozơ đã được thực hiện bằng quá trình trùng hợp gốc tự do sử dụng chất khơi mào hóa học [3].

Trong diễn biến của một vụ tràn dầu lớn gần đây (khoảng 5 nghìn thùng/ngày) ở Vịnh Mexico sau vụ nổ

*Tác giả chính; Email: khoinguyen56@gmail.com

dàn khoan dầu ngoài khơi tháng 4.2010, những nỗ lực ứng phó với dầu tràn bao gồm kiểm soát các đám cháy, phân tán và bít các giếng khoan đã được thực hiện nhưng chỉ thành công một phần. Một vấn đề mới nổi có ý nghĩa toàn cầu và tính khẩn thiết hiện nay là phải kiểm soát sự cố tràn dầu (dù là vô tình hay cố ý) trong quá trình khai thác, vận chuyển và lưu trữ.

So với các vật liệu truyền thống, một số copolyme ghép của alkyl acrylat lên sợi xenlulozơ đã được nghiên cứu. Các tính chất như diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao và tỷ trọng thấp dẫn tới các đặc tính như tính kỵ nước và ưa dầu, khả năng và tốc độ hấp thụ lớn khiến các copolyme ghép trở thành vật liệu hấp thụ tốt [4-6].

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp thụ dầu được tổng hợp từ quá trình trùng hợp ghép butyl acrylat (BA) và lauryl metacrylat (LMA) lên sợi tre (BF) với chất khâu mạch divinyl benzen (DVB), sử dụng chất khơi mào 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) (lần lượt được ký hiệu là LMA-BF và BA-BF). Copolyme ghép được đặc trưng bởi ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Đặc tính trương của vật liệu hấp thụ dầu trong dầu thô, dầu đậu nành và các dung môi có độ phân cực khác nhau đã được nghiên cứu.

Thực nghiệm

Hóa chất

Sợi tre (BF) có kích thước trung bình 0,04 m được cung cấp bởi Trung tâm Polyme - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. BF được xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1M ở 30°C trong 72 giờ để loại bỏ lignin, hemixenlulozơ và pectin. Sau đó chúng được rửa sạch bằng nước cất đến trung hòa và được làm khô. Tất cả các hóa chất, dung môi được sử dụng ngay không qua tinh chế. Lauryl methacrylate (LMA), butyl acrylate (BA), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), N,N-dimethyl formamide (DMF), divinyl benzene (DVB), etanol tuyệt đối, metanol, isopropanol (IPA), axeton, tetrahydrofuran (THF), diethylether, chloroform, carbon tetrachloride, benzene, toluene, n-hexane là loại hóa chất phân tích dùng trong phòng thí nghiệm (Trung Quốc). Dầu thô (mỏ Đại Hùng) được cung cấp bởi Trung tâm Nghiên cứu thăm dò và khai thác dầu khí - Viện Dầu khí Việt Nam. Dầu đậu nành là loại dầu ăn từ Công ty Cổ phần dầu thực vật Tường An.

Tổng hợp

Phản ứng được thực hiện trong khí quyển nitơ, trong bình cầu 3 cổ dung tích 150 ml được lắp máy khuấy và sinh hàn hồi lưu. BF (1,0 g) được ngâm trong 15 ml DMF trong 4 giờ và một lượng chính xác monome (LMA hoặc BA) và chất khâu mạch DVB được cho vào trong bình. Bình phản ứng được đặt vào bể điều nhiệt được điều chỉnh ở nhiệt độ xác định. Một lượng tính toán trước AIBN được thêm từ từ vào hỗn hợp phản ứng và khuấy đều. Sau 4 giờ, gel tạo thành được rót vào trong 100 ml etanol tuyệt đối để kết tủa sản phẩm, rồi sau đó rửa nhiều lần bằng etanol tuyệt đối và chiết Soxhlet với axeton để loại bỏ homopolyme và monome dư. Polyme hấp thụ dầu được cắt thành miếng nhỏ và sấy khô trong chân không ở 60°C đến khối lượng không đổi.

