

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HỒ SĨ TRÁNG

Cơ sở
hóa học
gỗ và
xenluloza

TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HỒ SĨ TRÁNG

**CƠ SỞ
HOÁ HỌC GỖ VÀ
XENLULOZA**

TẬP 1



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn “**Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza**” chủ yếu đề cập tới các hợp phần (cấu tử) của gỗ, với tư cách là nguyên liệu đầu cho Công nghệ Hữu cơ - Cao phân tử - Xenluloza Giấy và Vật liệu xơ sợi.

Cuốn sách này gồm hai tập.

Trong tập 1, sau khi giới thiệu nguyên liệu thực vật, tác giả trình bày những vấn đề cơ bản về **cacbohydrat**, tiếp đó đi sâu nghiên cứu **xenluloza**, một loại polyme phổ biến trong tự nhiên.

Cấu tạo phân tử, hình thái cấu trúc, hóa lý dung dịch, phản ứng hóa học và quá trình tổng hợp các dẫn xuất ete, este, copolymer ghép... của xenluloza được trình bày thành các chương mục riêng.

Trong tập 2, tác giả đề cập tới các thành phần phi xenluloza, như **hemixenluloza, lignin, chất trich ly**.

Quá trình phân hủy các cấu tử phi xenluloza – nhất là lignin – khi nấu và tẩy trắng bột xenluloza được giải thích bằng các **cơ chế phản ứng** theo phương pháp luận của hóa học hữu cơ.

Công nghệ sinh học đã mở ra một thời kỳ mới trong sản xuất bột xenluloza. Chủ đề hấp dẫn này được giới thiệu trong một chương riêng.

“**Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza**” là thành quả đúc kết tài liệu – nghiên cứu – giảng dạy – hoạt động thực tiễn của tác giả tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, trên lĩnh vực Hữu cơ - Hóa dầu – Cao phân tử – Xenluloza Giấy – Vật liệu sợi.

Hy vọng hai tập sách này giúp ích cho sinh viên đại học, sau đại học, cao đẳng và cán bộ kỹ thuật hoạt động ở mọi miền đất nước.

Xin chân thành cảm ơn về sự hỗ trợ của các đồng nghiệp.

TS. Hồ Sĩ Tráng

Chương 1

CẤU TẠO - THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ TÍNH CHẤT CỦA GỖ

Nguyên liệu thực vật dùng cho công nghệ hoá học bao gồm gỗ lá kim, gỗ lá rộng, tre nứa, rơm rạ, bã mía, đay gai, cỏ... Tuy nhiên, gỗ lá kim và gỗ lá rộng được sử dụng nhiều nhất, xét trên phạm vi toàn thế giới. Do đó gỗ là đối tượng chính của môn học này.

Cây thân gỗ thuộc về cây có hạt (*Spermatophytæ*). Cây có hạt lại được phân chia thành cây hạt trần (*Gymnospermae*) và cây hạt kín (*Angiospermae*). Cây lá kim thuộc nhóm thứ nhất, cây lá rộng thuộc nhóm thứ hai.

1.1. CẤU TẠO VĨ MÔ CỦA GỖ

1.1.1. Các bộ phận của cây

Cây gồm ba bộ phận: lá, thân cành và rễ.

Rễ giữ cho cây đứng vững, đồng thời hút nước và khoáng chất trong đất để nuôi cây.

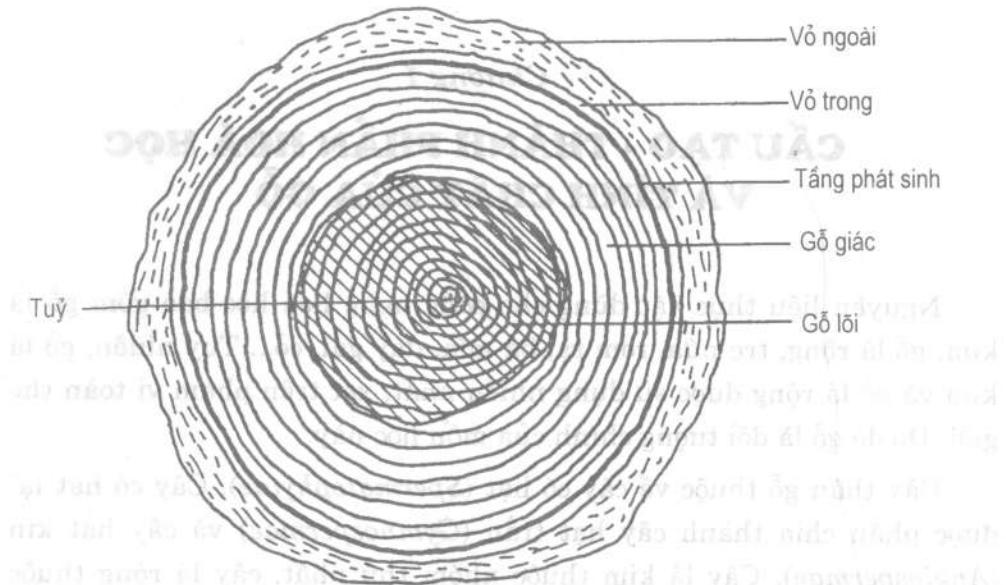
Thân cành là rường cột của cây, đỡ cho vòm lá hứng được nhiều ánh sáng mặt trời. Thân đóng vai trò vận chuyển chất lấy từ rễ lên lá và chuyển các chất tổng hợp được từ lá cây xuống.

Thân là bộ phận cung cấp gỗ chủ yếu cho các nhu cầu sử dụng.

Lá làm nhiệm vụ sản xuất chất dinh dưỡng cho cây. Lá hút CO_2 từ không khí. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời và chất diệp lục trong lá, quá trình quang hợp xảy ra, biến CO_2 và nước thành các chất hữu cơ cần thiết cho cây.

1.1.2. Cấu tạo mặt cắt của cây

Cắt ngang thân cây và quan sát mặt cắt, ta thấy thân cây gồm bốn phần: vỏ, tầng phát sinh, gỗ và tuỷ (hình 1.1).



Hình 1.1. Sơ đồ mặt cắt ngang thân cây.

* *Vỏ cây:*

Vỏ là phần ngoài cùng của thân cây. Vỏ cây gồm hai lớp. Bên ngoài là lớp vỏ chết, chỉ có tác dụng che chắn. Bên trong là lớp vỏ sống, vừa có tác dụng che chắn, vừa là nơi dự trữ dinh dưỡng và dẫn truyền chất.

* *Tầng phát sinh:*

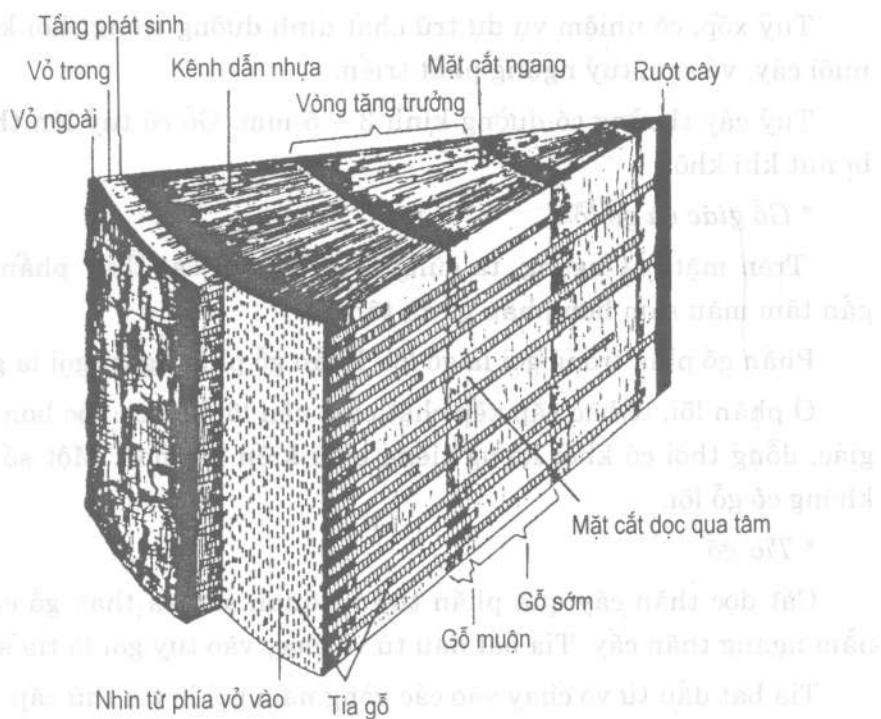
Tầng phát sinh là một lớp mỏng nằm sát vỏ trong của cây, bao gồm toàn tế bào sống. Tầng phát sinh gồm một số lớp tế bào, các tế bào phát triển theo kiểu phân đôi.

* *Phân gỗ:*

Phân gỗ do tầng phát sinh tạo ra.

Hàng năm, phân gỗ tăng thêm một vòng nên gọi là vòng tăng trưởng hàng năm, gọi tắt là vòng năm (annual ring).

Ở nhiều loại gỗ, vòng năm có thể quan sát được bằng mắt thường. Đó là các vòng đồng tâm mà tâm là phần tuỷ. Ta có thể đếm số vòng năm để tính tuổi của cây.



Hình 1.2. Mặt cắt thân gỗ thông.

Trong mỗi vòng năm, phần gỗ phía trong sinh ra vào đầu mùa sinh trưởng, gọi là gỗ sớm, phần gỗ phía ngoài sinh ra vào cuối mùa sinh trưởng, gọi là gỗ muộn.

Nhờ điều kiện sinh trưởng thuận lợi, phần gỗ sinh trước chứa các tế bào lớn, thành mỏng, nên gỗ sớm có màu nhạt hơn, nhẹ, mềm hơn, chịu lực kém hơn gỗ muộn.

Cây sống ở xứ lạnh, gỗ sớm và gỗ muộn khác nhau khá rõ rệt.

Ở loài cây nào vòng năm có ranh giới rõ rệt, gỗ sớm và gỗ muộn khác nhau nhiều thì gỗ có vân đẹp, được dùng làm đồ mộc, đồ mỹ nghệ.

* Tuỷ cây:

Trên mặt cắt ngang thân cây, tuỷ nằm ở tâm của mặt cắt. Tuỷ được tạo ra trong giai đoạn đầu của cây. Tuỷ bao gồm các tế bào thành mỏng.

Tuỷ xốp, có nhiệm vụ dự trữ chất dinh dưỡng trong thời kỳ đầu để nuôi cây, về sau, tuỷ ngừng phát triển.

Tuỷ cây thường có đường kính $3 \div 5$ mm. Gỗ có tuỷ lớn thường dễ bị nứt khi khô.

* *Gỗ giác và gỗ lõi:*

Trên mặt cắt ngang, ta cũng có thể quan sát thấy phần gỗ phía gần tâm màu sẫm hơn phần gỗ xa tâm.

Phần gỗ phía trong gọi là gỗ lõi. Phần gỗ phía ngoài gọi là gỗ giác.

Ở phần lõi, tế bào sáp xếp chặt chẽ, nên lõi bền cơ học hơn phần gỗ giác, đồng thời có khối lượng riêng riêng biệt kiến lớn hơn. Một số loài cây không có gỗ lõi.

* *Tia gỗ:*

Cắt dọc thân cây qua phần tuỷ và quan sát, ta thấy gỗ có các tia nằm ngang thân cây. Tia bắt đầu từ vỏ chạy vào tuỷ gọi là tia sơ cấp.

Tia bắt đầu từ vỏ chạy vào các vòng năm gọi là tia thứ cấp.

Tia gỗ cũng có thể quan sát được trên mặt cắt ngang của cây (hình 1.1).

1.1.3. Các loại tế bào

Gỗ là tổ hợp các loại tế bào.

Dựa vào hình dạng, tế bào được phân thành prosenchym và parenchym.

Prosenchym mảnh và dài, hai đầu thon dần.

Parenchym ngắn, tiết diện ngang có hình chữ nhật hoặc đa giác.

Dựa vào chức năng, tế bào được chia thành các nhóm khác nhau: tế bào dẫn, tế bào đỡ (kèm) và tế bào dự trữ dinh dưỡng.

Tế bào dự trữ dinh dưỡng đóng vai trò tàng trữ và phân phối chất dinh dưỡng cho cây. Đó là các tế bào parenchym thành mỏng, chức năng của chúng được duy trì trong gỗ giác.

Tế bào dẫn và tế bào đỡ là các tế bào chết, ruột tế bào chứa chất

lỏng hoặc không khí.

Trong gỗ lá rộng, tế bào có chức năng dẫn truyền là các tế bào ống (mạch), còn tế bào đỡ (kèm) có dạng sợi.

Trong gỗ lá kim, tế bào tracheit đảm nhận cả hai chức năng trên.

Chất lỏng vận chuyển được trong cây, từ tế bào này sang tế bào khác, nhờ có các cặp lỗ thông nhau giữa các tế bào cạnh nhau.

Lỗ là phần thủng của lớp thứ cấp, còn lớp sơ cấp được giữ lại để đóng vai trò màng bán thẩm.

Nghiên cứu hệ thống lỗ của tế bào là cần thiết để hiểu sâu quá trình ngâm tẩm gỗ cũng như quá trình thẩm chất lỏng khi nấu xenluloza.

1.1.3.1. Tế bào gỗ lá kim

Tế bào gỗ lá rộng và lá kim cũng có sự khác biệt.

Gỗ lá kim chứa 90 ÷ 95% tế bào tracheit và 5 ÷ 10% tế bào tia.

Tracheit làm cho gỗ có độ bền cơ nhất định, đặc biệt là tracheit gỗ muộn, có thành dày. Đồng thời tracheit cũng đóng vai trò dẫn nước, đặc biệt là tracheit gỗ sớm, thành mỏng, có ruột lớn.

