

ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên em xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến **ThS Đặng Chinh Hải** đã nhiệt tình hướng dẫn em hoàn thành đồ án này.

Em cũng xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo Bộ môn Kỹ thuật môi trường; các thầy cô, các cán bộ phòng thí nghiệm trực thuộc các khoa, bộ môn của trường, Viện kỹ thuật hóa học, Trung tâm sắc ký khí Đại học Bách Khoa Hà Nội đã tạo điều kiện tốt nhất cho em trong suốt thời gian làm đồ án của em.

Em xin chân thành cảm ơn những thầy cô đã tận tình dạy dỗ em trong suốt thời gian em học tại trường.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng tháng 11 năm 2011
sinh viên

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Các loại sợi dệt khác nhau	3
Bảng 1.2: Các tính chất của các cấu tử trong dầu thông	9
Bảng 1.3: Tính chất vật lý của α -pinen và β -pinen	11
Bảng 3.1: Các thông số lý hóa của dầu thông	37
Bảng 3.2: Ảnh hưởng của lượng axit H_2SO_4 trong phản ứng sulfat hóa dầu thông (phản ứng thực hiện ở $30^{\circ}C$ và 5h)	38
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ trong phản ứng sulfat hóa dầu thông (Với 3ml H_2SO_4 85% và thời gian 5h)	40
Bảng 3.4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình sulfat hóa (3ml H_2SO_4 85%, nhiệt độ $30^{\circ}C$)	42
Bảng 3.5: Khả năng tẩy rửa của dầu thông sulfat hoá có tác động cơ học, dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính và xà phòng	44
Bảng 3.6: Các thông số hoá lý của dầu thông sulfat hoá	46

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Sự hình thành các mixen	13
Hình 1.2: Sự vẩy bản do một chất béo	17
Hình 1.3: Sự tẩy rửa vết bản có chất béo	18
Hình 2.1: Thiết bị phản ứng và thiết bị tách chiết	26
Hình 2.2: Sơ đồ thiết bị xác định tỷ trọng	28
Hình 2.3: Thiết bị đo sức căng bề mặt	30
Hình 2.4: Sơ đồ thiết bị xác định độ nhớt	32
Hình 3.1: Ảnh SEM	34
Hình 3.2: Ảnh SEM về sợi cotton	35
Hình 3.3: Ảnh SEM về sợi và bề mặt vải trước khi nhiễm bẩn	36
Hình 3.4: Ảnh SEM về sợi và bề mặt vải khi bị nhiễm bẩn	36
Hình 3.5: Mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và lượng axit H ₂ SO ₄	38
Hình 3.6: Ảnh mẫu vải khả năng tẩy rửa dựa vào lượng axit H ₂ SO ₄	38
Hình 3.7: Mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và nhiệt độ tiến hành sunfat hóa	
Hình 3.8: Ảnh mẫu vải khả năng tẩy rửa dựa vào nhiệt độ	40
Hình 3.9: Mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và thời gian phản ứng	42
Hình 3.10: Ảnh mẫu vải khả năng tẩy rửa dựa vào thời gian phản ứng	43
Hình 3.11: Ảnh mẫu vải trắng, mẫu vải khả năng tẩy rửa của dầu thông sunfat hóa có tác động cơ học, dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính, xà phòng và mẫu vải bản	

Mục lục

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN LÝ THUYẾT	6
A. VẢI SỢI VÀ NGUỒN NHIỄM BẮN VẢI SỢI [1,3]	6
I. Giới thiệu chung về vải sợi	6
II. Cấu trúc và tính chất hoá lý vải sợi.	7
III. Các nguồn nhiễm bẩn vải sợi.	10
IV. Lựa chọn dầu thực vật thích hợp để tổng hợp chất hoạt động bề mặt.	11
B. NGUYÊN LIỆU VÀ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT	12
I. Nguyên liệu	12
II. Chất hoạt động bề mặt.	16
III. Những lý thuyết tẩy rửa khác nhau	20
IV. Phân loại chất hoạt động bề mặt.	24
V. Các phương pháp biến tính dầu thông.	25
CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM	29
I. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt từ dầu thông bằng phương pháp sulfat hoá	29
II. Đánh giá khả năng tẩy rửa của chất hoạt động bề mặt đã điều chế:	30
III. Xác định một số thông số hoá lý của chất hoạt động bề mặt:	31
CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	38
I. Nghiên cứu cấu trúc và bề mặt vải cotton	38
II. Cơ chế bám dính của dầu mỡ trên vải sợi	40
III. Khảo sát nguyên liệu dầu thông ban đầu:	41
<i>III.1. Thành phần dầu thông:</i>	41
<i>III.2. Các thông số hoá lý của dầu thông:</i>	41
IV Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình sulfat hóa dầu thông	38
<i>IV.1. Ảnh hưởng của lượng axit H₂SO₄</i>	42
<i>IV.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ:</i>	44
<i>IV.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng.</i>	46

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

<i>IV.4. So sánh khả năng tẩy rửa của dầu thông sulfat hóa có tác động cơ học, dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính, xà phòng:</i>	48
V. Các thông số hoá lý của dầu thông sulfat hoá:.....	50
KẾT LUẬN	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	53

Hơn 10 năm trở lại đây, công nghiệp dệt đã có sự tăng trưởng đáng kể và thực sự đã giữ vai trò quan trọng trong nền kinh tế quốc dân. Các sản phẩm của ngành dệt không chỉ được tiêu thụ ở thị trường nội địa mà còn xuất khẩu sang những thị trường rất khó tính về các sản phẩm may mặc như Mỹ, Châu Âu. Vì vậy, cạnh tranh và thách thức đang là động lực thúc đẩy mỗi doanh nghiệp dệt may cần phải xác định được các yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp tới khả năng nâng cao ưu thế sản phẩm. Trong đó, vấn đề xử lý vải sợi trước khi nhuộm, in hoa... là vấn đề cấp thiết đối với ngành công nghiệp dệt nước ta.

Các loại sợi thiên nhiên và sợi hoá học đều chứa một lượng tạp chất nhất định và sau khi dệt sợi đó lại chứa thêm hồ, dầu mỡ từ máy dệt. Hàm lượng tạp chất và dầu mỡ dính trên vải sợi tuy nhỏ nhưng nó ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình nhuộm, in hoa và sử dụng vải. Vì vậy, trước khi nhuộm và in hoa các loại vải đều được làm sạch hoá học hay thường gọi là chuẩn bị, tiền xử lý. Vải sợi sau xử lý không những dễ thấm nước, có độ trắng cao, mềm mại mà còn tăng khả năng hấp phụ thuốc nhuộm cao, làm cho nhuộm màu đều và bền đẹp hơn.

Trước đây, trong công nghiệp dệt việc xử lý vải sợi chủ yếu là dùng các phương pháp cơ học hoặc các loại hoá chất độc hại không thân thiện với môi trường. Nhưng ngày nay, với những tiến bộ của khoa học kỹ thuật, các chất tẩy rửa tổng hợp liên tục được cải tiến theo hướng nâng cao hiệu quả và thân thiện với môi trường. Một trong những khuynh hướng được ứng dụng nhiều nhất là sử dụng các nguyên liệu từ dầu thực vật, biến tính chúng thành các sản phẩm có hoạt tính bề mặt cao. Từ đó tổng hợp chất tẩy rửa có thành phần tối ưu, phù hợp với mục đích tẩy rửa nhất định.

Việc nghiên cứu chất hoạt động bề mặt thích hợp để tẩy sạch dầu mỡ bám trên vải sợi sau khi dệt là nhu cầu rất bức thiết, không chỉ của riêng các công ty dệt mà còn là nhu cầu chung của toàn ngành công nghiệp dệt may cũng như của toàn xã hội. Đồ án này nghiên cứu quá trình tổng hợp chất hoạt động bề mặt thân thiện với môi trường từ dầu thông để xử lý dầu mỡ trên vải sợi.

TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

A. VẢI SỢI VÀ NGUỒN NHIỆM BẢN VẢI SỢI [1,3]

I. Giới thiệu chung về vải sợi [3]

Ngày nay mọi người đều nhận thấy vải sợi sử dụng trong lĩnh vực may mặc gồm một số sợi dệt khác nhau mà mỗi loại đòi hỏi sự giặt ủi thích hợp, tác động một cách khác nhau dưới các tác dụng của nước, nhiệt độ, tác động cơ giới của máy và chất tẩy rửa.

Các sợi dệt được xếp thành các nhóm theo nguồn gốc của chúng :

- Sợi thiên nhiên :

Có thể thuộc thảo mộc (như bông, sợi gai) hoặc thuộc động vật (như len, tơ). Trong đó bông được sử dụng trong công nghiệp dệt với tỉ lệ lớn nhất 52÷60%, còn len chiếm từ 6÷9%.

- Sợi nhân tạo :

Dẫn xuất từ xenluloza (viscose, autate, rayonne...)

- Sợi hỗn hợp :

Sợi hỗn hợp gồm những hỗn hợp của sợi thiên nhiên và sợi tổng hợp như polyester-bông sợi. Sợi hỗn hợp phối hợp ưu điểm của từng loại sợi sử dụng.

- Sợi tổng hợp :

Được tạo thành từ dầu hoá : polyester, acrylic, polyamit...

Gồm những hỗn hợp của nhiều loại sợi (như polyeste-bông sợi), giúp phối hợp các ưu điểm của từng loại sợi sử dụng.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

Các loại sợi dệt khác nhau được tóm tắt ở bảng 1

Bảng 1.1 : Các loại sợi dệt khác nhau

Loại sợi	Đặc tính	Khuyến cáo xử lý
Sợi thiên nhiên thực vật: BÔNG - SỢI GAI	Dai, bền.	Chịu nhiệt cao, chà sát mạnh và xử lý bằng Clo.
Sợi thiên nhiên động vật: LEN – TƠ	Mỏng manh, mất 40% sức bền dai của chúng nếu bị ướt.	Phải xử lý thận trọng, giặt và xả ở nhiệt độ 20 đến 30°C là tối đa.
Sợi nhân tạo (viscose, axcetate)	Dẫn xuất của sợi thiên nhiên thực vật.	Không dùng Clo để xử lý.
Sợi hỗn hợp (hỗn hợp của sợi tổng hợp và thiên nhiên)	Ngày nay được sử dụng nhiều, loại sợi tân tiến này dung hoà sự thoải mái của sợi thiên nhiên với lợi ích của sợi tổng hợp.	Nhiệt độ giặt giữ cần chọn tùy theo loại sợi.
Sợi tổng hợp: NYLON – RILSAN	Có tính bền chắc. Chúng không để cho nước hoặc chất bẩn thấm sâu vào, ngoại trừ một số chất mỡ.	Ít chịu được nhiệt độ cao. Do đó việc tẩy rửa cần được xác nhận là thận trọng.

II. Cấu trúc và tính chất hoá lý vải sợi. [1,3]

II.1 Cấu trúc vải sợi. [1]

Vải được cấu tạo từ rất nhiều bó sợi, bó sợi gồm nhiều sợi. Mỗi sợi vải lại được tạo nên từ rất nhiều xơ, các xơ này sắp xếp một cách ngẫu nhiên và tạo ra một hệ thống mao quản với đường kính trung bình là 50nm. Giữa các bó sợi có khoảng cách và các bó sợi này lại được xếp chồng lên nhau để tạo ra độ dày của vải. Chính sự sắp xếp như vậy đã tạo ra một hệ thống các lỗ trống, giúp cho chất bẩn dễ dàng đi sâu vào cấu trúc vải.

II.2 Tính chất hoá lý vải sợi. [3]

Tất cả các loại xơ, sợi dệt dùng trong công nghệ dệt đều là các hợp chất cao phân tử. Tất cả các hợp chất cao phân tử đều khó hòa tan, chỉ có một số hợp chất cao phân tử có nhiệt độ nóng chảy cố định còn đa số khi gia nhiệt sẽ bị phân hủy trước khi chuyển sang trạng thái mềm hay chảy lỏng, hoặc bị phân hủy mà không chảy lỏng.

Cấu trúc lý học của các đại phân tử được chia thành các dạng như: dạng thẳng, dạng xoắn, dạng cuộn, dạng gấp khúc và cấu trúc dạng mắt lưới. Việc xác định được mức độ định hướng và mức độ sắp xếp các đại phân tử sẽ cho ta biết trạng thái lý học của từng loại sợi. Các sợi thiên nhiên như bông, đay, lanh và tơ tằm có độ định hướng các đại phân tử khá cao. Các cao phân tử dùng để sản xuất sợi hóa học là các đại phân tử phải có cấu trúc mạch thẳng dạng thớ và không có cấu trúc mắt lưới.

a. Sợi bông (sợi thiên nhiên):

- Thành phần chủ yếu chứa trong xơ là xenlulo ($C_6H_{10}O_5$)_n chiếm tới 96%, còn lại là các thành phần: keo pectin, nitơ, mỡ, sáp và tro.
- Khối lượng riêng vào loại trung bình: 1,5 g/cm³.
- Mềm mại, độ bền cơ học cao trong môi trường không khí và thấp trong môi trường nước.
- Độ ổn định hóa học tương đối tốt, khả năng nấu, tẩy, là và giặt thuận tiện.
- Có khả năng hút ẩm cao, thoát nhanh mồ hôi, đảm bảo được tính vệ sinh đối với mặt hàng may mặc, hàm ẩm của sợi khá cao $W = 8-12\%$. Tuy nhiên khi ngâm trong nước vải hút nước nhanh, dễ bị co (độ co dọc từ 1,5-8%), dễ bị nhàu nát khi mặc, dẫn nhiệt kém, khi là khó giữ nếp, nhiệt độ là thích hợp từ 140-150°C.

b. Sợi polyamit (sợi tổng hợp):

- Mạch đại phân tử chứa nhóm metylen (-CH₂-). Các nhóm này liên kết với nhau bằng mối liên kết peptit (-CO-NH-)
- Nguyên liệu ban đầu của sợi này là benzen và phenol.
- Độ bền kéo đứt và độ bền mài mòn cao (bền cao gấp 10 lần sợi bông, 20 lần len và 50 lần visco).

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

- Độ co dãn đàn hồi của sợi tương đối lớn, bền vững khi mài mòn, có khả năng nhuộm màu tốt cho nên khó bắt bụi, không bị nhàu nát.

- Độ hút ẩm thấp, khó bay hơi thoát khí. Hàm ẩm $W = 4 - 4,5\%$ trong không khí.

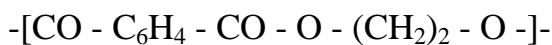
- Khả năng tĩnh điện của sợi cao nên gây khó khăn cho quá trình gia công.

- Chịu nhiệt kém do là sợi nhiệt dẻo, ở nhiệt độ $90 - 100^\circ\text{C}$ sợi bị kém bền rất nhanh và chuyển thành dạng chảy mềm.