Điều kiện tổng hợp LMA-BF: LMA 25 ml (0,085 mol), AIBN 0,33 g (0,002 mol) và DVB 0,23 ml ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mol), nhiệt độ 75°C.

Điều kiện tổng hợp BA-BF: BA 20 ml (0,14 mol), AIBN 0,178 g ($1,08 \cdot 10^{-3}$ mol) và DVB 0,3 ml ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol), nhiệt độ 75°C.

Đặc trưng

- Phổ FTIR: được ghi trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier Nicolet (IMPACT 410, USA) trong khoảng 4000-400 cm^{-1} . Mẫu được nghiền và trộn với bột KBr khan.

- Hình thái học bề mặt của các mẫu BF, LMA-BF và BA-BF được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) model JEOL 6390 (Nhật Bản).

Độ trương trong dung môi hữu cơ

Độ trương của polyme hấp thụ dầu được xác định trong các dung môi có độ phân cực khác nhau ở $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sử dụng các ống đựng mẫu (vial) 5 ml: nước, metanol, etanol, isopropanol, axeton, THF, diethylether, chloroform, carbon tetrachloride, benzene, toluene, n-hexane. Khối lượng của mỗi ống rỗng được ghi lại và sau đó một lượng nhất định polyme khô được thêm vào mỗi ống. Các ống được cân và ghi lại khối lượng polyme khô ($W_{\text{khô}}$). Sau đó các ống được đổ đầy dung môi và để hấp thụ cân bằng trong 48 giờ. Lượng dung môi dư được loại bỏ khỏi ống và gel được cân lại ($W_{\text{ướt}}$). Lượng dung môi bị hấp thụ được tính toán dựa trên chênh lệch khối lượng. Độ trương (Q) được xác định bởi công thức sau:

$$Q = \frac{W_{\text{ướt}} - W_{\text{khô}}}{W_{\text{khô}}}$$

Độ hấp thụ dầu trong hỗn hợp dầu/nước

0,9 g dầu đậu nành hoặc dầu thô được trộn với 60 ml nước cất trong bình nón 100 ml trên máy khuấy từ với vận tốc 150 vòng/phút trong 10 phút. Sự khuấy trộn có thể làm dầu nổi lên trên bề mặt nước và hình thành lớp váng dầu. LMA-BF hoặc BA-BF được thả vào trong hỗn hợp dầu/nước và lắc trong 60 phút ở 25°C. Sau đó, mẫu được lấy ra khỏi bình bằng sàng lưới, để ráo trong 1 phút rồi cân. Lượng dầu hấp thụ được xác định bằng cách cân khối lượng mẫu trước và sau khi hấp thụ, và được tính theo công thức sau:

$$Q_i = (M_t - M_i - M_w)/M_i$$

Trong đó Q_i là lượng dầu hấp thụ được tính theo số gam dầu trên 1 gam mẫu, M_t là khối lượng của chất hấp thụ sau khi để ráo (g), M_i là khối lượng ban đầu của chất hấp thụ (g) và M_w là lượng nước hấp thụ trong mẫu (g) được xác định bằng phương pháp chiết trong dung môi n-hexan.

Khả năng tái sử dụng của chất hấp thụ dầu: mẫu sau khi hấp thụ được lấy ra bằng sàng lưới, sau đó được đặt trên phễu thủy tinh xốp và hút chân không trong 10 phút trước khi cân. Dầu sẽ được hoàn nguyên mà không gây phá hủy cấu trúc của vật liệu hấp thụ dầu. Chu trình hấp thụ/hoàn nguyên được lặp lại 6 lần để đánh giá khả năng tái sử dụng của chất hấp thụ.

Kết quả và thảo luận

Phổ FTIR

Kết quả FTIR của BF, LMA-BF và BA-BF được thống kê trong bảng 1.