Cũng như đối với các loại tế bào khác, độ lớn tế bào tracheit thay đổi, tuỳ thuộc vào yếu tố nguồn gốc và điều kiện sinh trưởng.

Sự khác nhau này thể hiện ở các loài cây khác nhau, ở từng cá thể trong một loài cũng như ở các phần khác nhau của thân cây, thậm chí ở những vị trí khác nhau của một vòng năm.

Do đó, cần có những quy định chặt chẽ khi lấy mẫu phân tích.

Chiều dài tế bào trong thân cây tăng dần từ tuỷ ra ngoài và chiều dài cũng đạt cực đại ở khoảng giữa của thân cây.

Tracheit ở gỗ muộn hoặc ở các vòng năm mỏng thường dài hơn và mảnh hơn các tế bào tạo ra ở thời kỳ thuận lợi.

Theo hướng tiếp tuyến, chiều rộng của tế bào thay đổi ít. Nhưng

theo hướng xuyên tâm (đường kính), sự khác nhau giữa trachit gỗ sớm và gỗ muộn khá rõ rệt.

Chiều dài trung bình tracheit gỗ lá kim là $2 \div 4$ mm; chiều rộng là $0,02 \div 0,04$ mm; chiều dày thành tế bào tracheit gỗ sớm $2 \div 4$ μm và gỗ muộn là $4 \div 8$ μm .

Phần gỗ muộn có tế bào thành dày bền cơ học hơn phần gỗ sớm.

Gỗ lá kim có các tế bào tia.

Chiều rộng của tia tương ứng với chiều rộng của một tế bào tia. Trong tia, một số dãy tế bào parenchym nằm chồng lên nhau, còn tế bào tia tracheit thường nằm phía trên và phía dưới của dãy parenchym.

Parenchym là tế bào sống, thành mỏng. Ở một số loài cây lá kim, tế bào có kích thước sau:

Chiều dài tế bào peranchym là $0,1 \div 0,16$ mm; chiều rộng tế bào là $2 \div 50$ μm .

Tế bào tia tracheit cũng có kích thước tương tự và có chức năng tương tự, đó là truyền dẫn chất lỏng theo hướng ngang.

Ngoài ra, trong cây lá kim còn có kênh dẫn nhựa.

Kênh dẫn nhựa là khoảng không gian giữa các tế bào. Các kênh này nối với nhau tạo nên một hệ thống kênh dẫn nhựa cho toàn bộ cây.

Kênh ngang luôn nằm trong các tia, do các tế bào tia xếp không kín, để lại khoảng trống làm kênh dẫn. Đó là các tế bào parenchym xếp quanh kênh và tiết nhựa vào kênh.

Ở một số loài cây (như thông), kênh dẫn nhựa tập trung ở gỗ lõi và gốc. Ở một số loài khác, kênh dẫn nhựa phân bổ trong toàn bộ phần gỗ của cây.

1.1.3.2. *Tế bào gỗ lá rộng*

Gỗ lá rộng chứa một số loại tế bào, đảm nhận các chức năng khác nhau.

Hệ thống đỡ gồm các tế bào dạng sợi gọi là sợi gỗ hoặc libe. Hệ thống dẫn gồm các tế bào hình ống, có ruột lớn. Hệ thống dự trữ dinh dưỡng gồm tế bào tia parenchym.

Ngoài ra, trong gỗ lá rộng có loại tế bào pha trộn các dạng trên và được xếp vào tracheit dạng sợi.

Tế bào dạng libe (hay xơ gỗ) và tracheit dạng sợi chiếm 65 + 70% thể tích thân gỗ.

Tế bào dạng libe thành dày, ruột nhỏ, thành tế bào có lỗ đơn giản. Độ dài tế bào libe $0,7 \div 1,8$ mm (trung bình là $1,1 \div 1,2$); rộng $14 \div 40$ μm ; thành tế bào dày $3 \div 4$ μm . Trong một số loại gỗ lá rộng, sợi gỗ thậm chí có thể dài 4 mm.

Ống dẫn tạo thành từ các tế bào cơ sở ngắn có thành mỏng, dài $0,3 \div 0,4$ mm, rộng $30 \div 130$ μm . Các tế bào này xếp nối đuôi nhau, tạo thành ống dài. Các tế bào thông nhau do phần đầu, phần cuối biến mất.

Ống dẫn tạo thành theo kiểu như vậy có thể dài vài mét và có khả năng dẫn nước tốt hơn tracheit của gỗ lá kim. Các ống dẫn này đặc biệt cần vào mùa nảy lộc.

Ở một số loại gỗ xốp, hệ thống ống dẫn được phân bố đồng đều trong vòng năm. Ở một số loài khác, các ống dẫn ở phần gỗ sớm nhiều hơn và lớn hơn so với gỗ muộn.

Trên thành tế bào ống dẫn cũng có một số loại lỗ khác nhau.

Dựa vào những khác biệt này và cùng với những đặc điểm khác của các loại lỗ, ta có thể nhận biết được từng loại tế bào gỗ.

Tia gỗ lá rộng chỉ chứa tế bào parenchym, chiều rộng của tia thay đổi theo hướng tiếp tuyến. Chiều cao của tia (quan sát trên hình chiếu đứng) thay đổi từ một trăm đến vài trăm dây tế bào chồng lên nhau. Tia chiếm tới $5 \div 30\%$ thể tích gỗ.

1.1.4. Sự sinh trưởng của cây và sự phát triển của tế bào

Cây thân gỗ không ngừng lớn lên theo chiều cao và đường kính, tuy nhiên, càng về sau, quá trình càng chậm lại.

Cây lớn theo chiều cao nhờ quá trình phân chia tế bào ở chồi ngọn. Trong khi đó, đường kính tăng dần nhờ sự phân chia tế bào trong tầng phát sinh của thân cây.

Tầng phát sinh gồm một số lớp tế bào. Nhưng chỉ có một lớp tế bào sống, thành mỏng, chứa đầy nguyên sinh chất, được gọi là tế bào nguyên thuỷ là có năng lực phân chia vô hạn.

Một tế bào nguyên thuỷ sinh ra một tế bào nguyên thuỷ khác và một tế bào mẹ. Tế bào mẹ này lại phân đôi thành hai tế bào con, mỗi tế bào con lại phân chia tiếp tục theo phương thức trên.

Tế bào ở tầng phát sinh không ngừng phân chia tạo ra tế bào về phía trong làm thành gỗ và về phía ngoài làm thành vỏ.

Quá trình sinh trưởng của cây gắn liền với sự hình thành và lớn lên của tế bào thực vật.

Đa số tế bào nằm dọc thân cây, chỉ có một phần nhỏ nằm ngang thân cây.

Khi tế bào phân đôi, đầu tiên, lớp sơ cấp được hình thành. Lớp này chứa xenluloza, hemixenluloza, pectin và protein. Lớp sơ cấp như một cái bọc chứa đầy nguyên sinh chất. Nguyên sinh chất gồm nước, một số chất hữu cơ và vô cơ.

Khi lớp sơ cấp phát triển bằng kích thước tế bào lúc trưởng thành, thì bắt đầu hình thành lớp thứ hai của tế bào về phía bên trong của bọc, được gọi là lớp thứ cấp.

Lớp thứ cấp dày hơn lớp sơ cấp và tạo thành chủ yếu từ xenluloza và hemixenluloza.

Nguyên sinh chất chuyển hoá thành các chất của lớp tế bào, để lại khoảng trống bên trong gọi là ruột tế bào.

Quá trình lignin hoá tế bào bắt đầu từ khi hình thành lớp thứ cấp của tế bào.

Sự hình thành và phát triển dần của phần gỗ lõi cũng là quá trình quan trọng đối với sự sinh trưởng của cây.

Cây sinh trưởng đến độ tuổi nào đó, phần gỗ phía trong của cây biến thành gỗ lõi, chứa toàn tế bào chết. Tỷ lệ giữa lõi với toàn bộ phần gỗ cũng tăng dần theo quá trình sinh trưởng của cây.

Khi hình thành gỗ lõi, tế bào parenchym bị chết, tạo thành chất hữu cơ như axit nhựa, các hợp chất phenol, chất màu...

Ở gỗ lá kim, các ống dẫn bị nút kín bởi tyloza, một loại ete của xenluloza.

Tyloza, qua các lỗ của tế bào tia nằm cạnh, đi vào ống dẫn và dần dần bịt kín ống dẫn. Các tế bào dẫn truyền ở vùng gỗ lõi chấm dứt hoạt động của mình.

Quá trình biến đổi xảy ra ở gỗ lõi có thể chỉ phối một số tính chất của gỗ như khả năng thẩm hóa chất vào gỗ, ảnh hưởng của các chất trích ly ở gỗ đến quá trình sản xuất xenluloza, giấy...

1.2. CẤU TẠO VI MÔ CỦA GỖ

Gỗ hình thành từ các tế bào. Nhiều tính chất của gỗ liên quan tới các lĩnh vực ứng dụng khác nhau dựa trên cấu tạo vĩ mô cũng như cấu tạo vi mô của gỗ.

Các tế bào gỗ không phải tồn tại rời rạc mà được liên kết với nhau nhờ lignin, một hợp chất cao phân tử có đặc tính thơm.

Các tế bào cũng có cấu tạo đặc biệt, giúp cho cây thích nghi với thiên nhiên khắc nghiệt để tồn tại và phát triển.

1.2.1. Nền tảng cơ bản của thành tế bào

Đại phân tử xenluloza có độ dài khoảng 5.000 nm, tương ứng với độ trùng hợp DP = 10.000.

Phân tử xenluloza tập hợp lại với nhau, nhờ tương tác van der Waals và liên kết hydro giữa các mạch phân tử, tạo thành vùng định hướng hay còn gọi là vùng tinh thể.

Khi tương tác giữa các phân tử yếu, các mạch phân tử không định hướng, tạo nên vùng vô định hình.

Một mạch đại phân tử có thể tồn tại trong một vùng tinh thể hoặc đi qua một số vùng tinh thể và một số vùng vô định hình (xem 3.1.2).

Các tinh thể cùng với vùng vô định hình kết hợp lại với nhau thành tổ chức lớn hơn gọi là bó mạch.

Các bó mạch lại sắp xếp trong một tổ chức lớn hơn nữa, rồi tập hợp thành lớp xoay quanh trục của tế bào, hình thành nên bộ khung sườn của tế bào.

Các bó mạch, cấu trúc quan sát được bằng kính hiển vi điện tử, được coi là nền tảng cơ bản tạo nên bộ khung sườn xenluloza của thành tế bào.

Hemixenluloza đa phần ở vùng vô định hình. Chỉ có một phần hemixenluloza định hướng theo vùng tinh thể của xenluloza, cũng có nghĩa là đồng hướng với bó mạch xenluloza.

Lignin tồn tại ở khoảng trống giữa các tinh thể cùng với phần lớn hemixenluloza.

Xenluloza, hemixenluloza cũng như lignin là các cấu tử tạo nên thành tế bào. Tuy vậy, hàm lượng của chúng tùy thuộc vị trí trên thành tế bào.

Hơn nữa, hướng sắp xếp của các bó mạch xenluloza cũng khác nhau tùy theo vị trí trên thành tế bào.

Lignin tập trung ở lớp liên kết giữa các tế bào, càng đi sâu vào phía trong của mỗi tế bào, hàm lượng lignin càng giảm.

1.2.2. Cấu tạo thành tế bào

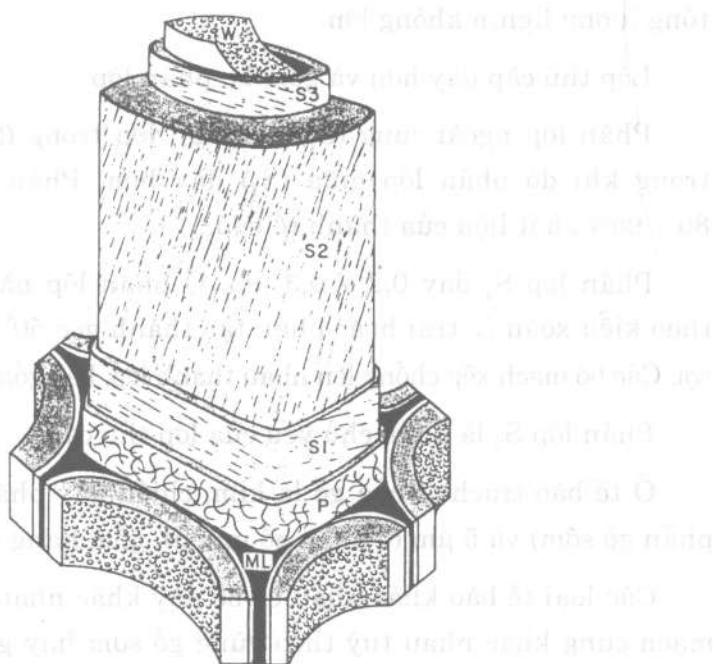
Thành tế bào gồm hai lớp. Lớp ngoài mỏng, gọi là lớp sơ cấp vì được tạo thành trước. Lớp trong dày hơn, được gọi là lớp thứ cấp, vì

được tạo ra muộn hơn.

Lớp ngoài không phân chia thành phân lớp.

Lớp trong có ba phân lớp, S_1 , S_2 và S_3 kể từ ngoài vào trong (hình 1.3).

Ở các phân lớp khác nhau của lớp thứ cấp, sự sắp xếp các bó mạch đại phân tử xenluloza cũng có sự phân biệt.



Hình 1.3. Cấu trúc thành tế bào gỗ:

ML: lớp liên kết giữa các tế bào; P: lớp sơ cấp; S_1 , S_2 , S_3 : các phân lớp của lớp thứ cấp; W: màng từ các hạt nhỏ.

Lớp sơ cấp chỉ là một màng mỏng, với độ dày $0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$.