- Có độ bền tương đối so với kiềem nhưng kém bền vững khi chịu tác dụng của axit đậm đặc. Dễ bị lão hóa dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời (hiệu ứng cứng).

c. Sợi polyeste:

- Các mắt xích trong sợi polyeste có dạng tổng quát sau:



- Đại phân tử của polyeste thể hiện tính bất đối rất cao giữa chiều dọc và chiều ngang. Mặt khác các nhóm $(-\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-})$ kém linh động, khó quay tự do, các nhân thơm hầu như được phân bố trong cùng một mặt phẳng trong mạch, làm cho các đại phân tử của polyeste kém linh động, dễ bó chặt vào nhau.

- Có nhóm este do liên hợp với nhân thơm nên có độ phân cực lớn.

- Sợi polyeste là loại sợi tổng hợp có độ bền cơ, độ bền nhiệt cao.

- Sợi polyeste tương đối bền với tác dụng của axit, với các chất oxi hoá và chất khử và với tác dụng của các dung môi hữu cơ thông thường. Nhưng sợi polyeste kém bền với các tác dụng của kiềem

- Sợi polyeste có khối lượng riêng bằng $1,38\text{g/cm}^3$. Do chứa nhóm ít ư nước, có cấu trúc chặt chẽ nên sợi này có hàm ẩm rất thấp. Vì hàm ẩm thấp nên sợi có khả năng cách điện cao và đồng thời dễ tích điện gây khó khăn cho quá trình dệt.

- Là loại sợi rất khó nhuộm.

Bề mặt của vải sợi polyeste là loại bề mặt không cực, có sức căng bề mặt yếu, cho nên các chất béo bám chặt vào sợi polyeste rất dễ dàng. Trái lại, bông sợi là có cực, có sức căng bề mặt lớn và vì vậy nó bị dây bẩn dầu khó khăn hơn

III. Các nguồn nhiễm bẩn vải sợi. [3]

Các vết bẩn thường gặp trong vải sợi có nhiều nguồn gốc khác nhau như trong sinh hoạt, sản xuất, do môi trường...

III.1. Phân loại chất bẩn ở vải sợi theo nguồn gốc:

Các loại vết bẩn gặp trong lĩnh vực giặt tẩy đồ vải có thể có những nguồn gốc khác nhau. Chúng có thể được gây ra từ:

- Chính thân thể con người. Chúng thường là các nhóm sau: chất nhờn ở da (vết đọng của mỡ và của da, đặc biệt là ở cổ áo và cổ tay)
- Môi trường (không khí, mồ hôi, bụi, cây cối...) hoặc các chất màu thiên nhiên (vết cỏ...) hoặc nhân tạo (kem dưỡng da, mực, dầu khoáng chất...)
- Thực phẩm: nhóm này chiếm phần lớn của nhóm. Số lượng và loại các vết bẩn từ thức ăn cực kỳ lớn, chúng thuộc các vết bẩn rắn (chocolat, trái cây...) hoặc lỏng (rượu, cafe...).
- Nghề nghiệp: các vết bẩn thường gặp. Vết bẩn dính trên quần áo của công nhân trong các nhà máy, trên giàn khoan ...

III.2. Phân loại chất bẩn theo quan điểm chất tẩy rửa:

Người ta thường chia các vết bẩn thành ba loại: vết bẩn béo, vết bẩn sơ sài, vết bẩn đặc biệt. Chúng cấu tạo bởi những yếu tố: tan trong nước (muối, đường...) hoặc không tan trong nước (mỡ...). Việc sắp xếp này ít nhiều mang tính nhân tạo, vì các vết bẩn tự nhiên tìm thấy ở vải vóc thường là những vết bẩn phối hợp. Chẳng hạn những vết bẩn dầu mỡ cộng với những vết bẩn đặc biệt...

Các loại vết bẩn trên dính vào vải sợi bằng nhiều cách. Có thể do việc bám dính bởi các lực vật lý, do tính chất lý hoá (những chất tiết béo cuộn dính bụi), hoá chất

Việc loại trừ các vết bẩn trong quá trình tẩy rửa có thể được nâng cao dựa vào sự thay đổi thời gian tẩy, tác động cơ học, nhiệt độ. Mặc dù vậy ở trong một số công nghệ tẩy giặt thì việc thực hiện tẩy giặt lại phụ thuộc vào sự tác động qua lại đặc biệt cặn bẩn, chất hoạt động bề mặt và các thành phần chất tẩy rửa. Nhưng điều đáng quan tâm nhất là sự tác động giữa các loại cặn bẩn khác nhau. Loại cặn bẩn khó loại trừ nhất là đối với sợi vải là chất tạo màu như muội than, các oxit kim

loại... Việc loại trừ cặn bẩn trên bề mặt vải sợi có thể kết hợp với các phản ứng hoá học hoặc có thể xảy ra mà không có sự thay đổi hoá học.

III.3. Nguyên nhân gây bẩn dầu mỡ trên vải sợi khi dệt: [1]

Vải được dệt từ sợi. Trước khi sợi qua máy dệt để tạo thành tấm vải thì các sợi này đã được đưa qua những dung dịch hoá chất (có chứa dầu) hoặc sáp. Mục đích của công đoạn này là để tránh cho sợi bị xù lông và để các sợi không bị dính vào nhau trong quá trình dệt (do dầu hoặc sáp bao quanh mỗi sợi làm giảm khả năng tĩnh điện của sợi). Các loại sợi dệt bao giờ cũng chứa một lượng tạp chất nhất định, sau khi dệt sợi đó lại chứa thêm dầu (bao gồm dầu mỡ từ máy dệt và dầu được đưa vào để bao quanh sợi nhằm chống lại sự tĩnh điện của sợi). Vì những lẽ đó mà vải mộc chưa có các tính chất sử dụng, chưa thể đem nhuộm và in hoa ngay được vì thuốc nhuộm và hoá chất sẽ khó khuếch tán vào vải làm cho mẫu khó đều, kém bền màu. Bởi vậy, trước khi nhuộm và in hoa tất cả các loại vải đều phải được làm sạch hoá học hay thường gọi là chuẩn bị, tiền xử lý. Vải đã qua chuẩn bị không những dễ thấm nước, thấm mồ hôi, có độ trắng cần thiết, nhăn mịn, mềm mại và đẹp mà còn có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm cao, làm cho màu dễ đều và bền hơn.

Để phục vụ cho công đoạn tiền xử lý trên vải sợi, chúng tôi đã nghiên cứu và tổng hợp ra chất hoạt động bề mặt có hoạt tính cao trong tẩy rửa đi từ các loại dầu thực vật sẵn có tại Việt Nam.

IV. Lựa chọn dầu thực vật thích hợp để tổng hợp chất hoạt động bề mặt. [3]

Trong những năm trở lại đây, dầu thực vật được ứng dụng khá rộng rãi trong công nghiệp bởi các chất thải có nguồn gốc thực vật có khả năng phân huỷ sinh học cao, không gây hại cho môi trường. Dầu thực vật có cấu trúc hoá học khác với các loại dầu khoáng. Chúng gồm các axit béo được nối với nhau qua cầu glycerin (triglyxerit). Dầu thực vật thường chứa hơn 98% triglyxerit và khoảng 2% sterol cùng các hydrocacbon ít hoạt động khác.

Dầu thực vật có ba điểm khác với các dầu gốc khác :

- Thành phần hoá học khá đồng nhất và được phân loại theo các axit béo chứa nhiều nhất trong dầu. Các axit này được chia thành axit no (axit Stearic, axit Palmitic...), axit không no một nối đôi (axit Linoleic) cùng các thành phần đặc biệt

khác. Đặc biệt dầu có hàm lượng axit oleic hơn 75% thì có độ ổn định oxy hoá cao hơn hẳn dầu không no có một nối đôi.

- Phân tử lượng cao, thường từ 850÷890 g/mol với các loại dầu oleic.
- Mức độ không no đáng kể của tri-glyxerit giúp cải thiện tính chất nhiệt độ thấp nhưng lại làm giảm độ bền oxy hoá.

Dầu thực vật được sử dụng khá rộng rãi trong công nghiệp, là nguyên liệu chủ yếu để chế tạo chất tẩy rửa. Có rất nhiều loại dầu thực vật được biến tính để tổng hợp chất tẩy rửa tiền vải sợi như: dầu thông, dầu dừa, dầu sỏ, dầu trầu... Tuy nhiên dựa trên tính chất tương đồng về cấu tạo của các hợp chất Tecpen trong dầu thông và các chất bám trên vải sợi, người ta thấy rằng chất tẩy rửa có nguồn gốc từ dầu thông có khả năng tẩy rửa cao nhất.

B. NGUYÊN LIỆU VÀ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

I. Nguyên liệu.

I.1 Dầu thông. [2,4,9,16,19]

Nhựa thông Việt Nam được tách ra từ 4 loại thông lấy nhựa chính:

- Thông nhựa (*pinus merkussi*), phân bố nhiều ở Quảng Ninh và Nghệ An.
- Thông 3 lá (*pinus khasya*), ở Lâm Đồng .
- Thông đuôi ngựa (*pinus massoniana*), ở Lạng Sơn, Quảng Ninh.

- Thông Caribe (*pinus caribasa*), ở Vĩnh Phúc, Yên Bái. Trong đó thông nhựa cho năng suất và chất lượng nhựa thông cao nhất. Dầu thông và tùng hương (*colophaly*) là hai sản phẩm của quá trình chế biến nhựa thông.

Sản phẩm nhựa thông, tùng hương, dầu thông trong những năm gần đây được thống kê như sau:

Thành phần trung bình của nhựa thông bao gồm: 71- 79% các axit nhựa, 14-20% dầu thông và tạp chất. Do đó khi chế biến 1 tấn dầu thông sẽ thu được khoảng 200kg dầu thông và 700kg tùng hương.

Từ nhựa thông có thể sản xuất ra các sản phẩm sau: [19]

- Dầu thông dùng để sản xuất hóa chất cơ bản bằng chưng cất phân đoạn và bán tổng hợp hóa học: α -pinen, β -pinen, Δ^3 -caren, terpineol, camphen, camphor...

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

- Dầu thông sản xuất ra sơn, vecni, xi đánh giày, nước hoa, thuốc trừ sâu, dung môi, dược phẩm, xà phòng, chất biến tính, phụ gia bôi trơn, nhựa cho cao su, giấy ...

- Colophan thông: sản xuất sơn, xà phòng, hồ giấy, vecni, mực in, cao su chất dẻo, luyện kim, pháo hoa, hàn thiếc, acquy, chất làm cứng tóc ...

Công nghệ chế biến dầu thông gồm ba công đoạn chính: Làm sạch nguyên liệu (nhựa thông), chưng theo hơi nước và tinh chế dầu thông.

Dầu thông đứng đầu danh sách các tinh dầu trên thế giới về mặt số lượng (khoảng 260.000tấn/năm, bằng 80% tổng sản lượng trên thế giới). Dầu thông là chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng, vị cay, không tan trong nước, tan theo bất kỳ tỉ lệ nào trong benzen, ete, dầu béo.

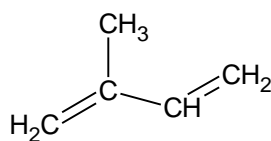
Dầu thông là một hỗn hợp phức tạp nhiều cấu tử, thành phần chủ yếu là các tecpen hydrocarbonat, có công thức chung là $(C_5H_8)_n$ (với $n=2, 3...$) và các setquitecpen. Dầu thông được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, y tế và đời sống ... Nó được dùng làm dung môi, làm nguyên liệu để điều chế camphora tổng hợp, tecpinhidrat, các tecpineol, thuốc trừ sâu và các chất thơm...

Bảng 1.2: Các tính chất của các cấu tử trong dầu thông [9]:

STT	Cấu tử	Công thức phân tử	Phân tử lượng	T°C sôi ở áp suất			Độ nhớt (cp)	Khối lượng riêng (kg/m ³)
				20 mmHg	40 mmHg	70 mmHg		
1	α -pinen	$C_{10}H_{16}$	136.23	51.8	66.8	155	1.7	857.8
2	β -pinen	$C_{10}H_{16}$	136.23	58.1	71.5	162	4.4	871.2
3	Δ^3 -caren	$C_{10}H_{16}$	136.23			170		861.5
4	Dipenten	$C_{10}H_{16}$	136.23	68.2	84.3	175		842.0
5	Limonen	$C_{10}H_{16}$	136.23			175		842.2
6	Silrestren	$C_{10}H_{16}$	136.23			176		848.0
7	α -felandren	$C_{10}H_{16}$	136.23	72.1	87.8	173		848.0
8	α -terpinen	$C_{10}H_{16}$	136.23			173		835.0
9	Terpinolen	$C_{10}H_{16}$	136.23			184		862.3
10	Sesquiterpen	$C_{15}H_{24}$	204					

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

Thành phần chính của một số loại tinh dầu thơm cây lá nhọn là các hợp chất có cấu tạo mạch thẳng và vòng, mà có thể coi như là các dime, trime, và polymer của izopren.



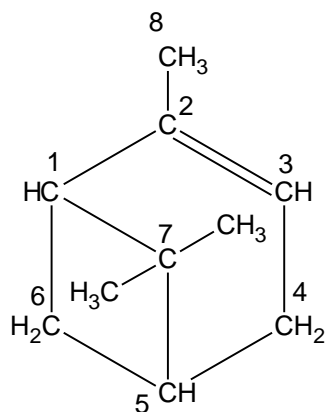
Izopren (2-metyl butadiene 1-3)

Đó là các hợp chất tecpen chứa 10 nguyên tử cacbon (dime của izopren), setquitecpen chứa 15 nguyên tử cacbon (trime), ditecpen chứa 20 nguyên tử cacbon (tetrame), tritecpen, tetratecpen v.v..

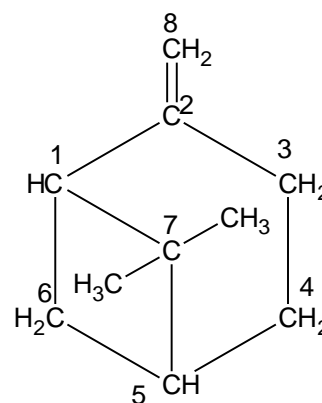
Thường người ta phân biệt các loại tecpen sau: monotecpen; setquitecpen; ditecpen; tritecpen; tetratecpen ...

Trong từng loại trên có các hợp chất chứa mạch thẳng, hợp chất chứa một mạch vòng, chứa hai mạch vòng.

Pinen (đặc biệt là α -pinen) là cấu tử chính và cũng chính là chỉ tiêu đánh giá chất lượng dầu thông. Pinen là chất lỏng sánh, không màu, để lâu chuyển sang hơi vàng, tan nhiều trong rượu etylic, axit axetic, toluen, xylen.[11]



$C_{10}H_{16}$ (α -pinen)



$C_{10}H_{16}$ (β -pinen)

Hai đồng phân chỉ khác nhau về vị trí nối đôi: Nối đôi 2-3 ở α -pinen và nối đôi 2-8 ở β -pinen.