Bảng 1: kết quả FTIR

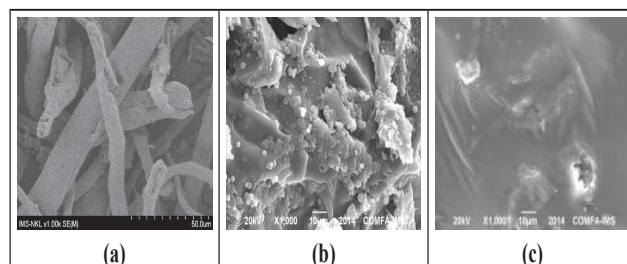
	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CH}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CH aliphatic}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{COO}} (\text{cm}^{-1})$
BF (cellulose)	3423	2903	-	-
LMA-BF	3344	2931	2860	1728
BA-BF	3330	2924	2865	1739

Từ phổ FTIR của BF, LMA-BF và BA-BF, rõ ràng là ngoài những peak có mặt trong BF, xuất hiện thêm hai peak ở 2860 cm^{-1} và 1728 cm^{-1} trong LMA-BF, 2865 cm^{-1} và 1739 cm^{-1} trong BA-BF tương ứng. Điều này được gán cho sự có mặt của mạch béo và dao động

biến dạng kéo của nhóm C=O. Từ dữ liệu phổ FTIR, có thể kết luận rằng các vật liệu thu được là copolyme được chức hóa trên mạch chính xenlulozo.

Hình thái học bề mặt

Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của BF, LMA-BF và BA-BF được thể hiện ở hình 1.

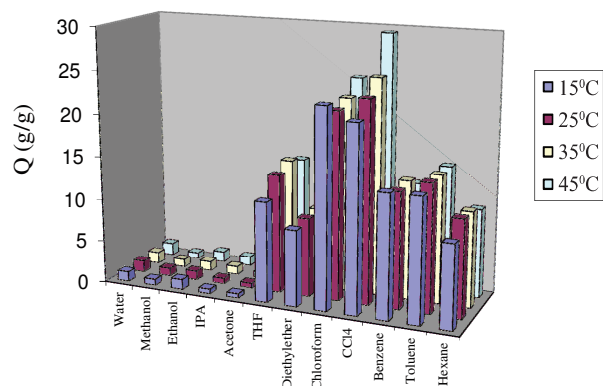


Hình 1: ảnh SEM của BF (a), LMA-BF (b) và BA-BF (c)

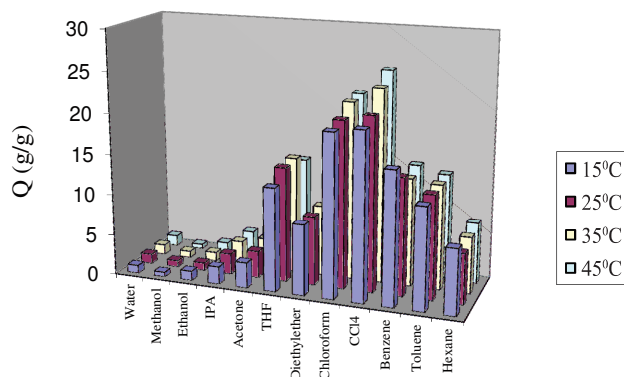
Có thể quan sát thấy bề mặt BF chưa qua xử lý nhẵn do sự che phủ vốn có của sáp thực vật. Sau phản ứng trùng hợp ghép, copolyme ghép được phân bố đồng thể hơn trên bề mặt của BF và vật liệu chuyển thành polyme mạng không gian đồng thể có cấu trúc xốp. Có thể, điều này mở ra cho vật liệu khả năng giữ một số dung môi trong cấu trúc mạng lưới.