Lớp này tạo thành từ xenluloza, hemixenluloza và được bao phủ bởi lignin. Ngoài ra, lớp này cũng chứa pectin và protein.

Tuy không phân lớp rõ rệt như lớp thứ cấp, nhưng ở phần ngoài và phần trong của lớp, các bó mạch xenluloza sắp xếp khác nhau.

Ở phần ngoài, các bó mạch sắp xếp không trật tự, trong khi đó, ở phần bên trong của lớp, các bó mạch nằm gần vuông góc với trực của tế bào.

Ở lớp sơ cấp này, lignin cũng đóng vai trò chất liên kết. Tại đây hàm lượng lignin cao hơn ở lớp thứ cấp. Tuy vậy, do lớp này mỏng nên tổng lượng lignin không lớn.

Lớp thứ cấp dày hơn và gồm ba phân lớp.

Phân lớp ngoài cùng (S_1) và phân lớp trong (S_3) tương đối mỏng, trong khi đó phân lớp giữa (S_2) dày hơn. Phân lớp giữa chiếm tới 80 ÷ 95% chất liệu của thành tế bào.

Phân lớp S_1 dày 0,2 ÷ 0,3 μm . Ở phân lớp này, các bó mạch xếp theo kiểu xoắn ốc trái hoặc phải, tạo thành góc $50^\circ \div 70^\circ$ so với trực xơ sợi. Các bó mạch xếp chồng lên nhau thành lớp, bao gồm 3 ÷ 4 tầng bó mạch.

Phân lớp S_2 là phân chủ yếu của lớp thứ cấp.

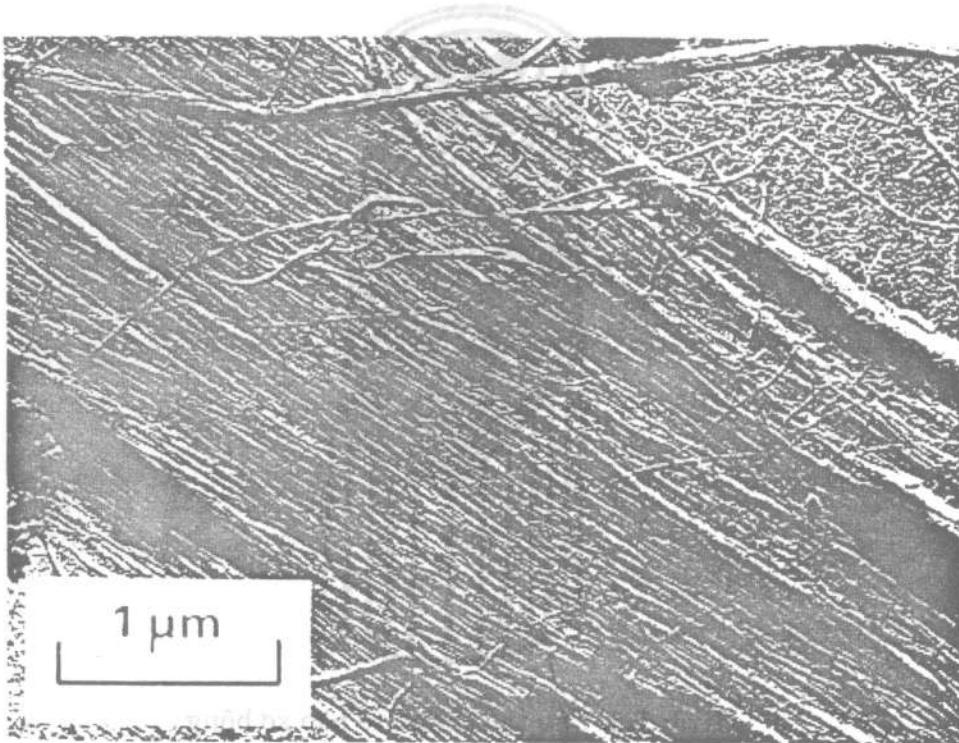
Ở tế bào tracheit của gỗ lá kim, chiều dày phân lớp S_2 là 1 μm (ở phần gỗ sớm) và 5 μm (ở phần gỗ muộn), gồm hàng trăm tầng bó mạch.

Các loại tế bào khác nhau có bề dày khác nhau. Sự sắp xếp các bó mạch cũng khác nhau tuỳ theo vùng gỗ sớm hay gỗ muộn. Ở vùng gỗ sớm góc lệch của các bó mạch so với trực xơ là 10° , còn ở vùng gỗ muộn, góc lệch là $20^\circ \div 30^\circ$.

Các đặc trưng về độ dày của lớp cũng như sự sắp xếp các bó mạch ở lớp này có ảnh hưởng quyết định tới độ cứng cáp của xơ xenluloza cũng như các tính chất làm giấy.

Cấu trúc lớp S_2 được thể hiện ở hình 1.4.

Phân lớp S_3 mỏng, với độ dày 0,1 μm , bao gồm vài tầng bó mạch, sắp xếp theo hướng xoắn ốc phải hoặc trái. Các bó mạch tạo góc $50^\circ \div 90^\circ$ so với trực xơ, tuỳ thuộc từng loại thực vật.



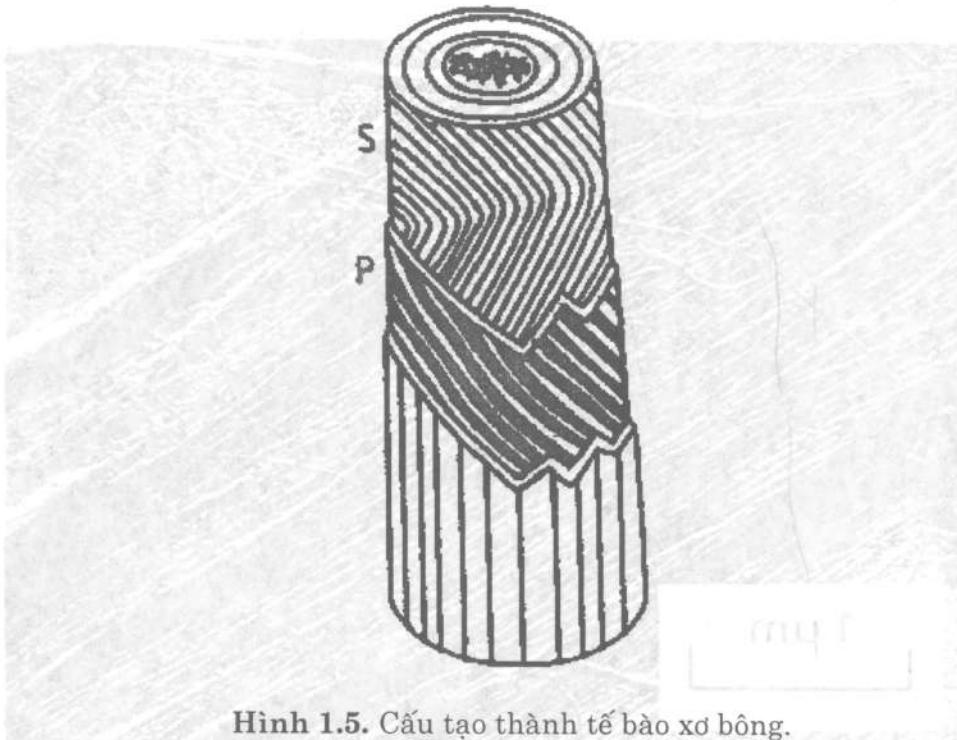
Hình 1.4. Cấu trúc phân lớp S_2 của lớp thứ cấp.

Ngoài các lớp của tế bào được mô tả ở trên, trong cây lá kim và một số loài cây lá rộng còn có một màng mỏng vô định hình phủ lên mặt trong của phân lớp S_3 .

Thành phần của lớp này chưa được nghiên cứu kỹ, hơn nữa mỗi loại cây lại có đặc điểm riêng.

Các tế bào gỗ không nằm rời rạc mà được gắn kết với nhau bởi lignin. Lignin là cấu tử chủ yếu tạo nên lớp liên kết giữa các tế bào (thường gọi là lớp giữa - middle lamella). Mặc dù hàm lượng lignin ở đây rất cao, nhưng phần lớn lignin của gỗ lại nằm ở lớp thứ cấp của thành tế bào (tới 70%), vì thể tích lớp thứ cấp lớn.

Đối với xơ bông, sự sắp xếp các bó mạch trật tự hơn ngay từ lớp sơ cấp, như ở hình 1.5.



Hình 1.5. Cấu tạo thành tế bào xơ bông.

1.3. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA GỖ

Thành phần hóa học của gỗ rất phức tạp. Phần lớn hợp chất của gỗ là cao phân tử. Các hợp chất này không phải là một hỗn hợp cơ học, mà là một hệ thống gồm các chất có tương tác với nhau về hoá lý hoặc hoá học.

Do đó, việc tách riêng từng cấu tử để nghiên cứu hoặc sử dụng thường kèm theo biến đổi ít nhiều, khác với trạng thái nguyên thuỷ của chúng.

1.3.1. Các loại hợp chất của gỗ

* **Cacbohydrat:**

Cacbohydrat chủ yếu là các polysaccarit. Các polysaccarit thường chiếm 3/4 khối lượng các chất của gỗ. Chúng bao gồm chủ là xenluloza và hemixenluloza. Ngoài ra còn có các chất pectin, tinh bột...

Gỗ cũng chứa polysaccharit hòa tan được trong nước như arabinogalactan.

Ngoài ra còn có một số loại saccarit và oligosaccarit tồn tại trong thế giới thực vật.

Trong số các cacbohydrat, xenluloza là cấu tử chính của gỗ, thường chiếm khoảng một nửa khối lượng các chất của gỗ.

* **Hợp chất phenol:**

Trong gỗ có nhiều loại hợp chất thơm chứa nhóm hydroxyl.

Hợp chất phenol có hàm lượng lớn nhất là lignin. Đó là hợp chất thơm cao phân tử, chứa nhóm hydroxyl mà một phần bị methyl hoá.

Hàm lượng lignin tăng dần cùng với quá trình hoá gỗ của tế bào. Ở gỗ trưởng thành, lignin chiếm khoảng 20 ÷ 30% các hợp chất của gỗ.

Lignin không tan trong dung môi trung hoà do có cấu trúc mạng không gian.

Ngược lại, trong gỗ cũng có một số hợp chất phenol tan được trong nước hoặc dung môi trung hoà, được xếp vào nhóm các chất trích ly, như chất màu, lignan và một phần tannin.

Một số hợp chất phenol khác tan được trong dung dịch kiềm hoặc dung dịch axit.

Đáng lưu ý là một số loại gỗ chứa các hợp chất phenol có ảnh hưởng xấu tới quá trình sản xuất xenluloza giấy.

* **Các chất tecpen và tecpenoit:**

Loại hợp chất này bào gồm các cấu tử dễ bay hơi (trong thành phần của tinh dầu thông) và các axit nhựa. Các hợp chất loại này chiếm tối 5% trong gỗ lá kim, nhưng lại hầu như vắng mặt trong gỗ lá rộng.

* **Các chất mạch béo:**

Loại hợp chất này bao gồm axit béo no và không no, thường tồn tại

dạng este với rượu trong chất béo và sáp. Axit béo mạch ngắn như axit axetic thường tồn tại trong liên kết este với polysaccharit, hàm lượng có thể tới $1 \div 5\%$. Một số nguyên liệu gỗ cũng là nguồn cung cấp quan trọng axit axetic.

* **Rượu:**

Hợp chất loại này gồm rượu mạch béo, rượu vòng sterol hoặc rượu vòng khác.

* **Protein:**

Protein là cấu tử quan trọng ở tế bào non. Trong gỗ trưởng thành, hàm lượng protein chiếm khoảng 1%.

* **Các chất vô cơ:**

Các chất vô cơ có ít hơn 0,5% trong gỗ vùng ôn đới. Ngược lại, ở cây nhiệt đới, hàm lượng chất vô cơ, thể hiện ở hàm lượng tro, khá lớn. Một số loại cây có thể chứa tới 5% tro hoặc nhiều hơn. Một số nguyên liệu thực vật mà nước ta thường dùng để sản xuất giấy như tre nứa, bã mía, có hàm lượng tro $1 \div 2,5\%$.

Ngoài ra, một số loài cây còn chứa các hợp chất hữu cơ khác, như rượu vòng đa chức, aldehyt, alcaloit... Cây cao su, một loại cây công nghiệp quan trọng ở nước ta, cho latex chứa polyisopren, nguyên liệu của ngành cao su.

1.3.2. Phân riêng các thành phần của gỗ

Để phân tích hoặc nghiên cứu các cấu tử của gỗ, ta cần tách riêng chúng khỏi các thành phần khác. Nói chung, không có phương pháp nào hoàn toàn thỏa mãn yêu cầu của các nhà khoa học.

Thông thường, khi công bố kết quả nghiên cứu, phải kèm theo ghi chú về điều kiện tiến hành quá trình tách chất.

Theo quy ước, các hợp chất chính của thành tế bào được xếp vào một nhóm, còn các chất khác thuộc nhóm thứ hai.

Nhóm cấu tử không phải là thành phần chính của tế bào gồm các chất hòa tan được trong dung môi trung hoà, như chất béo, nhựa, sáp... và một số hợp chất không tan hoàn toàn trong các dung môi trên, như hợp chất vô cơ, các chất pectin, protein.

Gỗ sau khi được giải phóng khỏi chất trích ly chỉ còn lại lignin và holoxenluloza. Đó là nhóm chất chủ yếu của thành tế bào.

Holoxenluloza gồm xenluloza và hemixenluloza.

Xenluloza là polysaccharit dạng homopolyme, vì mạch phân tử chỉ chứa một loại đơn vị mắt xích β -D-glucopyranose.