+ α -pinen là đồng phân pinen quan trọng và phổ biến nhất. Hàm lượng của α -pinen trong dầu pinus palustris là 65%, trong dầu pinus pinaster thu được 70%, trong dầu pinus caribe thu được 70-80%. α -pinen có thể trải qua nhiều phản ứng và được ứng dụng trong công nghiệp chất thơm. α -pinen có thể chuyển hóa thành

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

pinane, là một vật liệu quan trọng trong công nghiệp chất thơm. α -pinen có thể izome hóa tạo thành β -pinen với độ chọn lọc cao.

+ β -pinen là thành phần của rất nhiều loại dầu thực vật, có phản ứng tương tự α -pinen. Nhiệt phân chuyển hóa thành myrcen, là nguyên liệu quan trọng trong các terpen vòng, sử dụng trong công nghiệp tẩy gỉ cặn. Phản ứng cộng hợp với formandehyt tạo thành nopyl, nopyl axetat được sử dụng như là nguyên liệu của chất thơm.

Bảng 1.3: Tính chất vật lý của α -pinen và β -pinen [11]

STT	Tên cấu tử	$T_s(^{\circ}\text{C})$	Khối lượng riêng ở 20°C	Chỉ số khúc xạ ở 20°C	$T_{nc}(^{\circ}\text{C})$
1	α -pinen	218.8÷219.4	0.953	1.4831	35
2	β -pinen	209÷210	0.919	1.4747	32÷33

1.2 Tính chất không bền nhiệt của dầu thông [19]

Dầu thông là hợp chất hữu cơ thuộc hệ không bền nhiệt, nhiều cấu tử thành phần dễ bị phân hủy, chuyển hóa hay trùng hợp ở nhiệt độ sôi dưới áp suất thường ($p=760\text{mmHg}$), nhất là khi thời gian kéo dài.

Dưới tác động của nhiệt, α -pinen bị chuyển hóa dần thành allocimen, dipenten, do các phản ứng vòng hóa và trùng hợp của allocimen mà chuyển hóa thành α , β và γ - pinonen với một lượng nhỏ dime của allocimen, còn β -pinen chuyển hóa dần thành myrcen. Khả năng phân hủy của α -pinen và β -pinen phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian gia nhiệt (thời gian lưu của vùng nhiệt độ cao). Nhiệt độ càng tăng hằng số tốc độ càng lớn và thời gian phản ứng càng giảm.

Độ bền nhiệt của Δ^3 - caren, camphen tricyclen và các cấu tử khác trong dầu thông đều cao hơn đáng kể so với α , β - pinen. Nhiệt độ chưng cất tối đa ở đáy tháp được chọn theo độ bền nhiệt của α , β - pinen. Sự phân hủy nhiệt còn xảy ra trong tháp do sự quá nhiệt cục bộ. Để tránh sự phân hủy nhiệt, quá trình chưng cất chân không được chọn để tách α -pinen từ dầu thông.

II. Chất hoạt động bề mặt [3,12].

II.1. Các định nghĩa:

Để hiểu về tính chất hóa lý của chất hoạt động bề mặt chúng ta cần hiểu một số định nghĩa sau:

II.1.1. Những sức căng bề mặt /giao diện. [3]

a. Sức căng bề mặt

Các lực hút được gọi là những lực Van Der Waals – tác động giữa các phân tử. Trong một chất lỏng cho sẵn, một phân tử riêng biệt cứ mỗi lúc lại ở vào vị trí trung tâm của một trường lực giữa những lực hấp dẫn lẫn nhau, mang dạng hình cầu đối xứng, trường lực này được tạo nên bởi những phân tử kế cận. Hợp lực của Van Der Waals này bằng không.

Nhưng trên mặt của chất lỏng thì mọi sự diễn ra khác hẳn: các phân tử lại bị đặt vào một trường lực không đối xứng. Về phía pha khí, hấp dẫn lực, do các phân tử bị phân tán mỏng, thì hầu như không đáng kể. Về phía chất lỏng, lực hút được tạo ra từ các phân tử tương tự, cũng mạnh mẽ như ở ngay giữa lòng chất lỏng đó.

Do đó, các phân tử ở trên bề mặt chất lỏng chịu tác dụng bởi một hợp lực có khuynh hướng đẩy các phân tử này về phía bên trong. Trên bình diện vĩ mô, hợp lực này tác động để thu nhỏ bề mặt trống trải tiếp giáp với không khí. Chẳng hạn hợp lực này sẽ tạo dạng hình cầu khi một giọt nước rơi tự do trong chân không. Trường lực không cân đối ở bề mặt chất lỏng có thể tượng trưng bởi một lượng “năng lượng tự do bề mặt”.

Năng lượng này như chúng ta đã nhận thấy, có khuynh hướng làm mặt phẳng co lại. Ngược lại, một công tương đương với năng lượng tự do này phải được cung cấp nếu ta muốn tăng phạm vi bề mặt được biểu hiện bằng Joule.

Năng lượng tự do tính trên một đơn vị diện tích bề mặt được gọi là sức căng bề mặt. Thật vậy, theo quan điểm toán học và thứ nguyên, năng lượng tự do được biểu diễn bằng Joule trên mét vuông tương đương với một sức căng được biểu diễn bằng Newton trên mét (công: $F \cdot d$; diện tích = d^2), do đó sức căng bề mặt là: $F \cdot d / d^2 = F/d$ nghĩa là N/m.

Trong thực tế người ta sử dụng N/m làm đơn vị sức căng bề mặt.

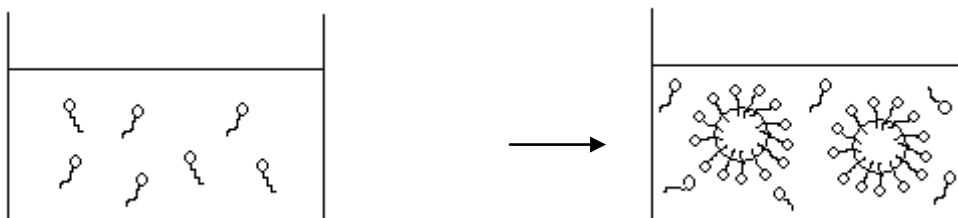
b. Sức căng giao diện

Bây giờ chúng ta hãy xét các trường hợp chất lỏng không thể trộn lẫn hay giữa một chất rắn và một chất lỏng. Lẫn ranh tách biệt hai chất này, được gọi là giao diện, có các điểm chung với bề mặt phân chia giữa một chất lỏng và một chất khí. Cứ mỗi đơn vị diện tích, kèm theo một năng lượng tự do. Năng lượng tự do này được biểu diễn bằng Joule trên đơn vị diện tích được gọi là sức căng giao diện. Năng lượng và sức căng giao diện này quả thật trên quan điểm toán học, tương đương với một lực (sức căng) trên đơn vị chiều dài. Vậy lực (hay sức căng) này được biểu diễn bằng Newton / met. Cũng phải lưu ý rằng sức căng bề mặt là một trường hợp cá biệt của sức căng giao diện.

c. Mixen – Nồng độ mixen tới hạn

Các chất hoạt động bề mặt khác biệt với các phân tử hòa tan khác bởi những đặc tính riêng của chúng trong dung dịch nước. Quả thật, quá một nồng độ nào đó của chất hoạt động bề mặt, các phân tử hợp lại tạo nên các mixen. Các phân tử của những chất hoạt động bề mặt, bao gồm một phần ưa nước và một phần kỵ nước, hấp phụ mạnh mẽ trên các giao diện, ví dụ trên giao diện dầu/nước. Điều này diễn ra là do ở giao diện, phần kỵ nước ở trong một môi trường thuận lợi hơn trong dung dịch nơi đó nó bị bao quanh bởi những phân tử nước. Cũng vì lý do đó, trong nước các phân tử này hợp lại tạo nên các mixen, vì trong trạng thái kết tụ, những phân tử kỵ nước ở trong một hoàn cảnh thuận lợi hơn về mặt năng lượng và hệ thống ổn định hơn (lực hút hydrocacbon / nước < lực hút nước / nước và lực hút hydrocacbon / hydrocacbon).

Sự hình thành các mixen làm phát sinh các “dạng dị thường” trong đặc tính vật lý và điện học của các dung dịch chất hoạt động bề mặt.



Dung dịch chất hoạt động bề mặt

Sự tạo thành mixen

Hình 1.1: Sự hình thành các mixen

II.1.2. Chỉ số cân bằng - Tính ưa nước - Tính ưa dầu (HLB). [3]

Một vài đặc tính lý – hoá của các phân tử hoạt động bề mặt, đặc biệt khả năng nhũ hoá của chúng, liên hệ mật thiết với tính đối cực của chúng. Vào năm 1950, Griffin đã nghĩ rằng có thể xác định tính đối cực này bởi vì một giá trị thực nghiệm mà ông gọi là HLB (Tính ưa nước – Tính ưa dầu – Cân bằng). Một hợp chất ít ưa nước (nghĩa là ít hòa tan trong nước) có một HLB thấp. Giá trị HLB gia tăng tương đương với sự tăng triển đặc tính ưa nước nơi phân tử. Vậy HLB chỉ là một đơn vị đo lường tính đối cực của phân tử.

Có nhiều phương trình cho phép tính giá trị của HLB.

Dưới đây cho thấy mối liên hệ giữa độ hoà tan hoạt tính phân tán của các chất hoạt động bề mặt và các giá trị HLB.

	Giá trị HLB
- Không phân tán trong nước	1 – 4
- Ít phân tán	3 – 6
- Phân tán đục nhưng ổn định	8 – 10
- Dung dịch trong	13

II.2 Ảnh hưởng của những nhân tố khác nhau trên những đặc tính lý hoá của các chất hoạt động bề mặt.[3]

a. Ảnh hưởng của loại phân tử:

- Đến các sức căng giao diện hay bề mặt.

Đối với những chất anion, Traube đã cho thấy rằng trong một loạt giống nhau, mỗi gốc CH_2 được thêm vào mạch chất béo thì giảm đến 1/3 nồng độ cần thiết để có được một sức căng bề mặt nào đó. Nói cách khác, với nồng độ nào đó, sức căng bề mặt giảm đi khi người ta gia tăng độ dài của các mạch cacbon.

Hartley nhận thấy rằng nếu người ta ngăn cản các mixen thành hình, sức căng bề mặt giảm một cách mạnh mẽ với nồng độ lớn hơn nồng độ mixen tới hạn (CMC) ban đầu. Và người ta có thể chống lại sự hình thành các mixen bằng cách làm giảm đi sự đối xứng của phân tử. Để được thế, người ta phải phân nhánh mạch kỵ nước hay là thay thế hai mạch ngắn hơn thành một mạch dài duy nhất (chẳng hạn di chuyển nhóm có ion vào bên trong và xa phần giữa của mạch chất béo). Những thử

nghiệm về khả năng làm ướt (liên hệ đến sức căng bề mặt) sau đó đã xác nhận giá thiết của Hartley.[3]

- Đến sự hấp phụ ở các giao diện khác nhau.

Nói chung, sự hấp phụ tăng lên theo độ dài của dây ky nước. Đối với các chất NI, sự hấp phụ giảm khi số oxyt etylen ưa nước tăng thêm.

- Đến nồng độ mixen tới hạn (CMC).

Trước hết, phải lưu ý rằng nồng độ mixen tới hạn của các NI yếu hơn nồng độ của các chất anion (1/100). Mặt khác, số lượng mixen của các NI (số kết tụ) quan trọng hơn số lượng mixen của chất anion. Đối với chất anion, nồng độ mixen tới hạn (CMC):

. Gia tăng theo chiều dài mạch cacbon.

. Biến đổi ít theo bản chất của nhóm phân cực.

Đối với những chất NI, nồng độ mixen tới hạn:

. Giảm khi mạch ky nước tăng.

. Tăng theo số lượng oxit etylen nhưng tác dụng kém quan trọng hơn so với tác dụng của chiều dài mạch ky nước.

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

- Đến sức căng bề mặt và giao diện.

Nhiệt độ ảnh hưởng yếu ớt đến các sức căng bề mặt và giao diện: Nói chung, sự gia tăng nhiệt độ làm giảm đi rất ít sức căng bề mặt và giao diện. Đối với các chất NI, các sức căng bề mặt và giao diện không biến đổi bao nhiêu

- Đến sự hấp phụ.

Sự hấp phụ của NI gia tăng theo nhiệt độ. Nó trở nên quan trọng xung quanh điểm đục.

- Đến CMC (nồng độ mixen tới hạn).

Tác dụng của nhiệt độ trên nồng độ mixen tới hạn của các chất anionic thì nhỏ và khá phức tạp. Vài công tác nghiên cứu đã cho biết rằng đường biểu diễn CMC theo biến chuyển của nhiệt độ có một điểm tối thiểu.

Với những NI sự gia tăng nhiệt độ làm giảm nồng độ mixen tới hạn. Cũng có đủ lý lẽ để ghi nhận rằng số lượng mixen cũng như kích cỡ của chúng tăng theo nhiệt độ, nhất là xung quanh điểm đục.

c. Ảnh hưởng của chất điện giải:

- Đến sự hấp phụ

Thêm vào các chất điện giải cũng làm giảm độ tan của các tác nhân hoạt động bề mặt (hiệu ứng muối). Kết quả của điều này là gia tăng sự hấp phụ ở các giao diện.

- Đến CMC (nồng độ mixen tới hạn)

Với những chất amoniac, việc thêm các chất điện giải làm giảm CMC của chúng theo sự liên hệ:

$$\log \text{CMC} = A - B \cdot \log C^+$$

Tóm lại sự hoà tan hoá liên hệ rất chặt chẽ với số lượng mixen và kích cỡ của chúng: tất cả những gì có thể làm giảm nồng độ mixen tới hạn (mạch kỵ nước, chất điện giải), đều gia tăng số lượng và kích cỡ các mixen và cũng vì thế gia tăng sự hoà tan hoá, sự hấp phụ có tác dụng làm thay đổi các đặc tính ở giao diện, đặc biệt làm giảm sức căng bề mặt; điều này được thể hiện qua việc gia tăng khả năng làm ướt của dung dịch chất hoạt động bề mặt.

III. Những lý thuyết tẩy rửa khác nhau.[3]

Sự tẩy rửa được định nghĩa là “làm sạch mặt của một vật thể rắn, với một tác nhân riêng biệt, chất tẩy rửa, theo một tiến trình lý hoá khác hẳn với một việc hoà tan đơn thuần”.

Trong trường hợp của chúng ta tẩy rửa gồm:

. Lấy đi các vết bẩn khỏi vật dụng / vải vóc

. Giữ các vết bẩn đã lấy đi đang lơ lửng để tránh cho chúng khỏi bám lại trên các quần áo hiện diện trong dung dịch.

Trên các quần áo gia dụng chủ yếu người ta gặp những vết bẩn có chất béo (mỡ hoặc dầu) và các vết bẩn dạng hạt (các hạt mịn). Các vết bẩn chất béo và dạng hạt này có thể tồn tại độc lập hay hoà lẫn vào nhau với những tỷ lệ rất khác nhau.

Các vết bẩn chất béo có thể do từ bã nhờn nơi cơ thể con người hay do tiếp xúc với các chất béo ở môi trường (thức ăn, mỹ phẩm, dầu máy....) hay do còn cặn bã xà bông bám lại trên khăn tắm.