Độ trương trong dung môi hữu cơ

Đặc tính trương của LMA-BF trong các dung môi có độ phân cực khác nhau từ n-hexan tới nước ở 25°C trong khoảng thời gian 48 giờ đã được nghiên cứu (hình 2). Độ hấp thụ tăng khi tăng độ phân cực từ n-hexan và giá trị cực đại đạt được với cacbon tetrachloride. Mặt khác, gel bị co ngót trong những dung môi phân cực hơn. Đặc biệt, gel hấp thụ lượng lớn dung môi clo hóa như chloroform và cacbon tetrachloride. Hơn nữa, LMA-BF trương vừa phải trong các dung môi ete (diethyl ether, THF), hợp chất thơm (benzen, toluen) và dung môi béo (hexane). Trong các dung môi phân cực hơn như nước, ancol (metanol, etanol, isopropanol), xeton (axeton), LMA-BF gần như không trương ($Q < 1$). Đặc tính trương của BA-BF cũng có xu hướng tương tự nhưng độ trương nhỏ hơn LMA-BF (hình 3). Đặc tính trương này của polyme hấp thụ dầu chủ yếu phụ thuộc tính tương hợp của mạch polyme với môi trường. Sợi ghép ankyl acrylat không cho phép các phân tử có độ phân cực cao thâm nhập vào mạng lưới polyme, trong khi các dung môi phân cực được hấp thụ. Sau đó, sự phụ thuộc của độ trương vào nhiệt độ của polyme hấp thụ dầu được khảo sát.



Hình 2: độ trương (Q) của LMA-BF trong dung môi hữu cơ ở các nhiệt độ khác nhau



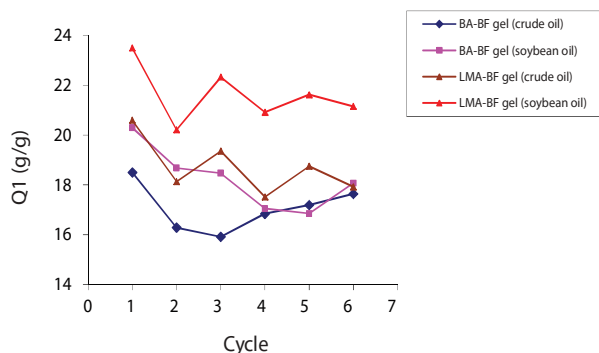
Hình 3: độ trương (Q) của BA-BF trong dung môi hữu cơ ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả được phân loại cho thấy, trong các dung môi sau đây độ trương không thay đổi ở cả nhiệt độ cao và thấp: nước, metanol, etanol, isopropanol, axeton, carbon tetrachloride và n-hexan. Giá trị Q giảm tới đa 25% khối lượng ở các dung môi sau tại nhiệt độ thấp (15°C): THF, diethylether, chloroform, benzene, toluene và hexane. Đặc điểm thứ hai đặc biệt đáng chú ý là sự thay đổi độ trương và màu sắc từ trong suốt tới mờ đục ở 15°C. Hiện tượng chuyển pha này là do sự kết tinh của mạch ankyt dài giữa LMA và BA.

Độ hấp thụ dầu

Như được biểu diễn trên hình 4, độ hấp thụ dầu của BA-BF đối với dầu thô và dầu đậu nành tương ứng là 18,5 và 20,3 g/g trong khi giá trị này ở LMA-BF tương ứng là 20,6 và 23,5 g/g. Điều đó có nghĩa là quá trình trùng hợp ghép rất hữu ích để tạo nên loại vật liệu có hiệu năng hấp thụ dầu cao. Độ hấp thụ dầu của LMA-BF cao hơn BA-BF. Điều này chứng tỏ rằng LMA-BF với mạch ankyt dài hơn có thể cải thiện đáng kể tính kỵ nước và ưa dầu. Bên cạnh đó, có thể thấy rằng vật liệu