Hemixenluloza chủ yếu là polysaccharit phức hợp, còn gọi là copolymer, vì trong mạch đại phân tử tồn tại nhiều loại đơn vị mắt xích saccharit khác nhau.

Khi thuỷ phân đến cùng, hemixenluloza tạo ra các monosaccharit như hexoza (*D*-glucoza, *D*-mannoza, *D*-galactoza), pentoza (*D*-xyloza, *L*-arabinosa), cũng như dẫn xuất của saccharit như metoxyuronic.

Ngoài ra, ta còn thu được axit axetic. Axit axetic tạo thành do phản ứng este giữa nhóm axetyl liên kết với một số polysaccharit.

Các saccharit khác nhau tạo thành trong quá trình thuỷ phân có thể được xác định nhờ sắc ký...

Các axit uronic hoặc monometyluronic là sản phẩm đặc trưng của quá trình thuỷ phân polysaccharit phi xenluloza.

Hàm lượng các đơn vị uronic được xác định theo phương pháp đơn giản nhất là định lượng khí cacbonic thoát ra do decarboxyl hoá axit uronic, khi dun sôi trong dung dịch HCl 12%.

Trong phòng thí nghiệm, holoxenluloza thu được bằng cách tách bỏ lignin khỏi phần gỗ đã được giải phóng khỏi chất trích ly.

Holoxenluloza có thể được xác định trên cơ sở kết hợp luân phiên clo hóa và trích ly mẫu bằng hỗn hợp rượu - bazơ hữu cơ, như monoetanolamin.

Phần lớn polysaccarit phi xenluloza có trong holoxenluloza hoà tan trong dung dịch kiềm.

Phần polysaccarit tan được trong dung dịch kiềm được coi là hemixenluloza.

Trong thực nghiệm, hemixenluloza tách ra từ holoxenluloza nhờ trích ly bằng dung dịch natri hydroxit 18%. Phần còn lại gọi là anpha-xenluloza.

Thực tế, ta không thể tách hoàn toàn polysaccarit phi xenluloza từ holoxenluloza. Do đó, thuật ngữ anpha-xenluloza chỉ là cách gọi theo quy ước để chỉ xenluloza thu được bằng thực nghiệm, còn chứa một phần các chất phi xenluloza.

Nhóm axetyl, liên kết dạng este với polysaccarit phi xenluloza, được tách ra dưới dạng axit axetic khi thuỷ phân trong môi trường axit, hoặc dưới dạng muối khi thuỷ phân trong môi trường kiềm.

Do đó, nhóm axetyl có trong holoxenluloza, nhưng không có mặt trong anpha-xenluloza, vì liên kết este của nó đã bị phân huỷ khi tách hemixenluloza từ holoxenluloza theo phương pháp trích ly bằng dung dịch kiềm 18%.

Lignin là hợp chất thơm cao phân tử.

Cấu tạo của đại phân tử lignin dựa trên bộ khung của đơn vị phenylpropan C_6C_3 .

Lignin phần lớn có cấu tạo không gian, do đó, không hoà tan trước khi bị phân huỷ.

Trong môi trường axit, polysaccarit bị thuỷ phân, trong khi đó lignin không bị hoà tan. Vì vậy, phương pháp đơn giản để xác định hàm lượng lignin là định lượng phần chất rắn còn lại, sau khi dùng dung dịch axit sulfuric 72% để hoà tan và thuỷ phân hết polysaccarit trong mẫu gỗ đã được giải phóng khỏi chất trích ly.

Lignin cũng dễ bị phân huỷ dưới tác dụng của một số tác nhân oxy

hoá chọn lọc. Dựa vào tính chất này, ta cũng có thể xác định hàm lượng lignin.

1.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GỖ

1.4.1. Khối lượng riêng biểu kiến

Khối lượng riêng biểu kiến của gỗ là khối lượng các hợp chất của gỗ có trong một đơn vị thể tích gỗ.

Khối lượng riêng biểu kiến là tỷ lệ giữa khối lượng chất khô của gỗ và khối lượng của thể tích nước tương ứng với thể tích mẫu gỗ, xác định tại nhiệt độ 4°C . Thông số này thường xác định cho gỗ tươi.

Trong khái niệm "khối lượng riêng biểu kiến", thể tích mẫu gỗ bao hàm cả thể tích các mao quản.

Ngược lại, "khối lượng riêng" là khái niệm dành cho các hợp chất của thành tế bào, với giá trị hầu như không đổi đối với mọi loại gỗ là $1,53 \div 1,54$.

Trong thực tế, để đơn giản hóa, các nhà sản xuất dùng thuật ngữ "khối lượng riêng" thay cho khái niệm "khối lượng riêng biểu kiến".

Thể tích khoảng trống chứa không khí trong hệ thống mao quản của gỗ quyết định khối lượng riêng biểu kiến của gỗ. Nếu nước xâm nhập vào hệ thống mao quản thì gỗ sẽ chìm, cho dù đó là loại gỗ nhẹ nhất.

Các loại gỗ sử dụng trong công nghiệp hoá hữu cơ - xenluloza - giấy thường có khối lượng riêng biểu kiến trong khoảng $0,35 \div 0,70$.

Một số loại gỗ có thể có khối lượng riêng biểu kiến lớn hơn 1,00. Các loại gỗ nặng như vậy thường được dùng vào mục đích khác.

Khối lượng riêng biểu kiến của gỗ phụ thuộc vào loại cây, vị trí trong cây, tuổi của cây...

Khối lượng riêng biểu kiến của thực vật là một trong những thông số được các nhà kinh tế - kỹ thuật xem xét khi sử dụng chúng làm nguyên liệu đầu cho sản xuất hữu cơ - xenluloza - giấy (xem thêm 1.6).

1.4.2. Hàm lượng ẩm

Ai lực của gỗ đối với nước có thể nhận thấy khi đặt gỗ đã sấy khô vào môi trường ẩm.

Gỗ khô sẽ hút ẩm tối hàm lượng ẩm của gỗ đạt khoảng 30%. Đó là giá trị bão hòa đối với các chất hóa học của gỗ.

Tiếp đó, gỗ có thể nhận thêm ẩm do hiện tượng hấp phụ hoặc dưới tác dụng của lực mao quản, cho đến khi các khoảng trống trong gỗ chứa đầy nước lỏng.

Phần nước trong mao quản gọi là “nước tự do”.

Nước hấp phụ bởi thành tế bào gọi là nước liên kết. Nước liên kết chính là yếu tố quyết định tính chất của gỗ.

Hiện tượng thường thấy về ảnh hưởng của nước lên tính chất của gỗ là sự thay đổi về kích thước của gỗ.

Gỗ khô trương nở (tăng thể tích) khi tiếp xúc với nước cho đến khi đạt tới điểm bão hòa. Mức độ trương phồng thuộc vào hàm lượng ẩm trong tế bào gỗ (xem 3.2.2).

Mức độ trương, hoặc ngược lại, mức co ngót của gỗ theo chiều ngang thân cây lớn hơn rất nhiều so với mức co ngót theo chiều dọc.

Thông thường gỗ có mật độ lớn co ngót nhiều hơn so với gỗ có mật độ thấp, gỗ lá rộng co ngót nhiều hơn gỗ lá kim.

Đối với một loại gỗ, phần gỗ nặng co ngót mạnh hơn so với phần gỗ nhẹ. Tuy vậy, cũng có loại gỗ không theo xu hướng trên.

Hàm lượng ẩm của gỗ được tính theo gỗ khô tuyệt đối hoặc theo gỗ ẩm, tương ứng ta có kết quả về độ ẩm tuyệt đối hoặc độ ẩm tương đối, tính theo phần trăm (%).

Độ ẩm của nguyên liệu thực vật cũng là thông số được các nhà công nghệ quan tâm. Ví dụ, đối với quá trình nấu xenluloza, nguyên liệu thực vật cần có độ ẩm thích hợp và ổn định để không gây ảnh hưởng xấu tới quá trình công nghệ.

Ngoài khối lượng riêng biểu kiến và độ ẩm của gỗ, tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng gỗ, các tính chất cơ lý khác như khả năng cách nhiệt, cách điện, khả năng chịu uốn, chịu nén... cũng là những vấn đề thường được quan tâm.

1.5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA NGUYÊN LIỆU GỖ

Gỗ, với tư cách là vật liệu phức hợp, cũng được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu đầu cho một số quá trình hóa học, như quá trình thuỷ phân gỗ, nhiệt phân gỗ.

Trong những thập kỷ gần đây, phản ứng biến tính cũng được thực hiện trực tiếp lên nguyên liệu gỗ, ví dụ, đồng trùng hợp ghép (xem 4.2.2), qua đó, nhiều tính năng sử dụng được hoàn thiện hơn.

Các quá trình này sẽ được thảo luận kỹ khi nghiên cứu từng thành phần hoá học của gỗ ở các chương sau.

1.6. NGUYÊN LIỆU THỰC VẬT THƯỜNG DÙNG TRONG CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - XENLULOZA - GIẤY

1.6.1. Gỗ lá kim

Xét trên quy mô toàn thế giới, gỗ lá kim là nguyên liệu quan trọng cho công nghệ hoá, đặc biệt cho sợi nhân tạo và giấy.

Gỗ lá kim thường dùng có độ dài xơ 3,0 ÷ 6,0 mm, thông thường là 3 + 4 mm. Loại có độ dài tế bào lớn là *Taxodium distichum*.

Gỗ lá kim được gọi là gỗ mềm, có khối lượng riêng biểu kiến là 310 kg/m³ ÷ 560 kg/m³.

Gỗ lá kim thường có thành phần hoá học như ở bảng 1.1.

Bảng 1.1. Thành phần hoá học của gỗ lá kim

Xenluloza	41 ÷ 44%	thường là	43 ÷ 44%
Hemixenluloza	25 ÷ 30%		26 ÷ 27%
Lignin	26 ÷ 33%		27 ÷ 29%
Chất trích ly	0,6 ÷ 6,8%		

Loài có hàm lượng chất trich ly cao là *Pseudotsuga taxifolia* và *Pinus echinata Mill.*

1.6.2. Gỗ lá rộng

Gỗ lá rộng có nhiều loại hơn gỗ lá kim, đặc biệt ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới.

Hàng trăm loại gỗ lá rộng đã được nghiên cứu để sử dụng cho công nghiệp xenluloza - giấy, công nghệ sợi nhân tạo, chất dẻo...

Gỗ lá rộng thường dùng có độ dài xơ $0,7 \div 1,8$ mm, thông thường nhất là $1,0 \div 1,2$ mm. Một số ít trường hợp, tế bào có độ dài $3,5 \div 4$ mm. Tuy vậy, những loại gỗ lá rộng có độ dài xơ lớn thường là gỗ rất cứng.

Trong trường hợp gỗ quá cứng, nhiều khó khăn sẽ xuất hiện khi chặt mảnh và khi nấu xenluloza vì hóa chất khó thấm vào mảnh nguyên liệu.

Do đó, các nhà sản xuất chấp nhận sử dụng các loại gỗ lá rộng có xơ tương đối ngắn so với gỗ lá kim.

Các loại nguyên liệu thường dùng nhất là gỗ dương, gỗ bạch đàn...

Bạch đàn là nguyên liệu để sản xuất bột cơ - hoá, bột nửa hoá học, bột hoá học. Một số loại bạch đàn có thể dùng để sản xuất bột gỗ hoặc bột xenluloza cho chế biến hoá học.

Bột hóa từ bạch đàn có thể sản xuất theo phương pháp sulfit (loại gỗ ít nhựa), sulfat, sulfat có thuỷ phân sơ bộ.

Các nước dùng nhiều nguyên liệu bạch đàn là Australia, Argentina, Braxin, Nam Phi, Đông Á, trong đó có Việt Nam.

Các loại gỗ bạch đàn có độ dài xơ là $0,8 \div 1,1$ mm, khối lượng riêng biếu kiến là $320 \div 900$ kg/m³.

Nhiều loại gỗ lá rộng có mật độ cao, cứng, nên được gọi là gỗ cứng. Tuy nhiên, cũng có một số loại gỗ lá rộng có khối lượng riêng biếu kiến thấp. Do đó, tên gọi gỗ cứng hay gỗ mềm chỉ là tương đối, có tính quy ước.

Gỗ lá rộng có thành phần hoá học như ở bảng 1.2.

Bảng 1.2. Thành phần hoá học gỗ lá rộng

Xenluloza	40 ÷ 53%
Hemixenluloza	27 ÷ 40%
Lignin	16 ÷ 30%

Nhìn chung, trong gỗ lá rộng, hàm lượng xenluloza cao hơn so với gỗ lá kim, hàm lượng hemixenluloza lớn hơn và hàm lượng lignin thấp hơn. Gỗ bạch đàn ở các nước trên thế giới cũng như ở Việt Nam có thành phần hoá học nằm trong các khoảng dãy dẫn ra ở trên (xem thêm bảng 1.5).

So với gỗ lá kim, gỗ lá rộng có nhiều nhược điểm, nhưng chúng cũng có một số ưu điểm nhất định.

Gỗ lá rộng nói chung có mật độ cao hơn gỗ lá kim. Do đó, có thể tăng khôi lượng nguyên liệu nạp vào thiết bị nấu, tăng năng suất thiết bị, giảm tiêu hao hoá chất và giảm chi phí năng lượng.

Hơn nữa, hàm lượng xenluloza trong gỗ lá rộng thường cao hơn so với gỗ lá kim, nên hiệu suất bột giấy di từ gỗ cũng thường cao hơn gỗ mềm.

Hàm lượng hemixenluloza trong gỗ lá rộng thường cao hơn trong gỗ lá kim. Đây là ưu điểm khi dùng gỗ lá rộng để sản xuất xenluloza cho giấy. Tuy vậy, khi sản xuất xenluloza cho chế biến hoá học, hàm lượng hemixenluloza lớn lại là điều bất lợi.