Các vết bẩn dạng hạt gồm oxit kim loại, đất sét hay các hợp chất cacbon hay nhọ nôi.

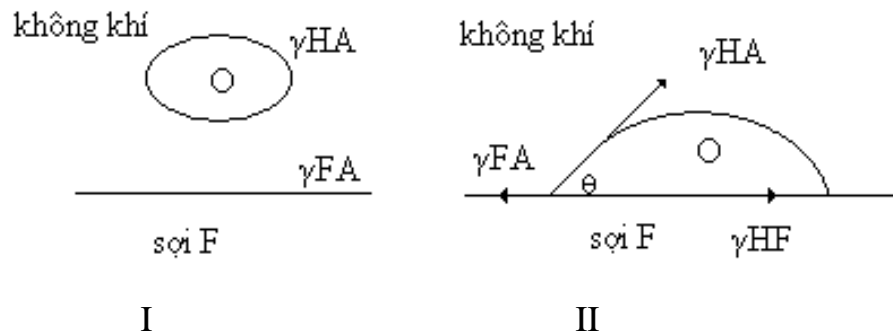
KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

Các tác nhân bề mặt chỉ chủ yếu liên hệ đến vết bẩn có chất béo và dạng hạt. Cơ chế hoạt động của chúng rất phức tạp nếu ta bàn chung đến các loại vết bẩn này. Nhưng giải thích quá trình tẩy rửa dễ dàng hơn nếu ta xét hai loại vết bẩn này độc lập với nhau. Để đơn giản hóa chúng ta sẽ bàn luận đến việc lấy đi các vết bẩn có chất béo rồi đến các chất dạng hạt tách biệt hẳn nhau.

III.1 Tẩy các vết bẩn có chất béo.[3]

Thuyết nhiệt động – phương thức lanza

Chúng ta hãy xét đến một chất béo H (dầu) và một bề mặt rắn F (sợi). Việc vấy bẩn F do H có thể được biểu diễn qua sơ đồ sau:



Hình 1.2: Sự vấy bẩn do một chất béo.

Khi giọt dầu H (thể I) tiếp xúc với sợi F (thể II), thì giọt dầu trải ra cho đến khi đạt một thể cân bằng với một góc tiếp giáp, được xác định bởi bề mặt của sợi và đường tiếp tuyến của giao diện dầu / khí. Năng lượng tự do của thể II có thể được viết theo phương trình sau đây:

$$E_{FA} = E_{FH} + E_{HA} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Trong đó: E_{FA} : năng lượng tự do sợi / khí.

E_{FH} : năng lượng tự do sợi / dầu.

E_{HA} : năng lượng tự do dầu / khí.

Như chúng ta đã thấy trước đây, năng lượng tự do tính trên một đơn vị diện tích thì bằng sức căng giao diện hay bề mặt. Phương trình (1) trở thành:

$$\gamma_{FA} = \gamma_{FH} + \gamma_{HA} \cdot \cos\theta \quad (2)$$

Mặt khác, công gắn chặt chất lỏng H vào chất nền F được biểu diễn bằng phương trình Dupré

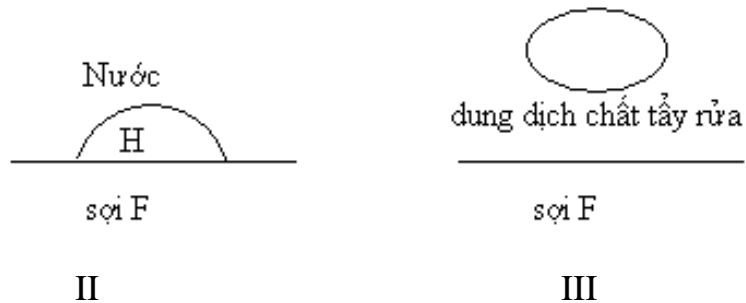
KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

$$W_{FH} = \gamma_{FA} + \gamma_{HA} - \gamma_{FH} \quad (3)$$

Theo phương trình này, người ta thấy rằng gây bẩn càng dễ dàng bao nhiêu thì công gắn chặt chất lỏng W_{FH} càng yếu đi bấy nhiêu.

Để được như thế, chỉ cần sức căng bề mặt $F(\gamma_{FA})$ hay sức căng bề mặt của H (γ_{HA}) yếu đi. Các bề mặt không cực (dầu, polyester...) có một sức căng bề mặt yếu, cho nên các chất béo bám chặt vào sợi polyester rất dễ dàng. Trái lại, bông sợi có cực, có sức căng bề mặt lớn hơn và vì vậy nó bị dây bẩn dầu khó khăn hơn.

Sự tẩy vết bẩn có chất béo H khỏi một bề mặt F, được biểu diễn bởi sơ đồ hình 1-7 sau:



Hình 1.3: Sự tẩy rửa vết bẩn có chất béo.

Sự tẩy vết bẩn bao hàm đi từ thể II sang thể III. Chúng ta hãy tính công cần thiết để thay đổi thể này.

Ở ban đầu thể II, năng lượng tự do được biểu diễn bằng:

$$E_{II} = \gamma_{HF} + \gamma_{HE}$$

Khi vết bẩn tách khỏi bề mặt F, trong thể III, năng lượng tự do được biểu diễn bằng :

$$E_{III} = \gamma_{FE} + 2\gamma_{HE}$$

(ta có $2\gamma_{HE}$ bởi vì trong thể III, người ta đã tạo nên một phân giới H / E phụ thêm).

Công cần thiết để đi từ thể II sang III bằng:

$$W_A = E_{III} - E_{II} = \gamma_{FE} + 2\gamma_{HE} - (\gamma_{HF} + \gamma_{HE}) \text{ hay}$$

$$W_A = \gamma_{FE} + \gamma_{HE} - \gamma_{HF} \quad (4)$$

Theo phương trình này, người ta thấy rằng công càng yếu hơn (do đó gột tẩy dễ hơn), thì hai biến số đầu γ_{FE} và γ_{HE} cũng yếu hơn và biến số thứ ba γ_{HF} lại lớn

hơn. Sự thêm tác nhân bề mặt là làm giảm sức căng bề mặt (vậy là giảm γ_{FE} và γ_{HE}) và gia tăng sức căng giao diện γ_{HF} nhờ sự hấp phụ của tác nhân bề mặt đó ở giao diện F, E và H/E.

Mặt khác, cũng có thể ghi nhận rằng trong trường hợp sợi polyester (không cực) bị gây bẩn bởi một chất béo (không cực), thì sức căng giao diện γ_{HF} yếu. Việc gây bẩn này do đó khó khăn hơn trong trường hợp bông sợi trong đó γ_{HF} lớn hơn bởi vì bông sợi gồm phân tử có cực.

Dựa vào những dữ kiện nhiệt động học, người ta có thể xác định những điều kiện cần thiết để “gột tẩy tự phát” vết bẩn có chất béo. Để vết bẩn tự tẩy, năng lượng tự do ở giai đoạn cuối (đã tẩy sạch) cần phải kém hơn giai đoạn đầu (bị nhiễm bẩn), nghĩa là:

$$E_{III} < E_{II} \text{ hay}$$

$$\gamma_{FE} + 2\gamma_{HE} < \gamma_{HF} + \gamma_{HE} \text{ hay } \gamma_{FE} + \gamma_{HE} < \gamma_{HF}$$

Vậy nếu tác nhân bề mặt, do sự hấp phụ của nó trên sợi và vết bẩn, làm giảm được sức căng giao diện của chúng (so với nước) đến độ mà tổng của chúng trở thành kém hơn sức căng giao diện sợi / vết bẩn, lúc đó vết bẩn sẽ tự tẩy đi.

III.2 Các cơ chế khác của sự tẩy rửa.[3]

Các mixen thành hình trong dung dịch loãng thì nhỏ và hầu như hình cầu. Nếu người ta gia tăng nồng độ chất hoạt động bề mặt, các mixen trở nên lớn hơn và không đối xứng. Sau cùng xuất hiện một pha mới gọi là “Pha thể trung gian”. Pha thể trung gian là một chất lỏng rất sệt hay ngay cả là như gel, được cấu tạo bởi các mixen có tổ chức riêng biệt. Pha thể trung gian này lưỡng chiết và cho ra một hình nhiễu xạ khi tia X quang chiếu qua. Vì lý do đó, người ta gọi nó là “tinh thể lỏng”.

Ở phần giao diện vết bẩn chất béo / nước, các tác nhân bề mặt bị hấp phụ do đó hình thành một tầng đơn dày đặc các phân tử. Người ta có thể xem rằng nồng độ tác nhân bề mặt đủ để hình thành được giữa vết bẩn và dung dịch tẩy một pha đàn hồi, tạo nên chất lỏng tinh thể hay “Pha thể trung gian”. Sau đó, pha thể trung gian này “phồng lên” rồi “xẹp xuống” do nước thẩm thấu. Vết bẩn lúc ấy được phân tán trong dung dịch tẩy dưới dạng nhũ tương hay dưới dạng “hòa tan hóa” trong các mixen.

Cần lưu ý rằng “pha thể trung gian” chỉ có thể được hình thành với những chất béo có ít nhiều cực, như các axit béo hoặc rượu béo. Vậy cơ chế tẩy rửa này chỉ có được áp dụng cho những vết bẩn có cực. Mặt khác, tầng pha thể trung gian tạo nên một lớp màng rất nhờn ngăn cản dung dịch tẩy mới xâm nhập vào trong vết bẩn, điều này có tác dụng làm chậm đi một cách đáng kể việc tách ra và phân tán. Chính vì những lý do đó mà cơ chế này được xem như là ít quan trọng trong tiến trình giặt tẩy.

IV. Phân loại chất hoạt động bề mặt.[4]

Chất hoạt động bề mặt được chia làm 4 loại:

- Chất hoạt động bề mặt anion.
- Chất hoạt động bề mặt cation.
- Chất hoạt động bề mặt không ion (NI).
- Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính.

a. Chất hoạt động bề mặt anion:

Nếu nhóm hữu cực được liên kết bằng hóa trị cộng với phần kỵ nước của chất hoạt động bề mặt mang điện tích âm ($-COO^-$, $-SO_3^{2-}$, $-SO_4^{2-}...$), chất hoạt động bề mặt được gọi là anion: các xà phòng, các alkylbenzen sulfonat, các sulfat rượu béo...là những tác nhân bề mặt anion.

b. Chất hoạt động bề mặt cation:

Ngược lại, nếu nhóm hữu cực mang một điện tích dương ($-NR_1R_2R_3+$), thì chất hoạt động bề mặt được gọi là cation, chẳng hạn như clorua dimetyl distearyl amoni.

Các chất cation được gọi là đối nghịch với chất hoạt động bề mặt anion dựa trên mối quan hệ điện tích. Một lượng nhỏ chất hoạt động bề mặt anion hay thậm chí chất hoạt động bề mặt không ion cũng có thể nâng cao việc tẩy rửa.

c. Chất hoạt động bề mặt không mang ion (NI):

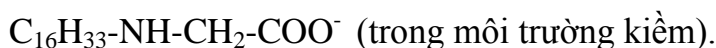
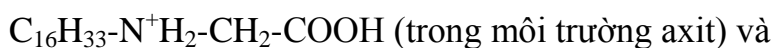
Chất hoạt động bề mặt không mang ion có những nhóm hữu cực không ion hóa trong dung dịch nước. Phần kỵ nước gồm mạch béo. Phần ưa nước chứa những nguyên tử oxy, nito hoặc lưu huỳnh không ion hoá. Sự hòa tan là do cấu tạo những liên kết hydro giữa các phân tử nước và một số chức năng của phân thích nước, chẳng hạn như chức năng ete của nhóm polyoxyetylen (hiện tượng hydrat hóa).

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

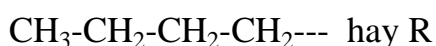
Trong loại này chủ yếu là các dẫn xuất của polyoxyetylen hoặc polyoxypropylen nhưng cũng cần thêm vào các este của đường, các alkanolamit.

d. Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính:

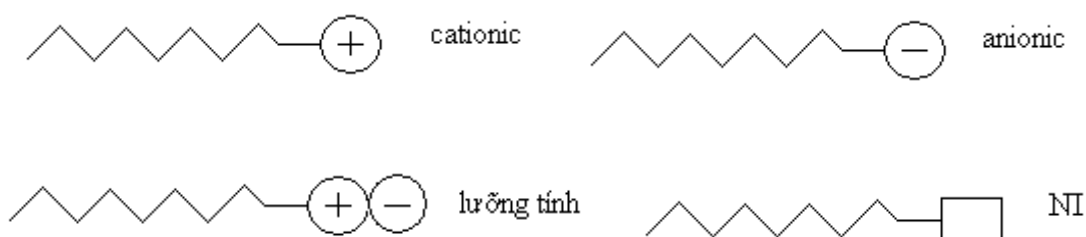
Các chất lưỡng tính là những hợp chất có một phân tử tạo nên một ion lưỡng cực. Chẳng hạn axit xetylamin-axetic trong môi trường nước cho hai thể sau đây:



Trong tất cả các phân tử ấy, phần kỵ nước gồm một dãy alkyl hay dãy béo. Chúng được biểu thị bằng:



Bốn chất hoạt động bề mặt có thể ký hiệu như sau:



V. Các phương pháp biến tính dầu thông.[8,9]

Hiện nay, nhiều nhà chế tạo sử dụng những chất hoạt động bề mặt có lợi hơn với môi trường, nghĩa là dùng những chất hoạt động bề mặt có tính phân hủy sinh học nhiều hơn hoặc có thể đổi mới được [3]. Dầu thông biến tính dùng trong quá trình chế tạo chất tẩy rửa tiên xử lý vải sợi trong công nghiệp dệt là sản phẩm của quá trình chuyển hóa những cấu tử trong dầu thông thành những cấu tử khác có khối lượng phân tử lớn hơn, có tính chất khác so với dầu thông và đặc biệt là có được tính năng tẩy rửa hơn dầu thông bằng cách thông qua các dạng phản ứng hóa học khác nhau.

Các phương pháp thường sử dụng trong quá trình biến tính dầu thông như:

- Sulfat hóa thông.
- Hydrat hóa dầu thông.
- Oxy hóa dầu thông.

V.1 Sulfat hóa dầu thông. [8,9]

Sulfat hóa là các phản ứng tạo este của axit sulfuric, trong đó nguyên tử lưu huỳnh liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon. Quá trình này trên thực tế có giá trị rất to lớn vì sản phẩm của nó đang được sử dụng một cách rộng rãi.