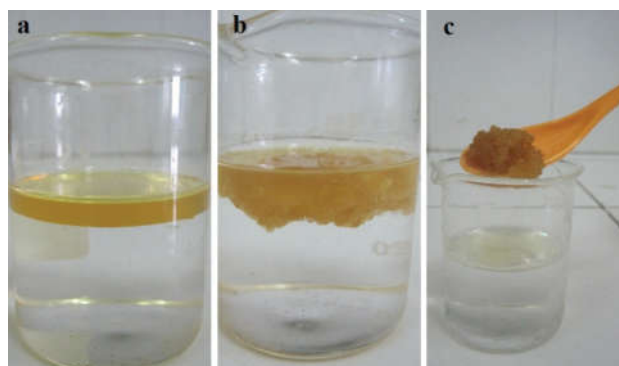
hấp thụ dầu thể hiện khả năng hấp thụ cao với dầu đậu nành, điều này chủ yếu liên quan tới độ nhớt thấp của chúng. Dầu có độ nhớt thấp dễ dàng khuếch tán vào trong mạng lưới và bị giữ lại trong cấu trúc mao quản.



Hình 4: khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp thụ dầu

Khả năng tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng thay đổi với độ hấp thụ của LMA-BF và BA-BF đối với dầu thô và dầu đậu nành sau 6 chu kỳ hấp thụ/hoàn nguyên được thể hiện trên hình 4.



Hình 5: quá trình làm sạch dầu đậu nành khỏi nước:
(a) Dầu đậu nành nổi trên mặt nước; (b) dầu được hấp thụ bởi LMA-BF;
(c) LMA-BF chứa dầu được vớt ra

Có thể thấy rằng khả năng hấp thụ dầu giảm nhẹ trong toàn bộ chu kỳ và độ hấp thụ dầu giảm không quá 20% sau 6 chu kỳ hấp thụ/hoàn nguyên. Sự giảm độ hấp thụ chủ yếu do dầu còn dư trong mạng lưới của sợi ghép. Quan trọng là khoảng hơn 90% thể tích dầu hấp thụ có thể được thu hồi bằng lọc chân không. Khi chân không được thiết lập trong hệ thống thu hồi dầu, dầu hấp thụ ngay lập tức được nhả ra và chuyển vào bên trong bình chứa từ phễu lọc. Việc thu hồi dầu từ sợi ghép thông qua lực ép cơ học mạnh có thể dẫn tới suy giảm khả năng hấp thụ vốn có của chất hấp thụ

mao quản do biến dạng cơ bất thuận nghịch. Kết quả là vật liệu hấp thụ chỉ có thể sử dụng với số lần hạn chế.

Kết luận

Polyme hấp thụ dầu được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp ghép ankyl acrylat (LMA, BA) lên BF có mặt chất khâu mạch DVB và chất khơi mào AIBN. Đặc tính trương của vật liệu được nghiên cứu là một hàm của độ phân cực dung môi và nhiệt độ. Khả năng hấp thụ dầu và tái sử dụng của vật liệu trong dầu thô và dầu đậu nành cũng được đánh giá. Dầu hấp thụ có thể dễ dàng thu hồi với sự hỗ trợ của máy vắt cơ học đơn giản mà không làm suy giảm độ hấp thụ sau một số lần tái sử dụng. Kết quả cũng cho thấy rằng trùng hợp ghép lên sợi xenlulozơ là một phương pháp hiệu quả

để chế tạo một loại vật liệu hấp thụ dầu sử dụng để loại bỏ dầu tràn quy mô lớn trên bề mặt nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Rassiah and M.M.H. Megat Ahmat (2013), *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **7(8)**, 247.
- [2] H.P.S. Abdul Khalil, I.U.H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan, Y.S. Hadi (2012), *Materials and Design*, **42**, 353.
- [3] S. Kalia and M.W. Sabaa (eds.) (2013), *Polysaccharides based graft copolymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] H. Zhu, Chen S, C. Deng, Y. Huang, H. He, Y.X. Mu, Q. Wu, S. Wang (2011), *Advances in Biomedical Engineering*, **3-5**, 241.
- [5] N.A. Ibrahim, W.M.Z. Wan Yunus, F.A.F. Abu-Ilaiwin, M.Z.A. Rahman, M.B. Ahmad and K.Z.M. Dahlan (2003), *Polymer International*, **52**, 1119.
- [6] Y. Gao, Y. Zhou, X. Zhang, P. Qu (2012), *BioResources*, **7(1)**, 135.