Nhược điểm lớn nhất của gỗ lá rộng là xơ ngắn, làm chậm quá trình thoát nước khỏi tờ giấy ướt trên thiết bị xeo giấy cũng như ảnh hưởng xấu tới chất lượng sản phẩm giấy.

Để khắc phục nhược điểm này, trong nhiều trường hợp, chẳng hạn sản xuất giấy in tốc độ cao, ta cần bổ sung một tỷ lệ thích hợp bột xenluloza xơ dài từ gỗ lá kim hoặc tre nữa.

Gỗ cũng là nguyên liệu cho công nghiệp thuỷ phân để thu các loại saccarit như hexoza, pentoza.

Hexoza có thể lên men rượu; pentoza có thể chuyển hoá thành furfural, thành rượu đa chức hoặc lên men nuôi gia súc.

Một số loài cây giàu pentozan có thể dùng làm nguyên liệu để sản xuất furfural. Trong phòng thí nghiệm, cùi ngô được sử dụng để điều chế furfural.

Gỗ cũng là nguyên liệu chính cho công nghiệp nhiệt phân, tạo ra các sản phẩm cũng như các chất làm nguyên liệu tổng hợp hữu cơ - cao phân tử. Quá trình này đặc biệt quan trọng khi nguồn dầu - khí bị cạn kiệt.

1.6.3. Tre nứa

Họ tre cũng là nguyên liệu quan trọng đối với công nghệ hoá của nhiều nước trên thế giới, đặc biệt các nước châu Á. Việt Nam cũng có điều kiện tự nhiên thuận lợi cho tre nứa phát triển, nên từ lâu tre nứa cũng được sử dụng để sản xuất giấy, nhưng chưa được dùng để sản xuất sợi nhân tạo như ở một số nước khác trên thế giới.

Các loại tre nứa có xơ khá dài. Độ dài cực đại của xơ là $2 \div 9$ mm, độ dài cực tiểu là $0,2 \div 1,5$ mm, trung bình là $1,3 \div 4,0$ mm.

Nói chung, xơ của tre nứa dài hơn xơ gỗ lá rộng, do đó, thường được sử dụng để hoàn thiện tính chất cơ lý của vật liệu xenluloza đi từ gỗ lá rộng.

Thành phần hoá học của tre nứa trình bày ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Thành phần hóa học của tre nứa

Xenluloza	50 \div 66%
Hemixenluloza (pentozan)	15 \div 22%
Lignin	21 \div 30%

Về cấu tạo giải phẫu, tre nứa là loài thân có đốt, giữa các đốt có vách ngăn. Đốt tre có hình ống.

Các tế bào nằm theo chiều dọc của thân cây, không có tế bào nằm ngang. Do đó, khi nấu xenluloza, hoá chất hầu như chỉ thẩm theo chiều dọc.

Một đặc điểm nữa là tre nứa không có lớp vỏ bóc được như ở gỗ.

Lớp ngoài cùng ở thân tre nứa rất cứng chắc, chứa nhiều hợp chất silic.

Trong quá trình sản xuất xenluloza, hợp chất silic lắng đọng trên thành thiết bị truyền nhiệt làm giảm hệ số truyền nhiệt của thiết bị, cần định kỳ xử lý.

1.6.4. Bã mía

Mía, *saccharum officinarum*, là loài thân thảo, cao $2 \div 4$ m, đường kính có thể tới $40 \div 60$ mm.

Mía chứa 70% nước. Đường chủ yếu nằm ở tuỷ cây.

Sau khi ép tách đường, bã mía còn chứa khoảng 50% ẩm và $1 \div 2\%$ đường.

Tuỷ gồm $25 \div 30\%$ chất khô của bã mía. Tuỷ không có cấu trúc sợi.

Trong quá trình nấu xenluloza, tuỷ bị phân huỷ thành chất nhầy, cản trở các quá trình công nghệ tiếp theo như rửa, xeo tắm và sấy. Do đó, tuỷ mía cần được loại bỏ.

Bã mía khử tuỷ có độ dài xơ $0,8 \div 2,8$ mm, trung bình là 1,7 mm.

Về thành phần hoá học, bã mía chứa $40 \div 50\%$ xenluloza, $18 \div 23\%$ lignin và $20 \div 25\%$ pentozan.

Trong thực tế sản xuất, tuỷ được tách bỏ bằng phương pháp ướt hoặc phương pháp khô.

Theo phương pháp khô, tuỷ được tách ra bằng máy đánh太极, sau đó bã đi qua sàng chọn để phân loại.

Trong phương pháp ướt, bã mía được đánh太极 trong môi trường nước, sau đó qua sàng phân loại để tách bỏ tuỷ.

Khó khăn này sinh trong phương pháp ướt là vấn đề xử lý tuỷ ướt và xử lý nước thải.

Quá trình tách tuỷ có thể hiệu quả và dễ dàng hơn nếu bã mía sau khi ép đường được thêm vào một lượng chất lỏng, làm môi trường cho vi sinh vật phát triển. Quá trình sinh học xảy ra, làm bong lớp tuỷ ngay trong thời gian chất đống bảo quản.

Bã mía là nguyên liệu quan trọng đối với công nghệ hoá ở nhiều nước trên thế giới. Ở Việt Nam, bã mía cũng đã được sử dụng từ nhiều thập kỷ để sản xuất giấy.

1.6.5. Rơm rạ

Rơm rạ là phế thải của sản xuất nông nghiệp, nhưng lại là nguyên liệu tốt cho công nghệ hóa học - xenluloza - giấy.

Rơm lúa mì có độ dài xơ trung bình là 1,5 mm; rơm lúa gạo có độ dài xơ trung bình $0,5 \div 0,8$ mm.

Về thành phần hóa học, hàm lượng xenluloza trong rơm lúa gạo là $34 \div 38\%$, trong rơm lúa mì là $36 \div 42\%$. Rơm rạ có hàm lượng lignin thấp: $17 \div 19\%$ ở rơm mì và 12% ở rơm lúa gạo. Do đó, quá trình phân huỷ lignin để thu nhận xenluloza diễn ra dễ dàng hơn.

Các loại rơm rạ đều có hàm lượng hemixenluloza cao, thuận lợi cho quá trình nghiền bột giấy và rất thích hợp để sản xuất một số loại giấy, chẳng hạn giấy không thấm dầu mỡ.

Quá trình sản xuất xenluloza từ rơm gạo cũng gặp trở ngại nhất định, đó là hàm lượng tro và hàm lượng silic trong rơm gạo khá cao (tro $14\% \div 18\%$ và silic 8%), cản trở lớn tới quá trình thu hồi kiềm.

Bột xenluloza thường được sản xuất theo phương pháp NaOH; dịch đen thường thải bỏ, không sử dụng để thu hồi kiềm.

Ở Việt Nam, rơm rạ cũng được sử dụng ở quy mô nhỏ để sản xuất cacton bao bì.

1.6.6. Các nguyên liệu thực vật khác

Các nguyên liệu khác như vụn bông, vỏ lanh, gai, day cũng được sử dụng nhiều trên thế giới.

Ở Việt Nam, từ xa xưa, dân ta đã biết dùng vỏ cây gió để làm giấy chất lượng cao.

Các loại nguyên liệu khác như một số loại cỏ, lá cũng được sử dụng tương đối phổ biến ở một số nước trên thế giới.

Việt Nam có tiềm năng lớn về nguyên liệu thực vật. Ngoài các nguyên liệu đã kể ở trên như gỗ lá kim, gỗ lá rộng, tre nứa, bã mía và rơm rạ, các nguyên liệu khác như xơ vỏ, xơ lá, cỏ bàng... đang được nghiên cứu để sử dụng ở quy mô công nghiệp.

Về nguyên tắc, các loại nguyên liệu thực vật đều có thể sử dụng được trong công nghệ hóa học. Vấn đề quan trọng là vùng nguyên liệu phải tập trung, trữ lượng đủ lớn, hiệu quả kinh tế cao, các chất thải ít ảnh hưởng tới môi trường.

Bảng 1.4. Kích thước tê bào một số loại nguyên liệu thực vật

Nguyên liệu thực vật	Chiều dài trung bình của xơ, mm	Chiều rộng trung bình của xơ, μm
Gỗ lá kim	3,0 ÷ 4	20 ÷ 40
Gỗ lá rộng	1,0 ÷ 1,4	14 ÷ 40
Tre nứa	1,3 ÷ 4	15
Bã mía khử tuỷ	1,7	20
Rơm lúa gạo	0,5 ÷ 1	8 ÷ 10
Rơm lúa mì	1,5	15
Vỏ lanh	30	20
Vỏ gai	6 ÷ 20	22
Vỏ day	2,5	20
Xơ bông	25	20
Sậy	1 ÷ 1,8	10 ÷ 20
Cỏ esparto	1,5	12

Ghi chú:

- Các loại nguyên liệu thực vật thường dùng ở Việt Nam cũng có kích thước tế bào lân cận các giá trị trên đây.
- Trong công nghiệp giấy, tỷ lệ giữa chiều dài và chiều rộng của tế bào rất được quan tâm. Các loại nguyên liệu có tỷ lệ dài: rộng của tế bào thích hợp mới được sử dụng.

**Bảng 1.5. Thành phần hoá học của nguyên liệu cho
xenluoza - giấy sử dụng ở Việt Nam, %
(số liệu nghiên cứu sơ bộ)**

Loại nguyên liệu	Xenluoza	Lignin	Pentozan	Tro
Nứa	50 - 51	21 - 24	16 - 17	1,5 - 2,1
Bã mía	49 - 50	22 - 24	19 - 20	2 - 3
Bồ đề	41 - 42	30 - 32	17 - 18	0,3 - 0,4
Vỏ đay	44 - 47	14 - 15	14 - 15	5 - 6
Thân đay	44 - 45	21 - 22	20 - 21	3 - 4
Bạch đàn	44 - 45	27 - 29	19 - 20	0,4 - 0,5

So sánh:

Bạch đàn robusta (Công Gô)	44 - 45	32 - 33	15 - 16	0,4 - 0,6
Tre (Công Gô)	50 - 62	19 - 26	15 - 28	0,7 - 5,2

Chương 2

KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CACBOHYDRAT

Cacbohydrat là nhóm hợp chất có ý nghĩa quan trọng đối với thế giới thực vật.

Cacbohydrat có công thức chung là $C_x(H_2O)_y$, về hình thức giống như là hydrat của cacbon.

Cacbohydrat thực chất là polyhydroxy, bao gồm từ các chất phân tử thấp đến polyme hoặc copolyme.

Saccarit, đường đơn, được tạo thành trong quá trình quang hợp của cây xanh từ cacbondioxit và nước, sau đó chuyển hóa thành các chất hữu cơ của cây, nhờ một loạt quá trình sinh tổng hợp.

Cacbohydrat được xếp thành ba nhóm: monosaccarit, oligosaccarit và polysaccarit.

Monosaccarit là đường đơn, như glucoza, mantoza, galactoza, xyloza, arabinoza... Các đường đơn này hoặc có sẵn trong thực vật, hoặc xuất hiện do quá trình thuỷ phân các polysaccarit tạo thành từ chúng.

Oligosaccarit trong tự nhiên là các hợp chất chứa từ hai đến bảy đơn vị mắt xích monosaccarit.

Các đơn vị mắt xích nối với nhau nhờ liên kết có tên gọi chung là glycozit.

Oligosaccarit tồn tại với hàm lượng thấp trong thực vật.

Oligosaccarit cũng có thể là sản phẩm thuỷ phân không hoàn toàn các polysaccarit, lúc đó độ trùng hợp có thể cao hơn bảy.

Polysaccarit là hợp chất cao phân tử, tạo thành từ các đơn vị mắt xích monosaccarit. Các đơn vị nối với nhau bằng liên kết glycozit, như trong oligosaccarit.

Polysaccharit có thể là homopolyme, tức là polyme tạo thành từ một loại đơn vị măt xích (như xenluloza và tinh bột) hoặc là copolymer (chất đồng trùng hợp), như phần lớn hemixenluloza.

Hemixenluloza bao gồm nhiều loại đơn vị măt xích nên được gọi là polysaccharit hỗn tạp.

Polyuronit cũng có thể coi là copolymer vì trong thành phần của mạch phân tử có cả đơn vị măt xích monosaccharit và axit uronic.

Polyuronit là thành phần quan trọng của rong rǎo và cũng có một lượng nhất định trong thực vật khác, dưới dạng các chất pectin.

2.1. MONOSACCHARIT

Monosaccharit, hoặc đường đơn, có thể chứa nhóm aldehyt hoặc chứa nhóm xeton.

Khi chứa nhóm aldehyt, hợp chất được gọi là aldozoa; khi chứa nhóm xeton, monosaccharit là xetoza.

Tuỳ theo số lượng cacbon trong mạch phân tử, monosaccharit còn được chia thành phân nhóm, có tên gọi ứng với số lượng nguyên tử cacbon trong phân tử.

Aldopentoza là đường dạng aldehyt có năm nguyên tử cacbon, còn xetohexoza là đường dạng xeton, có sáu nguyên tử cacbon trong phân tử.

Trong thực vật, chỉ một phần nhỏ monosaccharit tồn tại tự do. Phần lớn monosaccharit tồn tại ở dạng liên kết, như trong hợp chất glycozit (tannin thuỷ phân), oligosaccharit và polysaccharit.

Một hợp chất thuộc loại aldohexoza là glucoza.

Đó là monosaccharit phổ biến nhất trong tự nhiên. Glucoza tồn tại tự do trong nhiều loại thực vật, đặc biệt có nhiều trong quả.

Glucoza cũng thu được nhờ thuỷ phân xenluloza hoặc tinh bột, dưới tác dụng của xúc tác axit hoặc xúc tác enzym.