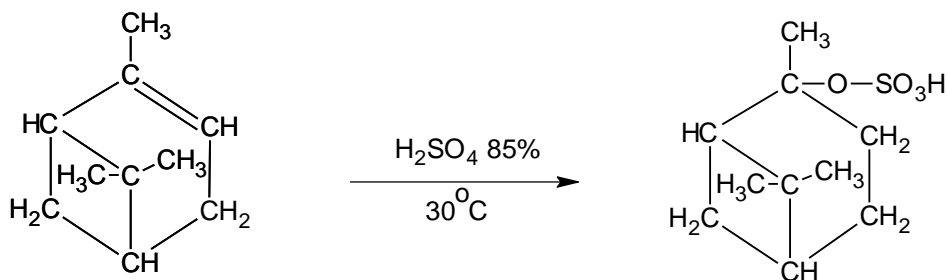
Thuật ngữ dầu sulfat hoá để chỉ các sản phẩm của quá trình tương tác giữa một loại dầu, chất béo hay axit béo của chúng, có thể xà phòng hóa với axit sulfuric hoặc những tác nhân sulfat hoá tương tự. Phản ứng diễn ra dưới những điều kiện nhất định, một phần hoặc toàn bộ được chuyển hoá thành các hợp chất sulfat khi không có mặt nước và các chất kiềm.

Phản ứng của một số loại dầu với axit sulfuric có thể diễn ra theo một số cách khác nhau, phụ thuộc vào nhiệt độ, sự tương hợp của các chất được đưa vào quá trình phản ứng và phụ thuộc vào thời gian phản ứng. Các phản ứng chủ yếu tạo thành sản phẩm dạng sulfat nhiều hơn sulfonat đối với các loại dầu thông thường.

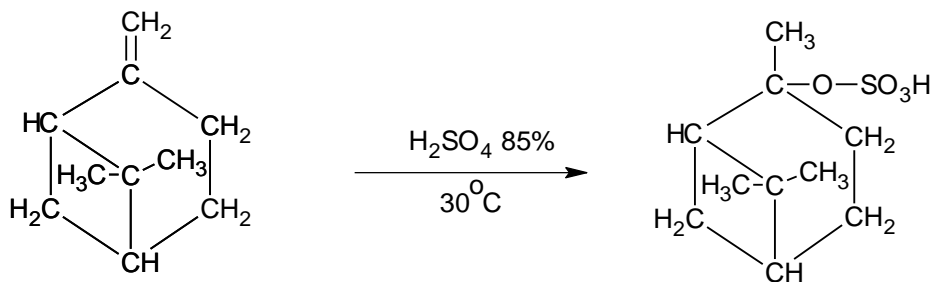
Tác nhân sulfat hóa sử dụng trong quá trình này là axit sulfuric. Dưới tác dụng của axit sulfuric sẽ tạo ra các hợp chất mono- và dialkylsulfat có tính chất hoạt động bề mặt tốt. Ngoài ra còn tạo ra các sản phẩm phụ polyme và nhựa (do sự trùng ngưng), những chất này làm giảm đáng kể chất lượng chất hoạt động bề mặt. Sản phẩm chính trong quá trình mong muốn là monoalkylsulfat vì vậy để khống chế các phản ứng trùng hợp, nhựa hoá và tạo thành dialkylsulfat hoặc ete thì nồng độ H_2SO_4 phải khống chế nồng độ thích hợp 80÷90% và tiến hành ở điều kiện nhiệt độ thấp. Dầu thông không tan trong axit vì vậy sự khuếch tán dầu thông từ hữu cơ qua vô cơ đóng vai trò rất quan trọng. Cùng với sự giải nhiệt, tốc độ khuếch tán sẽ quyết định vận tốc quá trình. Quá trình có thể tiến hành với sự khuấy trộn mạnh và giải nhiệt nhanh. Khi thực hiện quy trình người ta sử dụng thiết bị có cánh khuấy và cho từ axit vào để tránh sự tăng vọt nhiệt của phản ứng và như vậy tránh được những phản ứng không mong muốn.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình sulfat hoá như sau:

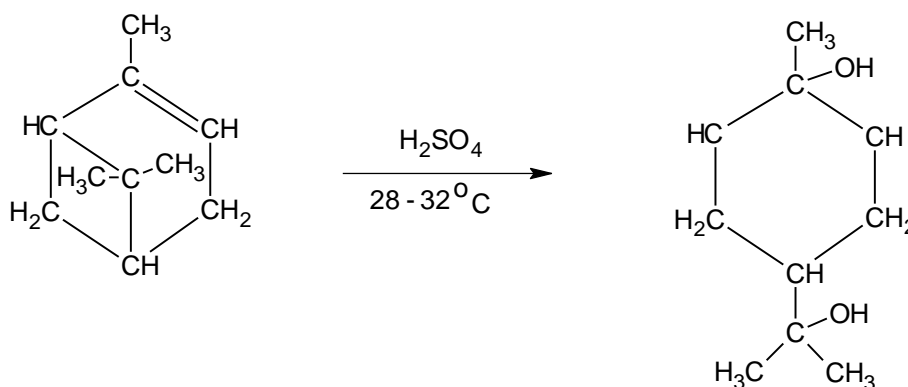


α -pinen



β -pinen

Phản ứng phụ: [11]



α -pinen

teopin hydrat

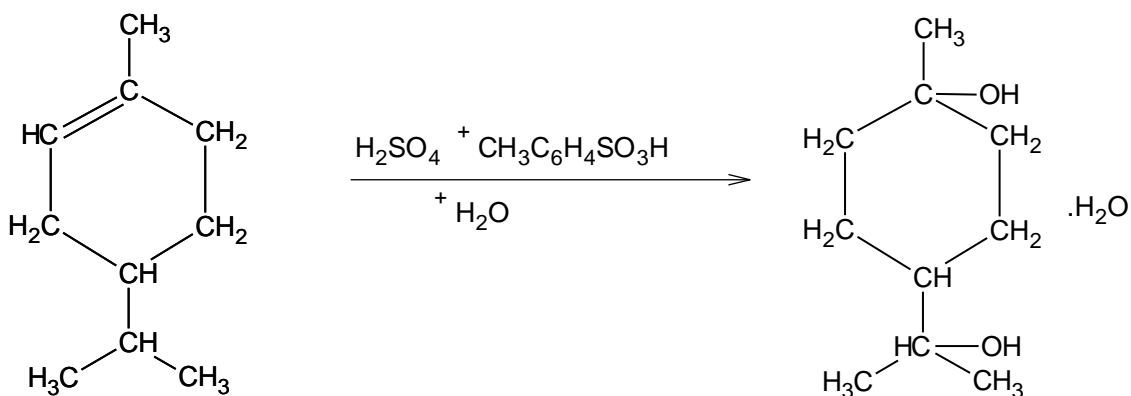
V.2 Oxy hóa dầu thông:[8]

Chất sỏi bọt tốt nhất để làm giàu theo phương pháp tuyển quặng kim loại màu là dầu tuyển đi từ dầu thông. Một khối lượng lớn bọt nhỏ, khối lượng đồng đều có khả năng làm nổi lên các hạt vật liệu có ích và dễ dàng bị phá huỷ. Việc tạo thành nhiều bọt là do rượu terpen có trong dầu. Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất dầu tuyển là từ dầu thông.

Như đã biết α -pinen và β -pinen là những cấu tử chính của dầu thông, nó dễ bị oxy hoá bởi không khí, α -pinen bị oxy hoá thành pinol, sau đó thành rượu solrenol, mirtenol. β -pinen bị oxy hóa thành rượu pineneareval.

V.3 Hydrat hoá dầu thông:[8]

Khi gia công dầu thông bằng hỗn hợp axit H₂SO₄ và toluensulfuaxit thì xảy ra quá trình hydrat hoá pinen tạo thành tecpinhydrat.

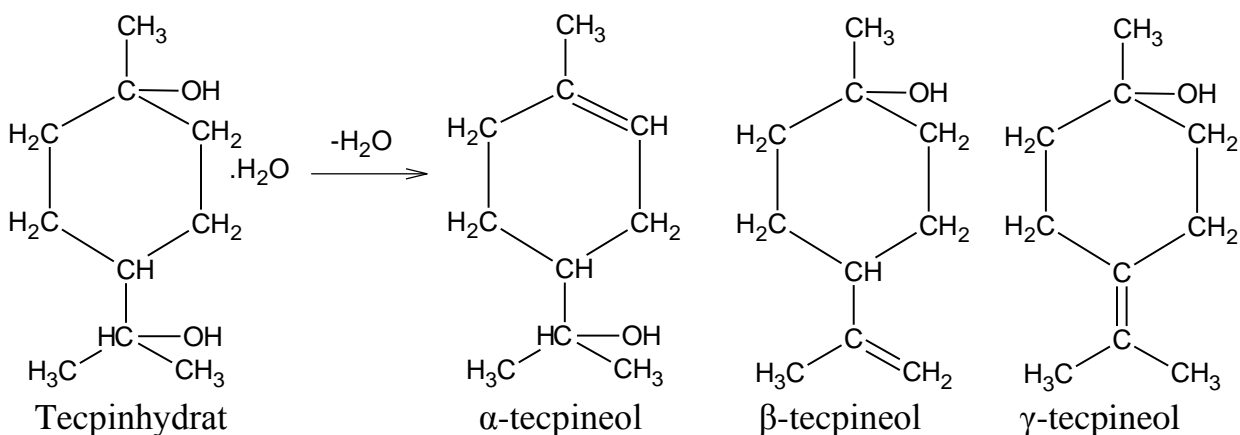


Sản phẩm là cacbuahydrotecpen đơn vòng và một lượng nhỏ tecpineol.

Trong đó toluensulfuaxit được điều chế bằng cách sulfo hóa toluen bằng axit sulfuric:



Khi gia nhiệt tecpinhydrat trong môi trường axit yếu, bị đứt mạch tạo thành đồng phân tecpineol. Tecpineol là một chất thơm được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp xà phòng, hương liệu, mỹ phẩm và một số ngành khác. Trong hương liệu, tecpineol giữ vai trò như một chất kích hương.



CHƯƠNG 2
THỰC NGHIỆM

I. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt từ dầu thông bằng phương pháp sulfat hoá

I.1 Nguyên liệu:

Sử dụng nguồn nguyên liệu của Việt Nam, bao gồm :

- Dầu thông Quảng Ninh

I.2 Thiết bị, dụng cụ:

- Cốc thuỷ tinh 50, 80, 250ml.
- Ống đong, pipet.
- Cân phân tích.
- Máy khuấy từ gia nhiệt.
- Bếp điện, nhiệt kế.
- Bình tam giác có nút nhám.
- Tủ sấy
- Bình cầu 3 cổ dung tích 250 ml

I.3 Điều chế:

Cho vào bình cầu 3 cổ 200ml dầu thông, axit H_2SO_4 cho nhỏ giọt từ từ vào bình phản ứng khoảng 1÷3 ml trong thời gian 1 giờ. Phản ứng được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau, nồng độ khác nhau và thời gian là khác nhau. Phản ứng thực hiện trên bếp khuấy từ gia nhiệt. Ban đầu khi cho axit vào thì nhiệt độ của phản ứng tăng lên. Quá trình sulfat hoá tiến hành trong khoảng thời gian 4 ÷ 6 tiếng. Dung dịch sau quá trình sulfat hoá ta đem rửa axit bằng nước cất và trung hòa bằng Na_2CO_3 10%

Cách rửa axit:

- Đổ dung dịch sau quá trình sulfat hoá vào phễu chiết.
- Sau đó đổ nước cất vào và lắc đều cho dung dịch trở nên đồng nhất.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

- Để khoảng từ 2 ÷ 5 phút cho nước lã axit lắng xuống dưới đáy phễu rồi tháo bỏ phần nước này đi.
- Làm lại thao tác rửa khoảng 3 ÷ 4 lần.
- Cho khoảng từ 8 ÷ 10 ml Na_2CO_3 10% vào rồi lắc đều để trung hòa hết axit.
- Cuối cùng rửa lại bằng nước cất một lần nữa.



Hình 2.1: Thiết bị phản ứng và thiết bị tách chiết.

II. Đánh giá khả năng tẩy rửa của chất hoạt động bề mặt đã điều chế:

Để đánh giá khả năng tẩy rửa của chất hoạt động bề mặt có rất nhiều phương pháp: đo sức căng bề mặt, phương pháp đo độ trắng của vải, đo độ nhả bẩn, phương pháp đo trọng lượng...

Tuy nhiên, do lượng cặn dầu bám trên vải sợi rất nhỏ nên không thể dùng phương pháp đo trọng lượng để xác định độ tẩy rửa. Sau khi nghiên cứu chúng tôi nhận thấy phương pháp xác định khả năng tẩy trắng hiệu quả nhất của chất tẩy rửa dùng cho vải sợi là phương pháp đo độ trắng của vải.

II.1. Tạo mẫu thử:

Mẫu vải cắt ra với kích thước nhất định : dài 5cm, rộng 5cm. Cho dầu bám trên các mẫu vải hoàn toàn giống nhau.

II.2. Ngâm mẫu để xác định khả năng tẩy rửa:

Cho mẫu vải cần tẩy vào trong cốc đựng dầu thông biến tính. Tiến hành ngâm mẫu trong điều kiện nhiệt độ khác nhau có khuấy, thời gian ngâm mẫu cũng khác nhau.

Sau đó lấy mẫu vải ra, rửa lại một lần bằng nước sạch. Dem mẫu vải vừa tẩy đi phơi khô và cho vào túi đựng mẫu để đem đi đo độ trắng.

II.3 Đo độ trắng của vải (đo tại: Viện kinh tế kỹ thuật dệt may)

- Tiêu chuẩn đo độ trắng : ISO105J02

- Máy đo : Gretag Macbeth

ColorEye 2180 UV

- Nguyên lí của phép đo : Phép đo dựa trên cơ sở sử dụng quả cầu tích phân. Ánh sáng chiếu thẳng vào mẫu và tán xạ vào quả cầu tích phân. Phần ánh sáng từ quả cầu tích phân sẽ được chiếu thẳng tới tế bào quang điện. Tại đó, máy sẽ tự động đo cường độ ánh sáng đã được chuyển thành tín hiệu điện, tương ứng với các bước sóng từ 380÷700nm. Phụ thuộc vào mức độ phản xạ khác nhau của các bước sóng khác nhau mà xây dựng được đường cong phản xạ của ánh sáng theo bước sóng. Tương ứng với các vị trí trên đường cong, khi tổ hợp lại sẽ xác định được màu.

III. Xác định một số thông số hoá lý của chất hoạt động bề mặt:

Để đảm bảo độ an toàn trong quá trình thí nghiệm và quá trình bảo quản chất hoạt động bề mặt, cần phải kiểm tra một số thông số hoá lý của chất hoạt động bề mặt như : tỷ trọng, sức căng bề mặt, độ nhớt...

III.1. Xác định tỷ trọng:

III.1.1. Nguyên tắc xác định:

Xác định tỷ trọng chất hoạt động bề mặt theo phương pháp đo bằng tỷ trọng kế. Phương pháp này dựa trên cơ sở so sánh khối lượng của một thể tích xác định mẫu dầu với khối lượng của cùng một thể tích nước ở cùng nhiệt độ.

III.1.2. Dụng cụ:

- Bình tỷ trọng
- Dụng cụ ổn định nhiệt : Cốc chứa nước được giữ ở nhiệt độ không đổi bằng cách thêm đá hoặc nước nóng, khuấy đều liên tục để ổn định nhiệt ở 20°C.

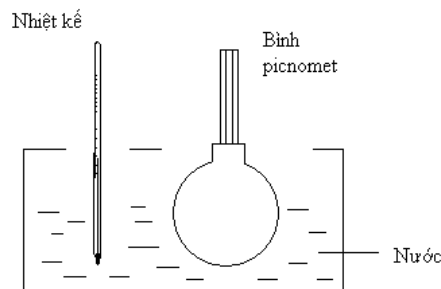
- Nhiệt kế thủy ngân loại $0 \div 30^{\circ}\text{C}$ có vạch chia $0,1^{\circ}\text{C}/\text{vạch}$.
- Pipet loại $1 \div 5\text{ml}$.
- Cân phân tích.

III.1.3. Cách tiến hành:

- Rửa sạch bình tỷ trọng bằng hỗn hợp sunfocromic.
- Tráng bình bằng rượu etylic, sau đó bằng nước cất.
- Sấy khô để nguội, rồi cân trên cân phân tích.
- Sấy, để nguội, cân lặp lại cho đến khi trọng lượng không đổi (m_1).
- Cho nước cất mới cất vào bình rồi giữ ở thùng điều nhiệt ở $15 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hay $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ tùy từng trường hợp trong 30 phút.
- Loại nước dư bằng ống hút hoặc giấy lọc. Lau cẩn thận bên ngoài bình.
- Cân lên lấy khối lượng nước và bình (m_2).
- Rửa sạch và sấy khô bình tỷ trọng.
- Cho sản phẩm cần đo vào bình tỷ trọng rồi cân lấy trọng lượng của bình và sản phẩm (m_3). Đo và ghi lại nhiệt độ của sản phẩm khi cân.

Tỷ trọng sản phẩm được xác định bằng công thức:

$$d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$$



Hình 2.2: Sơ đồ thiết bị xác định tỷ trọng.

III.2. Đo sức căng bề mặt của chất hoạt động bề mặt trong nước:

Cùng với việc xác định khả năng tẩy của dung dịch chất hoạt động bề mặt bằng cách đo độ trắng của vải, chúng tôi cũng nghiên cứu khả năng tẩy rửa thông qua việc đo sức căng bề mặt của chất hoạt động bề mặt.

Ta biết rằng khi cho một chất hoạt động bề mặt vào một vết bẩn dầu mỡ thì nó sẽ hấp phụ lên bề mặt phân cách dầu/nước hoặc với nước làm giảm lực bám dính của dầu với bề mặt. Sự hấp phụ càng mạnh mẽ thì sẽ càng làm giảm nhiều sức căng bề mặt của dầu trong dung dịch chất hoạt động bề mặt và sự tẩy rửa càng tốt. Việc giảm các sức căng giao diện được thể hiện cụ thể bởi tính làm ướt.

III.2.1. Nguyên tắc:

Khi hoà tan chất hoạt động bề mặt vào bề mặt nhiễm bẩn xăng dầu thì phân tử chất hoạt động bề mặt hấp phụ trên bề mặt phân chia nước/dầu. Chính sự hấp phụ này làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch.

Ở mỗi nhiệt độ, sức căng bề mặt của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất hoạt động bề mặt theo phương trình thực nghiệm :

$$\lambda = \lambda_0 - a.\ln(1+b.C)$$

Trong đó :

λ, λ_0 : sức căng bề mặt của dung dịch nồng độ C và dung môi nước nguyên chất.

a, b : các hằng số thực nghiệm.

Ta có nhiều phương pháp để đo sức căng bề mặt của chất lỏng như :

- Phương pháp dâng mao quản.
- Phương pháp đếm giọt.
- Phương pháp đo sức căng bề mặt áp suất lớn nhất của bọt khí.
- Phương pháp tách vòng.

Để đo SCBM của chất tẩy rửa trong nước ta dùng phương pháp tách vòng.

III.2.2 Đo SCBM theo phương pháp tách vòng:

1. Dụng cụ đo :

- Cốc đựng mẫu dung dịch.
- Vòng đo.
- Thiết bị treo vòng.
- Kẹp
- Thiết bị điều chỉnh cân bằng



Hình 2.3: Thiết bị đo sức căng bề mặt.

2. Cách tiến hành :

Đầu tiên chỉnh cho máy đạt cân bằng.

*Chuẩn bị :

- Nhấn nút khởi động máy, chờ máy khởi động xong nhấn nút Start.
- Chọn đo SCBM.
- Đặt các thông số :

+ Thông số vòng là : 6,1858

+ R/r là : 54,2857

+ D/d (tỷ trọng của 2 môi trường không khí và chất cần đo)

+ Đặt nhiệt độ tiến hành thí nghiệm.

*Tiến hành :

Cho chất lỏng cần đo vào trong cốc (1) khoảng từ 130÷150ml, đặt vào máy, sau đó dùng cần chỉnh thô điều chỉnh sao cho vòng (2) ngập trong chất lỏng khoảng 3÷5mm. Nhấn nút Enter thấy phát ra tiếng” pip”, nhấn nút zero trả về giá trị 0. Tiến hành chỉnh tinh cho đến khi nào vòng 2 tách khỏi bề mặt chất lỏng, nhấn nút Enter thì máy sẽ cho giá trị của SCBM cần đo.

*Chú ý :

- Trước khi đo cốc cần phải được rửa sạch và sấy khô.

- Phải chỉnh cho vòng đo ở vị trí cân bằng không bị lệch, để phép đo được chính xác.

- Sau khi tiến hành xong thí nghiệm phải dùng kẹp cặp vòng, nhúng vào dung môi để rửa sạch, sau đó cho vào hộp.

III.2.3 Quan hệ giữa SCBM và nồng độ dung dịch :

Khi hoà tan chất hoạt động bề mặt vào nước thì các phân tử chất tan sẽ được hấp phụ trên bề mặt phân chia lỏng khí. Chính sự hấp phụ đó làm giảm SCBM của dung dịch.

Nồng độ chất hoạt động bề mặt càng lớn thì độ hấp phụ càng lớn và SCBM càng nhỏ.

Do đó nếu nồng độ của dung dịch giảm thì độ hấp phụ lỏng-khí giảm và sức căng bề mặt của dung dịch sẽ tăng.

Ở mỗi nhiệt độ SCBM của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất hoạt động bề mặt theo phương trình :

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc)$$

Trong phương trình này: σ , σ_0 là sức căng bề mặt của dung dịch ở nồng độ C và của dung môi (nước) nguyên chất (C=0).

a, b: là các hằng số thực nghiệm.

III.3 Xác định độ nhớt động học:

Định nghĩa: Độ nhớt động học (kí hiệu là ν) là tỷ số giữa độ nhớt động lực và mật độ của chất lỏng. Nó là số đo lực cản chảy của một chất lỏng dưới tác dụng của trọng lực.

Trong hệ CGS, độ nhớt động học biểu thị bằng Stoc (St); $1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Trong thực tế thường dùng đơn vị centiStoc (cSt). $1 \text{ cSt} = 0,01 \text{ St} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$.

III.3.1 Nguyên tắc:

Đo thời gian (tính bằng giây) của một thể tích chất lỏng chảy qua mao quản của một nhớt kế chuẩn, dưới tác dụng của trọng lực ở nhiệt độ xác định. Độ nhớt động học là tích số của thời gian chảy đo được và hằng số hiệu chuẩn của nhớt kế.

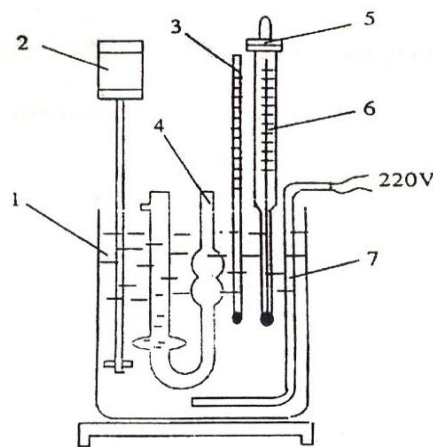
KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

Hằng số của nhớt kế chuẩn được xác định bằng cách chuẩn trực tiếp với các chất chuẩn đã biết trước độ nhớt.

III.3.2 Dụng cụ đo:

Thiết bị đo được thể hiện ở hình 2-4, gồm có:

1. Dung dịch chất ổn nhiệt
2. Máy khuấy.
3. Nhiệt kế.
4. Nhớt kế.
5. Núm điều chỉnh cảm biến.
6. Cảm biến.
7. Bộ phận nung nóng hoặc làm lạnh.



Hình 2.4: sơ đồ thiết bị xác định độ nhớt.

III.3.3 Tiến hành đo:

Lắp đặt dụng cụ như hình mẫu:

Lắp nhớt kế đã lựa chọn vào vị trí sao cho thẳng đứng. Nhớt kế được chọn đã xác định hằng số chuẩn C. Nhớt kế phải khô sạch, có miền làm việc bao trùm độ nhớt của chất cần xác định.

Cắm công tắc điện.

Bật công tắc cho thiết bị ổn nhiệt hoạt động.

Sau khi đã nạp mẫu và để ổn nhiệt, dùng quả bóp đưa chất cần đo đến vị trí cao hơn vạch đo thời gian đầu tiên khoảng 5mm trong nhánh mao quản của nhớt kế.

Khi mẫu chảy tự do, đo thời gian chảy tính bằng giây từ vạch thứ nhất đến vạch thứ hai.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

Tiến hành khoảng 3 lần lấy giá trị trung bình. Kết quả sai lệch không được quá $\pm 1,2 \div 2,5\%$.

Tính độ nhớt động học theo công thức: $v = C.t$

Trong đó:

v : độ nhớt động học, tính bằng cSt hay mm^2/s .

C : hằng số của nhớt kế, mm^2/s^2 .

t : thời gian chảy, s.

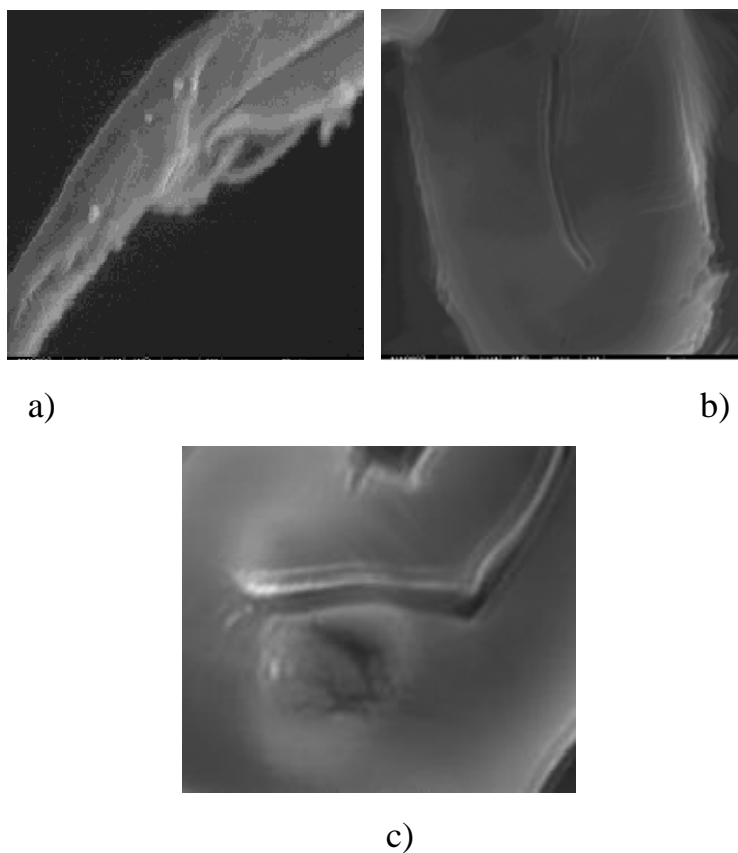
CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

I. Nghiên cứu cấu trúc và bề mặt vải cotton.

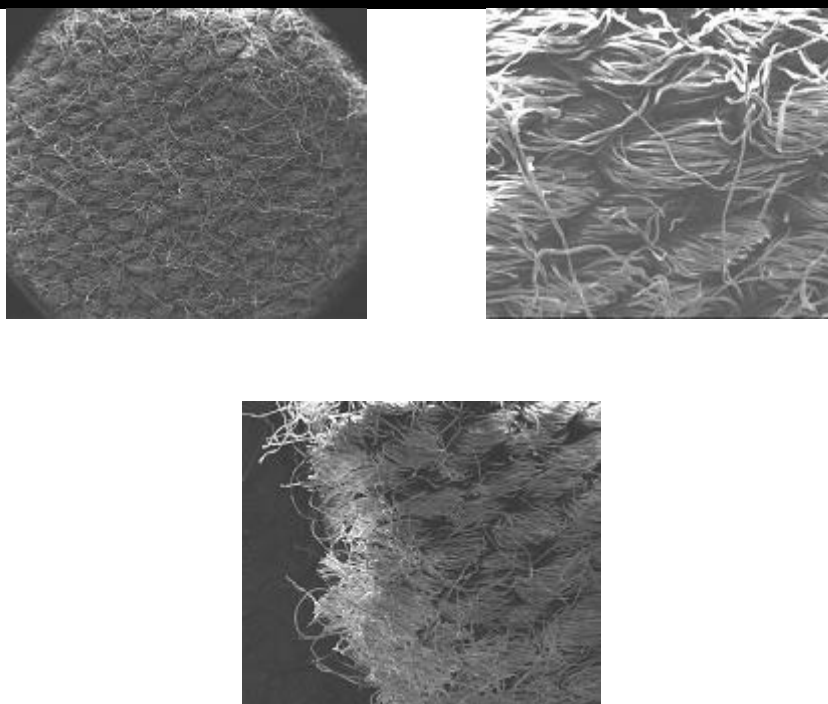
I.1 Cấu trúc vải cotton.

Để nghiên cứu cấu trúc của vải cotton, chúng tôi đã tiến hành chụp SEM của xơ bông nguyên chất và mẫu vải sạch. Kết quả như sau :



Hình 3.1: Ảnh SEM

a. Bề mặt ngoài xơ bông;
b,c. Mặt cắt ngang xơ bông.



Hình 3.2: Ảnh SEM về vải sợi cotton

Từ ảnh SEM chúng tôi thấy rằng vải được cấu tạo từ rất nhiều bó sợi, bó sợi gồm nhiều sợi, khoảng cách trung bình giữa các sợi trong bó sợi là $20,8 \cdot 10^3 \text{ nm}$). Mỗi sợi vải lại được tạo nên từ rất nhiều xơ. Các xơ này sắp xếp một cách ngẫu nhiên và tạo ra một hệ thống mao quản có đường kính trung bình là 50 nm . Hơn nữa, giữa các bó sợi có khoảng cách (khoảng cách trung bình giữa các bó sợi là $128,89 \cdot 10^3 \text{ nm}$) và các bó sợi này lại được xếp chồng lên nhau để tạo ra độ dày của vải. Chính sự sắp xếp như vậy đã tạo ra một hệ thống các lỗ trống, giúp cho chất bản dễ dàng đi sâu vào cấu trúc vải.