Các aldohexoza quan trọng khác là mannoza và galactoza.

Đơn vị măt xích mannoza hoặc galactoza là thành phần quan trọng của hemixenluloza.

Các đại diện quan trọng nhất của aldopentoza là xyloza và arabinoza. Các đường này là sản phẩm thuỷ phân của hemixenluloza.

Một aldopentoza khác cũng có vai trò quan trọng là riboza, thành phần tạo nên nucleozit. Nucleozit là hợp chất của pentoza, mà trước hết là riboza, với bazơ hữu cơ, trong đó pentoza tạo liên kết glycozit với nitơ của bazơ hữu cơ.

Đường bốn cacbon tetroza hoặc đường ba cacbon trioza không tồn tại tự do trong thực vật.

Một loại đường bốn cacbon là erytroza trong hợp chất *D*-erytroza-4-phosphat, là sản phẩm trung gian quan trọng của quá trình chuyển hoá.

Monosaccarit ba cacbon như *D*-glyxeraldehyt và dihydroxyaxeton là các cấu tử quan trọng trong quá trình trao đổi chất của tế bào.

Monosaccarit chứa bảy nguyên tử cacbon như sedoheptuloza cũng có trong thực vật với hàm lượng nhỏ. Hợp chất sedoheptuloza-7-phosphat là sản phẩm trung gian trong quá trình quang hợp của thực vật.

So với dạng aldoza thì dạng xetoza của saccarit ít phổ biến hơn. Đại diện quan trọng của xetoza là fructoza, còn được gọi là đường quả.

Ở thực vật, trong các loại quả ngọt và trong mật ong, fructoza có thể tồn tại tự do hoặc dưới dạng liên kết.

Dạng liên kết của fructoza quen thuộc với đời sống hàng ngày của con người là đường sacaroza.

Phân tử sacaroza gồm một đơn vị glucoza và một đơn vị fructoza.

Polyme từ fructoza, chẳng hạn inulin cũng tồn tại ở một số loài thực vật. Inulin tạo thành từ 27 + 30 đơn vị mắt xích fructoza và một số đơn vị glucoza. Inulin chỉ đóng vai trò chất dự trữ dinh dưỡng.

Như vậy, fructoza không có trong thành phần polysaccarit của thành tế bào.

Một số monosaccarit dạng aldoza được liệt kê ở bảng 2.1.

Bảng 2.1. Một số monosaccharit dạng aldoza

Trioza C ₃	Tetroza C ₄	Pentoza C ₅	Hexoza C ₆
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ *\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

Ghi chú: Dấu sao (*) dùng để chỉ nguyên tử cacbon bất đối.

2.1.1. Đồng phân lập thể

Để đơn giản, ta lấy monosaccharit chứa ba nguyên tử cacbon làm ví dụ. Đường đơn chứa ba nguyên tử cacbon là aldotorioza hoặc glyxeraldehyt $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$.

3 2 1

Các nguyên tử cacbon trong phân tử đường được đánh số thứ tự từ nhóm aldehyt trở đi.

Glyxeraldehyt có một nguyên tử cacbon bất đối ở C₂, vì bốn nhóm thế khác nhau liên kết với C₂.

Do đó, glyxeraldehyt có hai đồng phân lập thể. Hai đồng phân này đối xứng gương, gọi là enantiome. Các enantiome này làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực với mức độ ngang nhau nhưng ngược chiều nhau.

Hai đồng phân này được biểu diễn thành khối tú dien, trong đó, các nhóm thế nằm ở các đỉnh của tú dien.

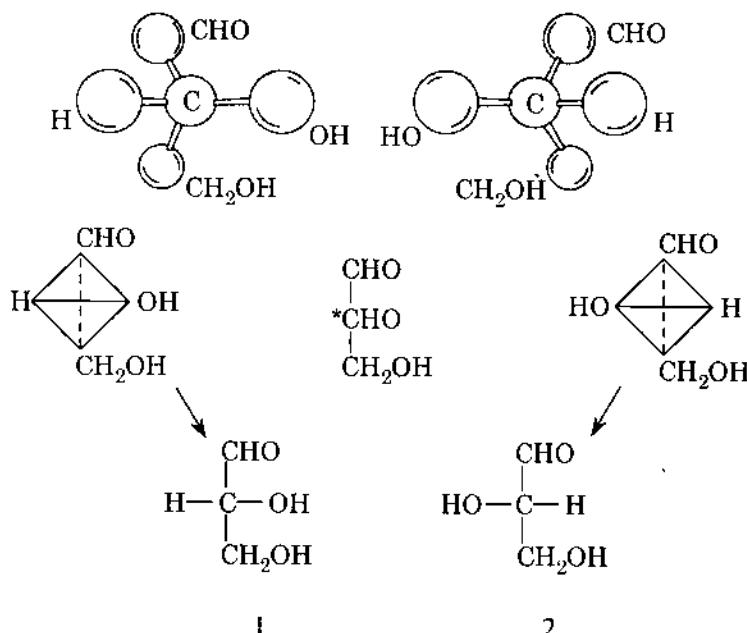
Phương pháp thể hiện này lúc đầu được van't Hoff đề xuất, sau đó được Emil Fisher áp dụng vào Hóa học Cacbohydrat.

Cách biểu diễn trên có thể được đơn giản hóa khi dùng công thức hình chiếu Fisher.

Theo Fisher, phân tử được biểu diễn theo hai hướng. Nằm theo trực thẳng đứng của phân tử là liên kết C-C. Các liên kết giữa C với H

và OH được biểu diễn theo phương nằm ngang.

Trường hợp glyxeraldehyt, H và OH được biểu diễn theo phương nằm ngang, còn các nhóm CHO và CH₂OH được biểu diễn theo phương thẳng đứng (sơ đồ 2.1).



Sơ đồ 2.1. Hai đồng phân đối xứng gương của glyxeraldehyt
biểu diễn theo Fisher: 1. dạng *D*; 2. dạng *L*.

Tên của đồng phân lập thể được xác định tùy theo vị trí của nhóm OH trên hình chiếu Fisher.

Khi nhóm OH nằm về bên phải của trục liên kết C–C, ta có đồng phân *D* (*D*-glyxeraldehyt). Khi nhóm OH nằm về bên trái trục liên kết C–C thì có đồng phân *L* (*L*-glyxeraldehyt).

Đối với monosaccharit có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ba, phân tử được biểu diễn thành các tứ diện có đỉnh nối nhau và đọc theo trục C–C. Các nhóm H và OH vẫn được biểu diễn theo phương nằm ngang. Công thức hình chiếu Fisher cũng có dạng tương tự như đối với glyxeraldehyt.

Theo quy ước Rosanoff, khi nhóm OH liên kết với nguyên tử C bất đối cuối cùng trong mạch phân tử nằm về bên phải thì có đồng phân *D*. Ngược lại, khi nhóm OH này nằm về bên trái trực C-C, ta có đồng phân *L*.

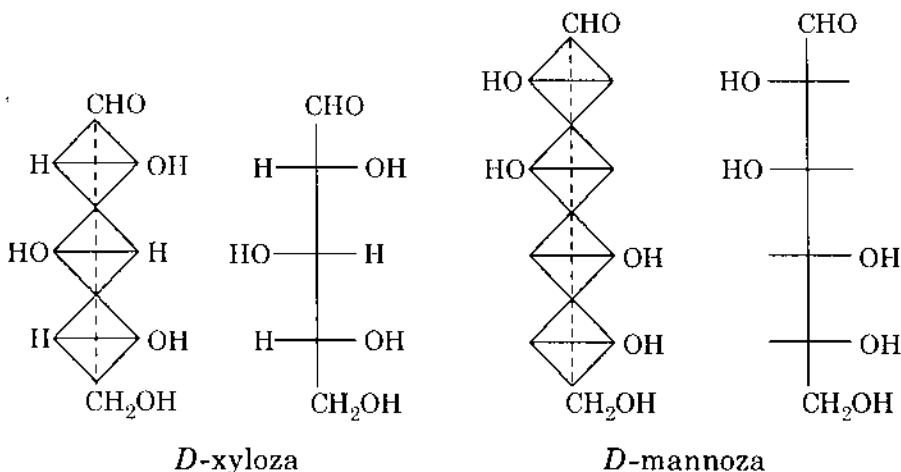
Ví dụ, trong trường hợp xyloza, đường có năm nguyên tử cacbon, nguyên tử cacbon bất đối cuối cùng là C₄. Khi OH nối với C₄ ở về bên phải thì có đồng phân *D* (*D*-xyloza), trường hợp ngược lại, ta có đồng phân *L*.

Một số dạng *D* được biểu diễn ở sơ đồ 2.2.

Cần lưu ý là ký hiệu *D* hay *L* chỉ dùng để chỉ vị trí của nhóm OH, không có quan hệ tới chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

Chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực được biểu diễn bằng dấu (+) hoặc (-) đứng sau ký hiệu *D* hoặc *L*. Ví dụ:

D-(+)-glyxeraldehyt hay *L*-(-)-glyxeraldehyt.

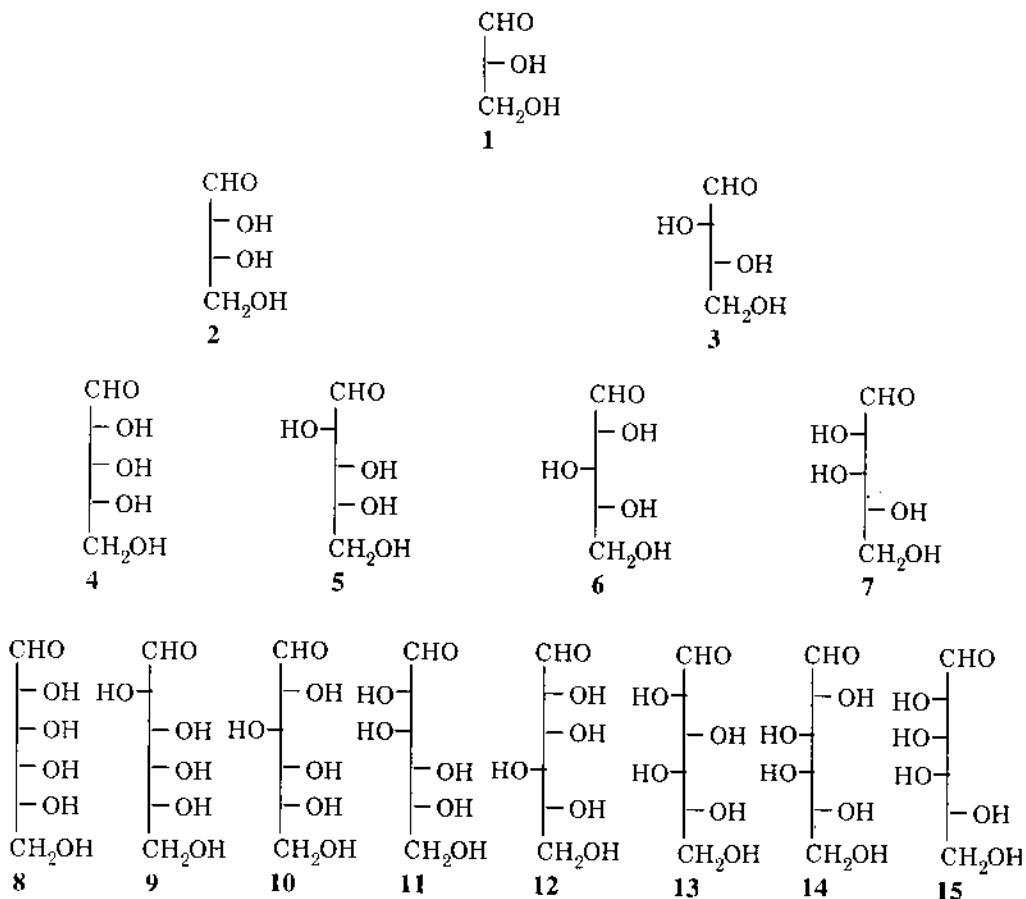


Sơ đồ 2.2. Công thức hình chiếu Fisher đối với một số saccarit.

Khi trong phân tử có *n* nguyên tử C bất đối, có thể tồn tại 2^n đồng phân lập thể, nghĩa là có 2^{n-1} cặp đồng phân đối xứng gương.

Aldohexoza có bốn nguyên tử C bất đối, nên có $2^4 = 16$ đồng phân lập thể, xếp thành 8 cặp đồng phân đối xứng gương, bao gồm 8 đồng phân thuộc xeri *D* và 8 đồng phân xeri *L*.

Các xeri *D* ứng với monosaccarit có số nguyên tử cacbon khác nhau được trình bày ở sơ đồ 2.3.



Sơ đồ 2.3. Đóng phân xeri *D* của monosaccarit:

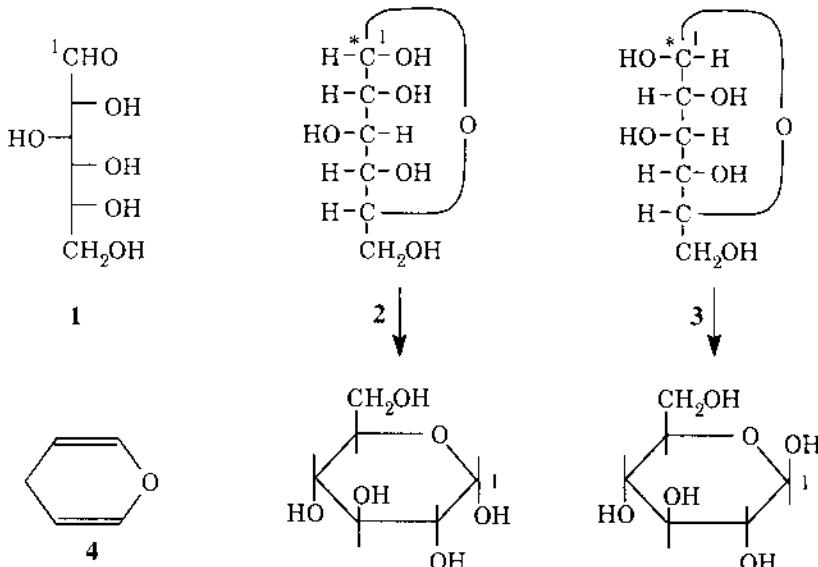
1. *D*-glyxeraldehyt; 2. *D*-erythroza; 3. *D*-threaza; 4. *D*-riboza;
5. *D*-arabinoza; 6. *D*-xyloza; 7. *D*-lyxoza; 8. *D*-anloza;
9. altroza; 10. *D*-glucoza; 11. *D*-mannoza; 12. *D*-guloza;
13. *D*-idoza; 14. *D*-galactoza; 15. *D*-taloza.

2.1.2. Dạng vòng của monosaccarit

Một loại phản ứng quen thuộc trong hoá học hữu cơ là phản ứng của một rượu với một aldehyt hoặc xeton tạo thành hemiaxetal.

Phân tử saccarit vừa chứa nhóm chức aldehyt hoặc xeton, vừa chứa nhóm chức hydroxyl dạng rượu. Do đó, saccarit có thể tự tạo thành hemiaxetal dạng vòng.

Trong dung dịch, dạng mở và dạng vòng tồn tại ở trạng thái cân bằng động.



Sơ đồ 2.4. Dạng vòng của aldoza:

1. D -glucoza;
2. $\alpha-D$ -glucopyranosa;
3. $\beta-D$ -glucopyranosa;
4. furan.

Khi aldoza chuyển từ dạng mở sang dạng vòng thì xuất hiện thêm một nguyên tử cacbon bất đối, đó là C_1 . Do đó, có hai đồng phân mạch vòng, tương ứng với vị trí khác nhau của nhóm hydroxyl ở nguyên tử cacbon này.

Các đồng phân này được gọi là anome, còn nguyên tử C_1 được gọi là tâm anome.

Theo công thức hình chiếu Fisher, khi nhóm hydroxyl ở C_1 nằm về phía phải trục C-C thì có đồng phân α , gọi là α -anome. Ngược lại, khi OH nằm về phía trái, ta có đồng phân β , còn gọi là β -anome.

Như vậy, ký hiệu α hay β chỉ dành cho cấu trúc vòng của monosaccarit, trong đó dạng α và dạng β chỉ khác nhau về vị trí của nhóm OH ở C₁.

Dạng vòng của D-aldoza được trình bày ở sơ đồ 2.4.

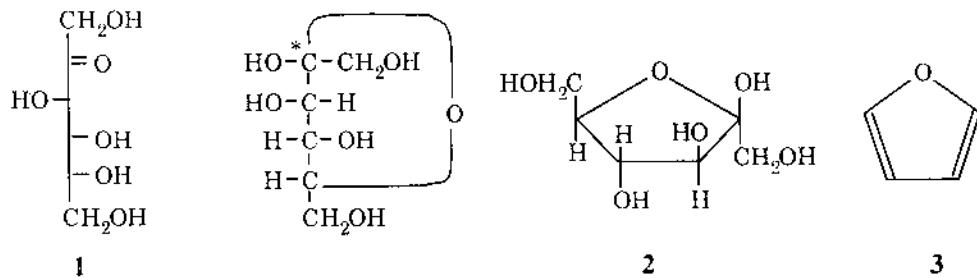
Dạng xetoza của saccarit cũng có thể tạo vòng.

Ví dụ, fructoza, một loại đường có 6 nguyên tử cacbon, có thể tạo vòng furanoza 5 cạnh (sơ đồ 2.5).

Nói chung, cả pentoza và hexoza đều có thể tạo vòng furanoza hoặc vòng pyranosa.

Đối với saccarit có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn 5, khả năng tạo vòng ít cạnh thường kém hơn.

Tương tự như vậy, các saccarit có số nguyên tử cacbon nhiều hơn 6 cũng khó tạo vòng 7 hoặc 8 cạnh.



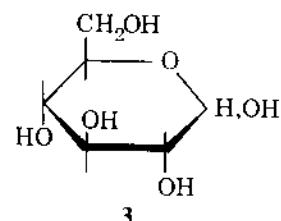
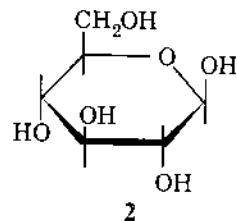
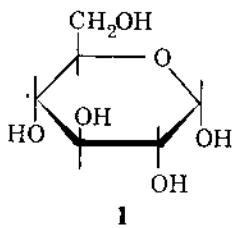
Sơ đồ 2.5. Dạng vòng của xetoza:

1. D-fructoza;
2. β -D-fructofuranosa;
3. furan.

Do monosaccarit có cấu tạo vòng sáu cạnh kiểu pyran và vòng năm cạnh kiểu furan nên có đuôi từ pyranosa hoặc furanoza.

Dạng vòng của monosaccarit có thể được biểu diễn theo một số phương pháp.

Theo công thức phối cảnh của Haworth, mặt phẳng của vòng pyranosa hoặc furanoza vuông góc với mặt phẳng giấy. Các nhóm thế nằm song song với mặt phẳng giấy và hướng lên trên hoặc xuống dưới mặt phẳng của vòng. Nguyên tử hydro được diễn tả bằng một nét gạch (-) hoặc không cần nét gạch (sơ đồ 2.6).



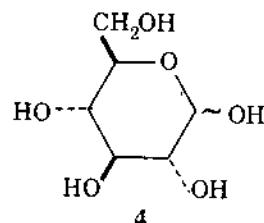
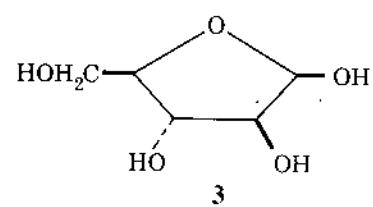
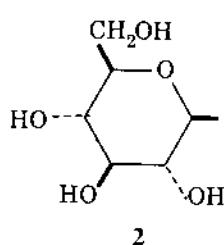
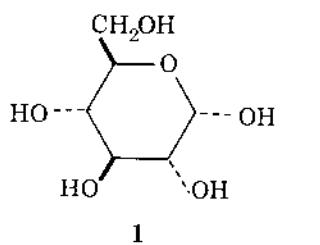
Sơ đồ 2.6. Dạng vòng của *D*-glucoza biểu diễn theo công thức phôi cảnh của Haworth:

1. α -D-glucoza, 2. β -D-glucoza, 3. α, β -D-glucoza.

Theo công thức của Mills, vòng pyranova hoặc furanova song song với mặt phẳng giấy.

Nhóm thế nằm phía trên mặt phẳng vòng được biểu diễn bằng nét liền, phía dưới mặt phẳng vòng được biểu diễn bằng nét đứt, để chúng tỏ bị che khuất.

Khi sự định hướng của nhóm thế không xác định, hoặc gồm cả dạng α và β , ta dùng nét lươn (\sim) (sơ đồ 2.7).



Sơ đồ 2.7. Biểu diễn saccarit dang vòng theo Mills:

1. α -D-glucopyranose; 2. β -D-glucopyranose;
 3. β -D-arabinofuranose; 4. α, β -D-glucopyranose.

2.1.3. Chuyển hoá tương hỗ

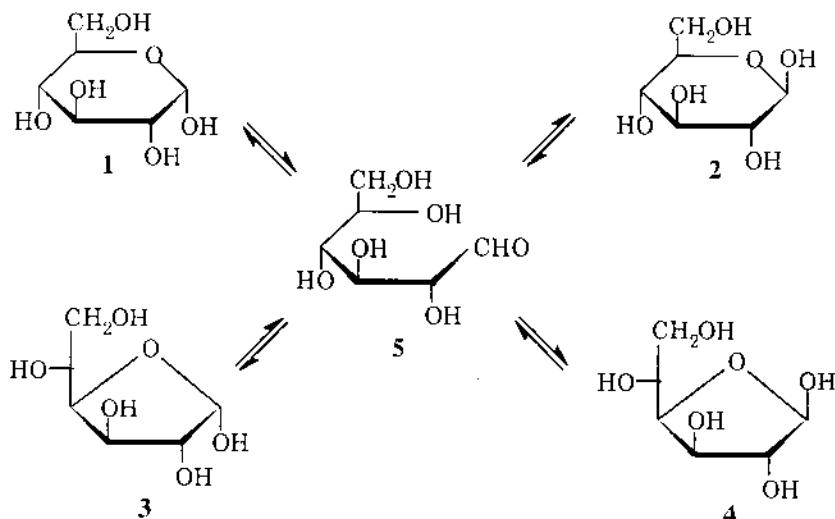
Khi saccarit hoà tan vào nước, sự quay quang của dung dịch biến đổi liên tục cho đến khi đạt được cân bằng. Hiện tượng này gọi là chuyển hoá tương hỗ, trong đó một loạt quá trình đã xảy ra, khi vòng hemiaxetal của saccarit được mở, và tiếp đó là sự tạo thành vòng năm cạnh, sáu cạnh, đồng phân α , đồng phân β .

Một số phản ứng đồng phân hoá xảy ra nhanh hơn các chuyển hoá khác. Kết quả là một số dạng đồng phân sẽ sớm đạt được nồng độ ở trạng thái cân bằng.

Như vậy, khi hoà tan một loại saccarit vào nước, trong dung dịch xuất hiện bốn dạng vòng khác nhau (sơ đồ 2.8).

Tỷ lệ của các dạng vòng này khác nhau đối với các loại saccarit khác nhau, phụ thuộc vào độ bền nhiệt động của các dạng đồng phân.

Một số yếu tố có thể ảnh hưởng tới trạng thái cân bằng, như dung môi, tính chất của môi trường...



2.1.4. Cấu hình của monosaccharit

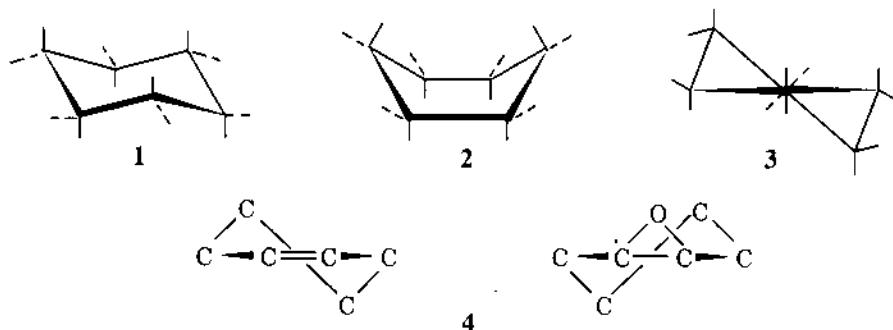
Phân tử ứng với một đồng phân lập thể có thể có sự sắp xếp khác nhau trong không gian, khi các nguyên tử hay nhóm nguyên tử vặn xoắn hoặc quay đổi với nhau trong giới hạn cho phép của mỗi nối.

Lý thuyết về cấu hình trong Hóa học Cacbohydrat đã được đưa ra vào năm 1929. Từ đó, lý thuyết này luôn được bổ sung, hoàn chỉnh, đặc biệt nhờ các công trình của Barton và Hassel (giải Nobel 1969).

Lý thuyết cấu hình có thể minh họa qua mô hình phân tử, ví dụ, lấy cyclohexan để phân tích.

Phân tử cyclohexan có thể tồn tại theo hai dạng không có sức căng, đó là dạng ghế và một dạng khác mềm dẻo hơn.

Dạng thứ hai này tồn tại dưới nhiều hình thái, dạng thuyền và thuyền lệch cũng như dạng ghế và nửa ghế (sơ đồ 2.9).



Sơ đồ 2.9. Cấu hình của cyclohexan và dẫn xuất:

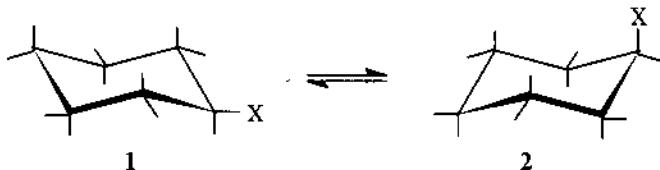
1. dạng ghế; 2. dạng thuyền; 3. thuyền lệch; 4. nửa ghế.

Dạng ghế thuận lợi hơn về mặt năng lượng, vì không có cản trở không gian, khác với các dạng khác. Dạng nửa ghế có thể có khi vòng sáu cạnh chứa nối đôi hoặc chứa vòng oxiran (epoxit ba cạnh).

Ở cả dạng ghế và dạng thuyền của cyclohexan, các liên kết mang nguyên tử hydro hướng ngoại (hướng xích đạo), hoặc hướng trực.

Dạng ghế có thể có hai vị trí ứng với sự phân bố khác nhau của nhóm thế theo các hướng đã mô tả ở trên.

Hai hình thái, ứng với sự định hướng khác nhau của nhóm thế (trong trường hợp cyclohexan là nguyên tử hydro), có thể chuyển hóa cho nhau, nhóm thế hướng ngoại chuyển thành hướng trực và ngược lại (sơ đồ 2.10).



Sơ đồ 2.10. Chuyển hóa giữa các hình thái dạng ghế của dẫn xuất cyclohexan:

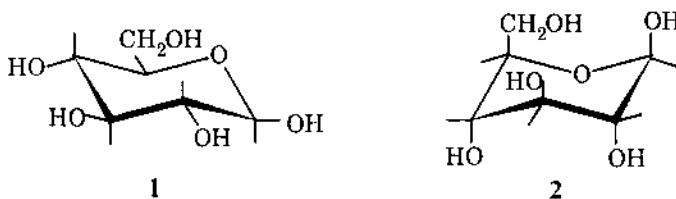
1. hướng ngoại (hướng xích đạo); 2. hướng trực.