1.2. Bề mặt vải cotton.

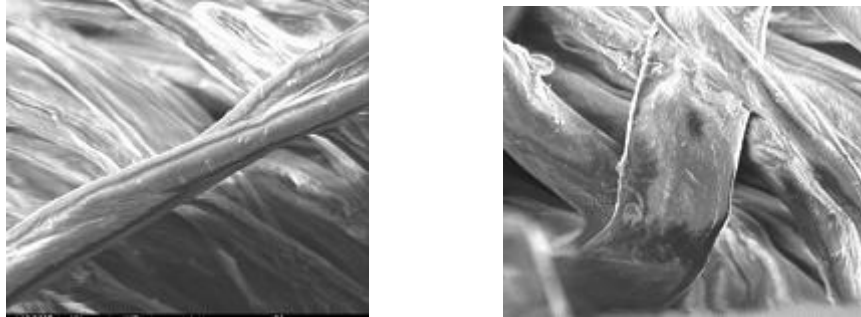
Tất cả các loại xơ, sợi dệt dùng trong công nghiệp dệt đều là các hợp chất cao phân tử. Tất cả các hợp chất cao phân tử đều khó hoà tan, chỉ có một số hợp chất cao phân tử có nhiệt độ nóng chảy cố định, còn đa số khi gia nhiệt sẽ bị phân huỷ trước khi chuyển sang trạng thái mềm hay chảy lỏng, hoặc bị phân huỷ mà không chảy lỏng.

Vải cotton được tạo nên từ sợi bông. Thành phần chủ yếu của sợi bông là xenlulo ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, chiếm tới 96%, còn lại là các thành phần như : keo pectin, nitơ,

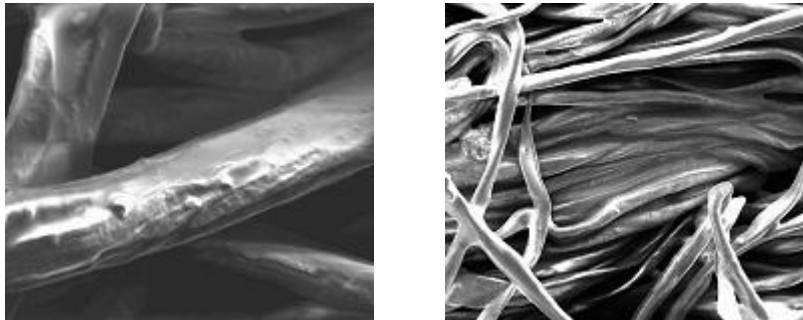
mỡ, sáp và tro. Bề mặt của bông sợi có cực, có sức căng bề mặt lớn cho nên khó bị nhiễm bẩn dầu mỡ so với các loại sợi khác.

II. Cơ chế bám dính của dầu mỡ trên vải sợi.

Đồ án này chỉ nghiên cứu cơ chế bám dính của dầu mỡ từ máy dệt và dầu dùng để nhuộm sợi trong quá trình dệt. Chúng tôi đã tiến hành chụp SEM các mẫu vải : vải sạch và vải đã nhiễm bẩn dầu mỡ. Kết quả như sau:



Hình 3.3: Ảnh SEM về sợi và bề mặt vải trước khi nhiễm bẩn.



Hình 3.4: Ảnh SEM về sợi và bề mặt vải bị nhiễm bẩn.

Từ ảnh SEM thấy rằng vết bẩn dầu mỡ bám trên bề mặt vải tạo thành một màng dầu. Màng dầu này không chỉ có ở trên mỗi sợi vải mà còn bám trên bề mặt của mỗi bó sợi.

Do đó, để lấy đi chất bẩn dầu mỡ bám dính trên vải sợi, phải có một chất hoạt động bề mặt có tính phân cực lớn. Qua tìm hiểu và nghiên cứu chúng tôi thấy rằng chất hoạt động bề mặt đi từ dầu thông biến tính có khả năng tẩy rửa cao.

III. Khảo sát nguyên liệu dầu thông ban đầu:

III.1. Thành phần dầu thông:

Dùng phương pháp sắc ký GCMS để xác định thành phần dầu thông ban đầu ta thấy:

- Với thời gian lưu là 4,655 phút thì thu được 68,0007% α -pinen.
- Với thời gian lưu là 5,367 phút thì thu được 4,7036% β -pinen.
- Với thời gian lưu là 6,048 phút thì thu được 1,0263% α -terpinen.
- Với thời gian lưu là 6,275 phút thì thu được 2,4522% limonen.

Như vậy trong dầu thông có thành phần chủ yếu là các cấu tử α -pinen (68,0007%), β -pinen (4,7036%)... là những cấu tử tốt phục vụ cho tổng hợp chất hoạt động bề mặt. Với cấu trúc vòng terpen không phân cực, bằng phương pháp sulfat hoá đã tạo ra những chất hoạt động bề mặt anion có độ phân cực lớn. Những chất hoạt động bề mặt phân cực lớn là một trong những thành phần quan trọng trong tổng hợp chất tẩy rửa để tẩy rửa dầu mỡ bám dính trên bề mặt vải sợi.

III.2. Các thông số hoá lý của dầu thông:

Bằng các phương pháp thực nghiệm xác định thông số hoá lý của dầu thông, ta có bảng sau:

Bảng 3.1: Các thông số hoá lý của dầu thông.

Mẫu	Tỷ trọng	SCBM (mN/m)	Độ nhớt (cSt)	Độ trắng của vải (% tẩy rửa)
Dầu thông	0,886	25,461	2,32	48.23

IV. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sulfat hoá dầu thông:

Dầu thông về cơ bản là chất có khả năng tẩy rửa dầu mỡ tương đối tốt. Trước đây, dầu thông đã được sử dụng để chế tạo chất tẩy rửa cặn dầu. Khi công nghệ dệt ngày càng phát triển thì mở ra hướng mới là sản xuất chất tẩy rửa dầu mỡ trên vải sợi. Dầu thông gồm thành phần chính là các vòng terpen không phân cực, nhưng yêu cầu chất tẩy rửa dầu mỡ trên vải sợi phải bám tương đối chắc trên bề mặt vải sợi nên phải tiến hành biến tính dầu thông để xuất hiện nhóm phân cực. Để tăng sự phân cực của dầu thông nhằm làm nguyên liệu chế tạo chất tẩy rửa vải sợi, chúng tôi chọn phương pháp sulfat hoá. Để xác định độ rửa của vải chúng tôi dùng

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

phương pháp đo độ trắng. Từ các số liệu của phương pháp đo độ trắng để đánh giá độ trắng của vải, tức là độ tẩy rửa trên vải sợi. Chúng tôi đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sulfat hoá dầu thông như sau:

IV.1. Ảnh hưởng của lượng axit H_2SO_4

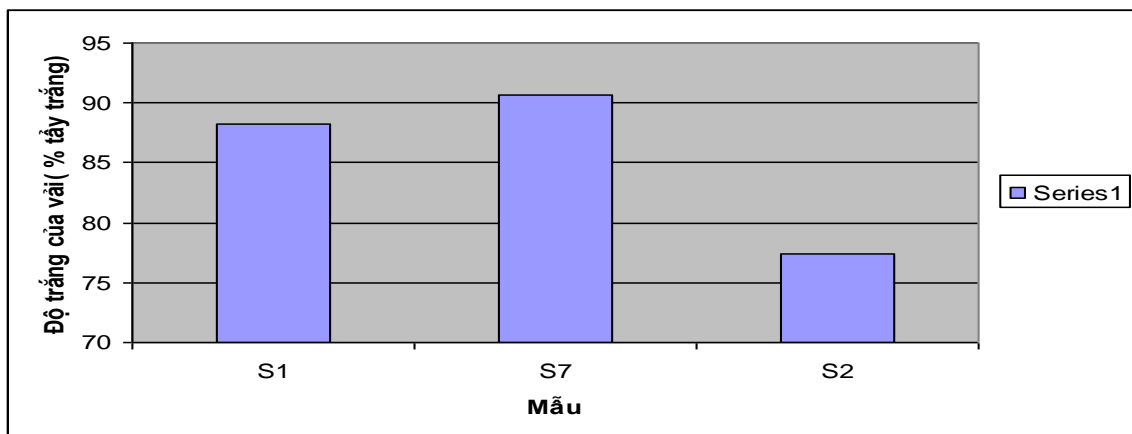
Cố định nồng độ axit H_2SO_4 85%, thay đổi lượng H_2SO_4 và thời gian phản ứng là 5h, nhiệt độ phản ứng là $30^\circ C$. Ta đi khảo sát ảnh hưởng của lượng axit đến quá trình sulfat hoá.

Qua quá trình sulfat hoá dầu thông với các nhiệt độ khác nhau ta thu được kết quả ở bảng số liệu sau:

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của lượng H_2SO_4 trong phản ứng sulfat hoá dầu thông (phản ứng thực hiện ở $30^\circ C$ và 5h)

Mẫu	Dầu thông (ml)	Nồng độ H_2SO_4 (%)	H_2SO_4 (ml)	Độ trắng của vải (% tẩy rửa)
S ₁	200	85	2	88.11
S ₇	200	85	3	90.36
S ₂	200	85	5	77.24

Từ bảng số liệu trên ta xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và lượng axit H_2SO_4 như sau:



Hình 3.5: Mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và lượng axit H_2SO_4



a)

b)



c)

Hình 3.6: Ảnh mẫu vải khả năng tẩy rửa dựa vào lượng axit H_2SO_4

a) S_1 b) S_7 c) S_2

- Nhận xét:

Từ đồ thị cho ta thấy, mẫu S_7 với 3ml H_2SO_4 85% cho ta hoạt tính tẩy rửa tốt nhất (90,36%). Lượng axit mà nhiều quá thì có thể xảy ra các phản ứng phụ như phản ứng sulfo hoá, oxy hoá làm giảm hiệu suất. Nếu lượng axit mà loãng quá thì phản ứng xảy ra chậm do nồng độ tác nhân không đủ. Vậy thực nghiệm đã chứng minh lượng axit 3ml là tốt nhất.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

IV.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

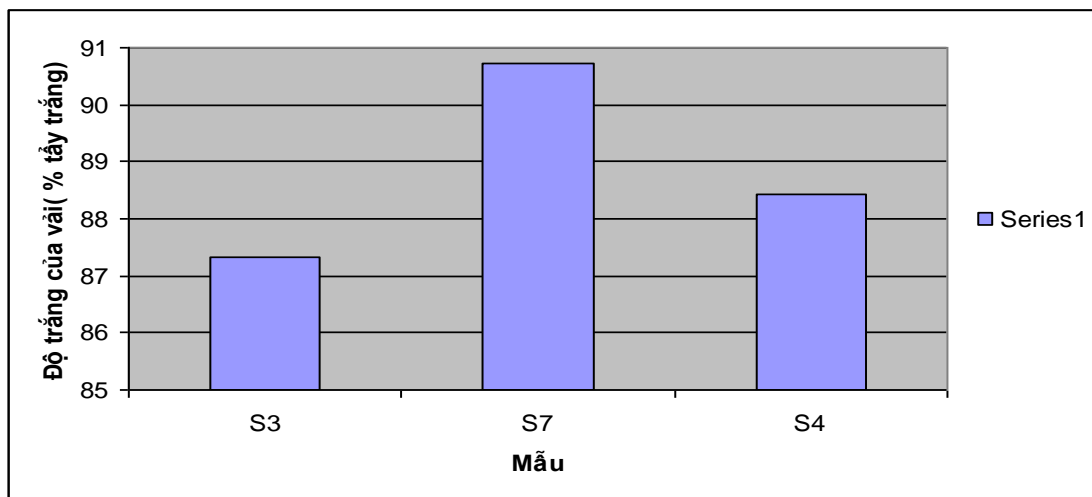
Cố định lượng axit H_2SO_4 85% là 3ml và thời gian phản ứng là 5h để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.

Qua quá trình sulfat hoá dầu thông với các nhiệt độ khác nhau ta thu được kết quả ở bảng số liệu sau:

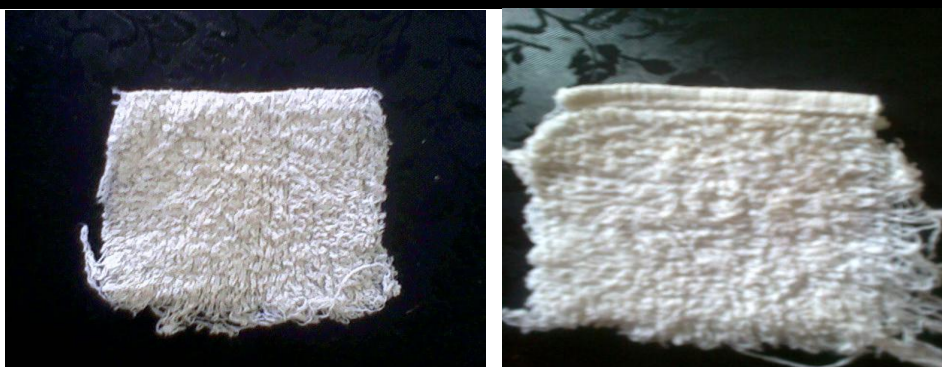
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ trong phản ứng sulfat hoá dầu thông
(Với 3ml H_2SO_4 85% và thời gian 5h)

Mẫu	Dầu thông (ml)	Nhiệt độ phản ứng ($^{\circ}C$)	H_2SO_4 85% (ml)	Độ trắng của vải (% tẩy rửa)
S ₃	200	25	3	87.13
S ₇	200	30	3	90.36
S ₄	200	40	3	88.21

Từ bảng số liệu trên ta xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và nhiệt độ phản ứng sulfat hoá dầu thông như sau:



Hình 3.7: Mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và nhiệt độ tiến hành sulfat hoá



a)

b)



c)

Hình 3.8: Ảnh mẫu vải khả năng tẩy rửa dựa vào nhiệt độ

a) S_3

b) S_7

c) S_4

- Nhận xét:

Từ đồ thị cho ta thấy, quá trình thực hiện phản ứng sulfat hoá ở nhiệt độ 30°C sẽ cho ta sản phẩm dầu thông biến tính có hoạt tính tẩy rửa tốt nhất là (90.36%) vì nếu thực hiện ở nhiệt độ cao thì ngoài phản ứng sulfat hoá còn có thể có phản ứng phụ như sulfo hoá hay oxy hoá tạo ra các sản phẩm không mong muốn làm giảm hiệu suất tẩy rửa của dầu thông. Nếu nhiệt độ thấp quá, quá trình sulfat hoá diễn ra kém, làm thấp tính tẩy rửa.

Như vậy, điều kiện tối ưu để sulfat hoá dầu thông là tiến hành ở nhiệt độ 30°C với 3ml H_2SO_4 85%.

IV.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng.

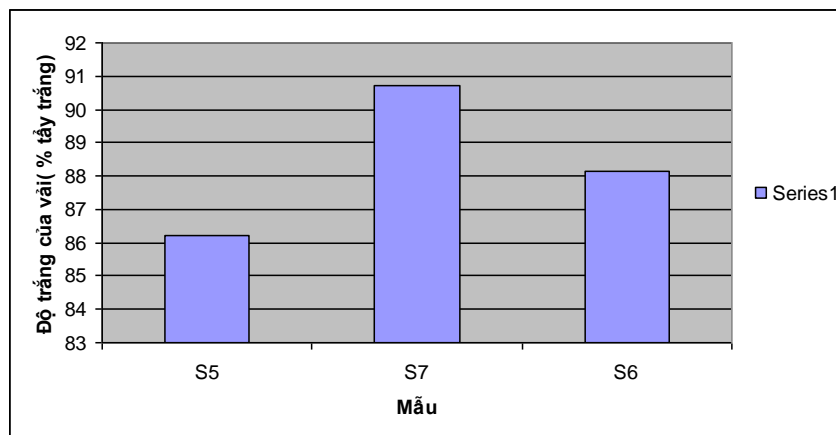
Cố định lượng axit H_2SO_4 85% là 3ml và nhiệt độ phản ứng là $30^\circ C$ để khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng.

Qua quá trình sulfat hóa dầu thông với thời gian khác nhau ta thu được kết quả ở bảng số liệu sau:

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình sulfat hoá
(3ml H_2SO_4 85%, nhiệt độ $30^\circ C$).

Mẫu	Dầu thông (ml)	Nhiệt độ phản ứng ($^\circ C$)	H_2SO_4 85% (ml)	Thời gian phản ứng (h)	Độ trắng của vải (% tẩy rửa)
S ₅	200	30	3	3	86,14
S₇	200	30	3	5	90,36
S ₆	200	30	3	7	88,34

Từ bảng số liệu trên ta xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và thời gian phản ứng như sau:



Hình 3.9: Mối quan hệ giữa khả năng tẩy rửa và thời gian phản ứng.



a)

b)



c)

Hình 3.10: Ảnh mẫu vải khả năng tẩy rửa dựa vào thời gian phản ứng

a) S_5

b) S_7

c) S_6

- Nhận xét:

Từ đồ thị cho ta thấy, quá trình thực hiện phản ứng sulfat hoá ở thời gian là 5h sẽ cho sản phẩm dầu thông biến tính có hoạt tính tẩy rửa tốt nhất là (90.36%). Vì nếu thực hiện ở thời gian phản ứng ngắn hơn thì phản ứng đạt hiệu suất không cao, ảnh hưởng đến khả năng tẩy rửa. Nếu thời gian dài hơn sẽ ảnh hưởng đến chi phí sản xuất và xảy ra phản ứng phụ.

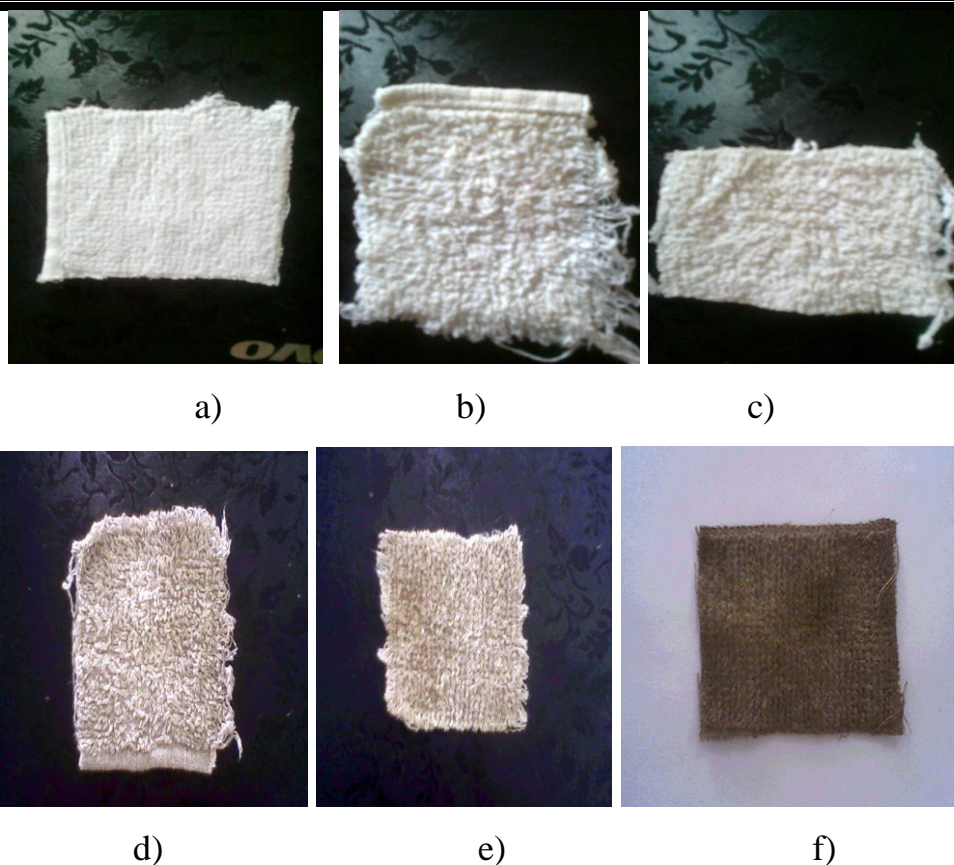
Như vậy điều kiện tối ưu để sulfat hoá dầu thông là tiến hành ở 30°C với 3ml lượng H_2SO_4 85%, trong thời gian 5h.

IV.4. So sánh khả năng tẩy rửa của dầu thông sulfat hóa có tác động cơ học, dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính, và xà phòng:

Xét khả năng tẩy rửa của dầu thông sulfat hoá có tác động cơ học, dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính và xà phòng ta có bảng số liệu sau:

Bảng 3.5: *Khả năng tẩy rửa của dầu thông sulfat hoá có tác động cơ học, dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính và xà phòng:*

Mẫu	Độ tẩy trắng của vải (% tẩy trắng)
Dầu thông sulfat hóa có tác động cơ học (S7)	90.36
Dầu thông sulfat hóa không tác động cơ học (S8)	82.14
Dầu thông chưa biến tính (S9)	48.23
Xà phòng (S10)	35.28



Hình 3.11: Ảnh mẫu vải trắng, mẫu vải khả năng tẩy rửa của dầu thông sunfat hóa có tác động cơ học, dầu thông sunfat hóa không tác động cơ học, dầu thông chưa biến tính, xà phòng và mẫu vải bản

- a) Mẫu vải trắng
b) Dầu thông sunfat hóa có tác động cơ học
c) Dầu thông sunfat hóa không tác động cơ học
d) Dầu thông chưa biến tính
e) Xà phòng
f) Mẫu vải bản

- Nhận xét:

Qua bảng số liệu trên ta thấy dầu thông khi sunfat hoá thì khả năng tẩy rửa cao hơn nhiều so với dầu thông chưa biến tính. Nguyên nhân là do dầu thông không phân cực nên khả năng bám dính của chất này trên bề mặt vải kém. Sau khi biến tính, nhóm $-O-SO_3H$ sẽ dính vào vòng tecpen tạo nên độ phân cực mạnh, làm cho khả năng bám dính trên bề mặt vải sợi chắc hơn nên khả năng tẩy rửa tăng lên.

V. Các thông số hoá lý của dầu thông sulfat hoá:

Bằng các phương pháp thực nghiệm xác định các thông số hoá lý của dầu thông sulfat hoá, ta có bảng sau:

Bảng 3.6: Các thông số hoá lý của dầu thông sulfat hoá

Mẫu	Tỷ trọng	Sức căng bề mặt (mN/m)	Độ nhớt (cSt)	Độ trắng của vải (% tẩy rửa)
Dầu thông sulfat hoá	0,9043	21,201	2,734	90.36

KẾT LUẬN

1. Nghiên cứu cấu trúc và bề mặt của vải sợi (chủ yếu là sợi cotton). Kết quả là: vải sợi được cấu tạo từ rất nhiều bó sợi, bó sợi gồm nhiều sợi, khoảng cách trung bình giữa các sợi là $20,8.10^3\text{nm}$. Mỗi sợi vải lại được tạo nên từ rất nhiều xơ, các xơ này sắp xếp một cách ngẫu nhiên và tạo ra một hệ thống mao quản có đường kính trung bình là 50 nm. Hơn nữa giữa các bó sợi có khoảng cách (khoảng cách trung bình giữa các bó sợi là $128,89.10^3\text{nm}$) và các bó sợi này lại được xếp chồng lên nhau để tạo ra độ dày của vải. Chính sự sắp xếp như vậy đã tạo ra một hệ thống các lỗ trống, giúp cho chất bẩn dễ dàng đi sâu vào cấu trúc vải. Từ đó tìm hiểu được cơ chế bám dính của dầu mỡ trên vải sợi.

2. Đã xác định được thành phần dầu thông, các thông số hoá lý của dầu thông, dầu thông biến tính theo phương pháp sulfat hoá. Từ đó đưa ra được điều kiện tối ưu để sulfat hoá là 30°C ; với thành phần nguyên liệu 200ml dầu thông, 3ml axit H_2SO_4 85%; tiến hành trong 5 giờ

3. Với điều kiện thực hiện phản ứng sulfat hoá như ở trên có thể khẳng định rằng phản ứng xảy ra tạo nhóm sulfat theo phản ứng cộng. Phản ứng cộng tuân theo quy tắc Macconicop. Điều này được giải thích là do độ âm điện của S và O là xấp xỉ nhau, còn độ âm điện của O lớn hơn của H. Nên H trong liên kết -O-H dễ dàng đứt ra khỏi H_2SO_4 để tạo gốc sulfat -O-SO₃H (tác nhân nucleophyl) hơn là đứt liên kết -O-S- để tạo ra nhóm sulfo -SO₃H. Vậy phản ứng xảy ra là phản ứng sulfat hoá. Đồng thời còn xảy ra phản ứng phụ là hydrat hoá .

4. Chất hoạt động bề mặt thu được từ dầu thông sulfat hoá là cấu tử rất tốt phục vụ cho việc nghiên cứu tổng hợp chất tẩy rửa có tính phân huỷ sinh học cao

5. Từ các kết quả chụp SEM chúng tôi thấy rằng dầu mỡ bám trên vải sợi chủ yếu là ở trên bề mặt. Điều này hoàn toàn hợp lý bởi các cấu tử dầu mỡ chủ yếu là các chất có phân tử lượng cao, cấu tạo phân tử cồng kềnh dẫn tới kích thước phân tử lớn, do đó khó có thể đi sâu vào hệ thống mao quản của sợi với đường kính mao quản trung bình là 50nm. Tuy nhiên cũng có thể có những phân tử có kích thước

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

nhỏ hơn (như parafin dùng trong quá trình chuốt sợi) có thể len lõi rất sâu vào trong các pore của sợi vải. Dầu thông sulfat hoá là một chất hoạt động bề mặt anion và phân cực mạnh, hơn nữa lại có cấu trúc tương đồng với các cấu tử chính có trong thành phần dầu mỡ nên dễ dàng hoà tan chất bẩn và kéo nó ra khỏi bề mặt vải sợi.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP
TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao Hữu Trọng. Công nghệ hoá học sợi dệt. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.1994.
2. Nguyễn Tuấn Sơn. Luận văn thạc sĩ hoá học: Nghiên cứu chất tẩy rửa cặn dầu trên cơ sở Las. Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2003.
3. Louis Hồ Tấn Tài. Các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân. Xuất bản lần 1. Nhà xuất bản Dunod. 1994.
4. Nguyễn Quốc Tín, Đỗ Phổ. Xà phòng và các chất tẩy giặt tổng hợp. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.1984.
5. Mai Hữu Khiêm. Giáo trình hoá keo. Trường đại học Bách Khoa Hà Nội.1995.
6. Nguyễn Thị Thanh, Dương Văn Tuệ, Vũ Đào Thắng, Hồ Công Xinh, Hoàng Trọng Yên. Hoá học Hữu cơ,tập 2.Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.1999.
7. GS.TS Chu Phạm Ngọc Sơn. Dầu mỡ trong sản xuất và đời sống. Nhà xuất bản TP Hồ Chí Minh.1983.
8. PGS.TS Đinh Thị Ngọc, Ngô Quốc Tuấn, Nguyễn Khánh Diệu Hồng. Nghiên cứu biến tính dầu thông tạo nguyên liệu tốt để chế tạo chất tẩy rửa cặn dầu BK.Tạp chí Hoá học và Ứng dụng. Số 7.2004
9. PGS.TS Đinh Thị Ngọc, Ngô Quốc Tuấn, Nguyễn Khánh Diệu Hồng. Tổng hợp chất tẩy rửa cặn dầu trên cơ sở dầu thông. Tạp chí Hoá học và Ứng dụng. Số 11. 2004.
10. Lê Đình Mãi. Vấn đề tinh dầu, hương liệu và triển vọng của nó ở Việt Nam. Tổng luận phân tích. Viện Khoa Học Việt Nam. Trung tâm thông tin tư liệu. 1990.
11. Văn Đình Đệ, Trịnh Thanh Đoàn, Dương Văn Tuệ, Nguyễn Thị Nguyệt, Nguyễn Đăng Quang, Nguyễn Thị Thanh, Hồ Công Xinh, chủ biên Hoàng Trọng Yên. Hoá học hữu cơ, tập 3. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội. 2002.
12. Voiutki.S.S. Hoá học chất keo, tập 1, tập 2, Lê Thảo Nguyên dịch. Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội. 1973.
13. Nguyễn Lệ Tố Nga. Luận văn thạc sỹ: Xác định thành phần cặn dầu và phương pháp tẩy rửa chúng. Trường đại học Bách Khoa Hà Nội. 2002.

KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP

14. Phan Minh Tân. Tổng hợp hữu cơ hoá dầu, tập 1, tập 2. Trường đại học Bách Khoa Hồ Chí Minh. 1994.
15. Lê Văn Hiệu. Luận văn phó tiến sĩ: Nghiên cứu chế tạo nguyên liệu cho chất hoạt động bề mặt từ các sản phẩm dầu mỏ. Trường đại học Bách Khoa Hà Nội. 1999.
16. Phạm Thị Thu. Công nghệ dầu thực vật. Trường đại học Bách khoa Hà Nội. 1986.
17. Đỗ Huy Thanh. Luận văn tiến sĩ: Nghiên cứu một số dầu thực vật ở Việt Nam và biến tính làm dầu gốc cho dầu bôi trơn. Trường đại học Bách Khoa Hà Nội. 2001.
18. Trương Đình Thạc, Nguyễn Bá Xuân, Nguyễn Văn Chính. Nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt glucozit. Tuyển tập các công trình Hội nghị khoa học và công nghệ hóa hữu cơ toàn quốc lần thứ 2, p227-231. 2001.
19. Trần Mạnh Tuấn. Luận án PTS: Nghiên cứu công nghệ tách α -pinen từ dầu thông Uông Bí bằng chưng cất chân không trên tháp đệm. Trường đại học Bách Khoa Hà Nội. 1996.