Khi trong phân tử cyclohexan có một nhóm thế, sự sắp xếp nhóm thế hướng ngoại sẽ thuận lợi hơn, do giảm được tương tác không gian giữa nhóm thế với các nguyên tử hydro ở bên cạnh.

Đối với phân tử nhiều nhóm thế, sự định hướng nhóm thế cũng ưu tiên theo hướng ngoại.

Áp dụng quy tắc sắp xếp nhóm thế như đã nói ở trên, ta có thể biểu diễn các cấu hình của *D*-glucopyranose như ở sơ đồ 2.11.

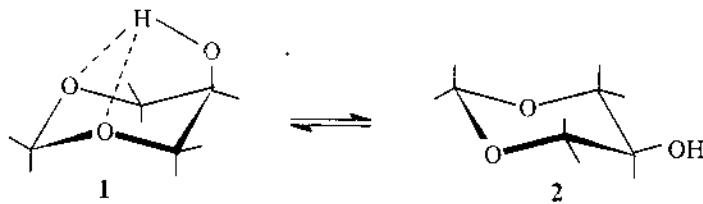
Ở dạng 1, nhóm thế OH và CH₂OH hướng ra xa, nên dạng 1 tồn tại thuận lợi hơn.



Sơ đồ 2.11. Cấu hình dạng ghế của β -D-glucopyranose:

1. nhóm thế OH và CH₂OH định hướng xích đạo, ưu tiên tồn tại;
2. nhóm OH và CH₂OH hướng trực.

Ở một số trường hợp, nhóm hydroxyl lại ưu tiên hướng trực, ví dụ, khi phân tử có nguyên tử oxy trong vòng có khả năng tạo liên kết hydro với nguyên tử hydro của nhóm hydroxyl (sơ đồ 2.12).



Sơ đồ 2.12. Ảnh hưởng của sự hình thành liên kết hydro lên hình thái tồn tại của dạng ghế. Hình thái 1 ổn định hơn.

Từ sơ đồ 2.12 ta thấy, do có liên kết hydro xuất hiện trong phân tử, dạng 1 dễ tồn tại hơn dạng 2.

Theo nguyên tắc chung thì các nhóm thế sắp xếp hướng ra xa để giảm tương tác không gian.

Nhưng ở vòng pyranosa của saccarit, do oxy trong vòng tạo liên kết hydro với nhóm hydroxyl của tâm anome (tức C₁) nên dạng hướng trực lại được ưu tiên.

Hiện tượng này gọi là hiệu ứng anome. Hiệu ứng này phụ thuộc vào bản chất nhóm thế. Đối với nhóm thế halogen, dạng hướng trực dễ tồn tại hơn.

Cấu hình có thể ký hiệu theo Reeves (C1 hoặc 1C).

C là chữ cái đầu của Chair (ghế). Theo hệ thống gần đây, chữ cái C dùng cho dạng ghế và chữ cái B cho dạng thuyền... Hai nhóm lệch khỏi mặt phẳng so sánh của phân tử được ký hiệu bằng hai chỉ số (sơ đồ 2.13). Dạng 1 được ký hiệu là ⁴C₁ (tương ứng với ký hiệu C1), dạng 2 được ký hiệu là ¹C₄ (tương ứng với ký hiệu 1C).



Sơ đồ 2.13. Hệ thống ký hiệu các hình thái dạng ghế:
hình thái 1: ⁴C₁ (C1); hình thái 2: ¹C₄ (1C).

2.1.5. Phản ứng hóa học của monosaccarit

2.1.5.1. Hợp chất glycozit

Tạo hợp chất glycozit là phản ứng đặc trưng nhất của monosaccarit.

Saccarit phản ứng như một hemiaxetal với hợp chất chứa nhóm hydroxyl, như rượu hoặc phenol, tạo thành glycozit.

Hợp chất glycozit có thể tồn tại dạng vòng năm cạnh (furanozit) hoặc vòng sáu cạnh (pyranozit). Mỗi hợp chất dạng vòng này lại tồn tại dưới hai kiểu liên kết của α hay β -anome, tương ứng có α -glycozit và β -glycozit.

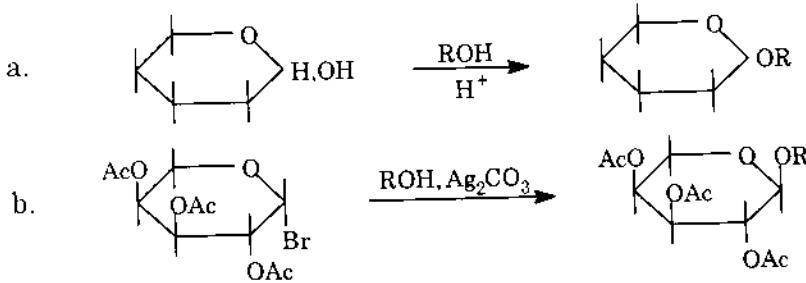
Hợp chất chứa nhóm hydroxyl để phản ứng với saccarit gọi là aglycon.

Hợp chất glycozit tồn tại trong tự nhiên hoặc xuất hiện qua con đường tổng hợp (sơ đồ 2.14). Tannin thuỷ phân mà con người đã biết từ lâu cũng là hợp chất glycozit của polyphenol. Disaccarit cũng là hợp chất glycozit, trong đó aglycon là đường đơn.

Đặc điểm của hợp chất glycozit là dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit nhưng bền vững hơn trong môi trường kiềm.

Glycozit là tên gọi chung của loại hợp chất. Đối với từng loại saccarit, có thể dùng tên gọi cụ thể hơn như glucozit, mannozit, galactozit, xylozit...

Ngoài các hợp chất glycozit đã nói ở trên (nếu gọi đầy đủ hơn là O-glycozit) còn có hợp chất N-glycozit, được tạo thành khi saccarit tác dụng với amin.



Sơ đồ 2.14. Phản ứng tạo thành glycozit:

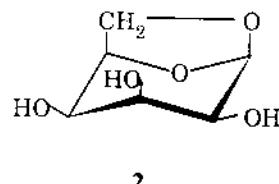
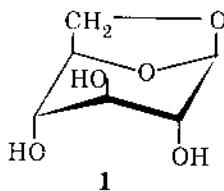
R: gốc aglycon; a. phản ứng chung tạo thành hợp chất glycozit từ saccarit và rượu; b. hợp chất glycozit tạo thành từ 2,3,4-tri-O-axetyl- β -L-arabinoyl bromua và rượu.

Trong phản ứng này, 1,2-cis chuyển thành 1,2-trans.

Hợp chất glycozit cũng có thể hình thành do phản ứng của các nhóm chức trong phân tử saccarit.

Khi nhóm hydroxyl anomeric, tức hydroxyl ở C₁, tham gia phản ứng tách nước cùng với một nhóm hydroxyl khác trong phân tử saccarit, sản phẩm tạo thành là glycozit nội phân tử, gọi là glycozan.

Hợp chất glycozit nội phân tử thường gặp là levoglucozan. Levoglucozan có liên kết glycozit, hình thành với sự tham gia của nguyên tử cacbon 1 và cacbon 6.



Sơ đồ 2.15. Glycozan - hợp chất glycozit nội phân tử:

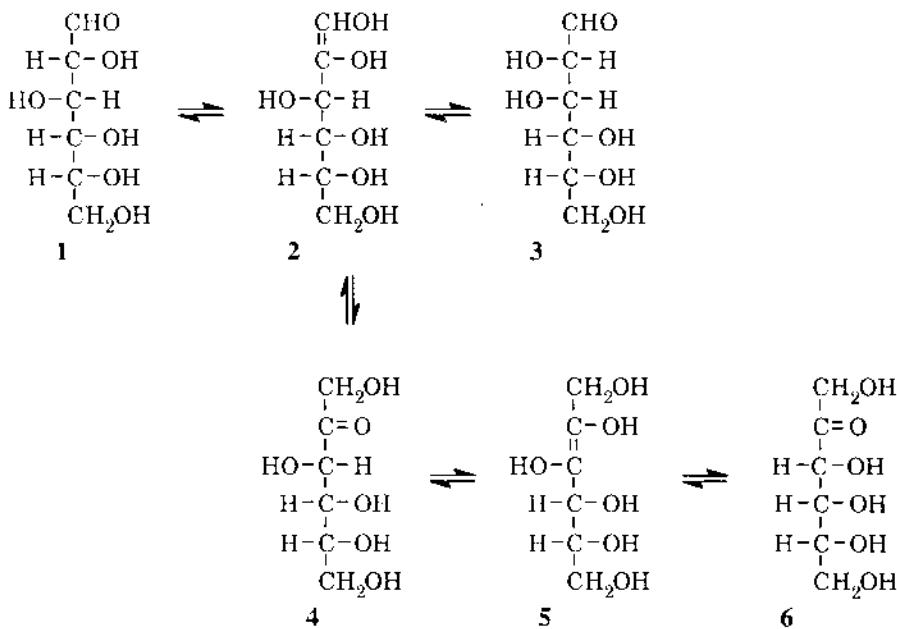
1. 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (levoglucozan);
2. 1,6-anhydro- β -D-idopyranose.

Ở các dẫn xuất 1,6, nhóm thế ở C₁ và C₅ đều hướng trực trong cấu hình dạng ghế ¹C₄ (sơ đồ 2.15).

Levoglucozan cũng là sản phẩm trung gian của quá trình nhiệt phân xenluloza.

2.1.5.2. Chuyển hóa Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein

Khi cho saccarit, chẳng hạn D-glucoza hoàn tan trong môi trường kiềm yếu, saccarit tham gia một số quá trình chuyển hóa (sơ đồ 2.16).



Sơ đồ 2.16. Chuyển hóa Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein:

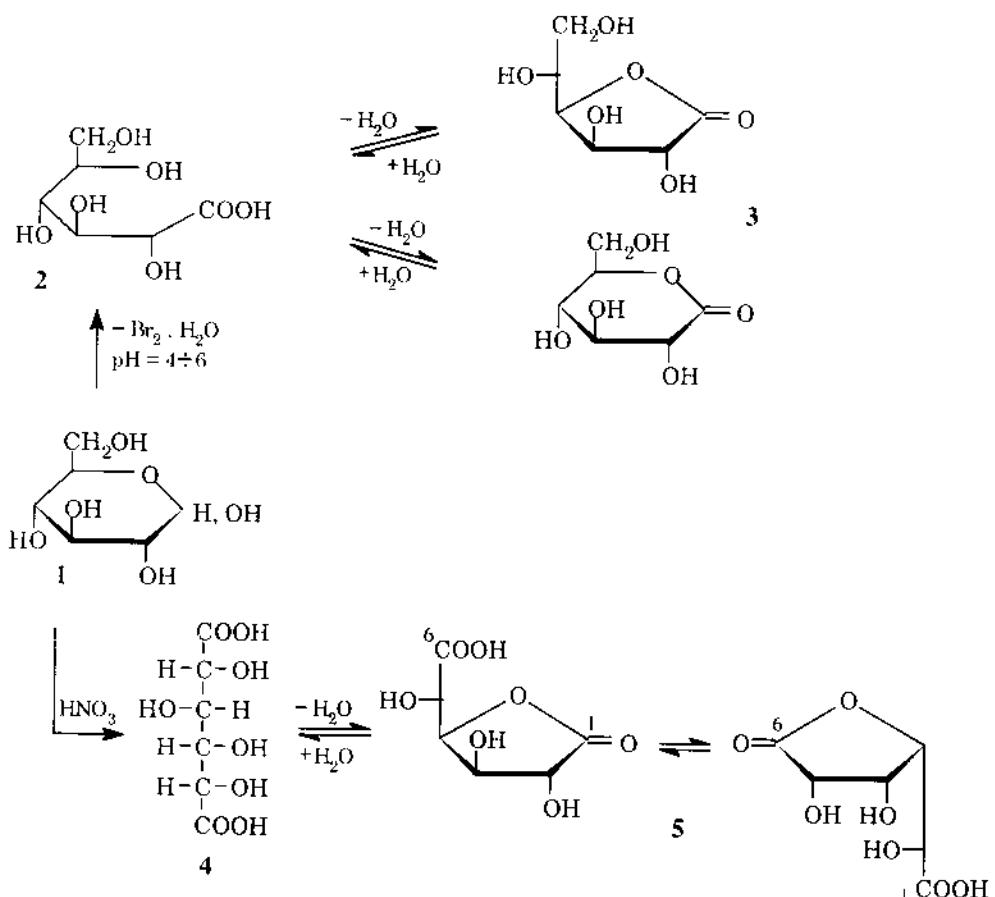
1. *D*-glucoza;
2. 1,2-endiol;
3. *D*-mannoza;
4. *D*-fructoza;
5. 2,3-endiol;
6. *D*-anluloza.

Trước hết, xảy ra quá trình enol hoá *D*-glucoza (aldoza) tạo thành 1,2-endiol. Sau đó, endiol biến đổi thành *D*-mannoza (một aldoza khác) hoặc thành *D*-glucoza.

Dạng endiol cũng có thể biến thành *D*-fructoza (xetoza). Fructoza enol hoá thành 2,3-endiol và chuyển hoá tiếp thành *D*-anluloza.

Như vậy, dưới tác dụng của kiềm yếu, một aldoza có thể biến đổi thành aldoza khác hoặc thành xetoza và đến lượt mình xetoza này cũng có thể chuyển thành xetoza khác.

Thực chất đây là quá trình epime hoá, tức là quá trình trong đó một nguyên tử cacbon không bất đối chuyển thành bất đối và xuất hiện 2 đồng phân có vị trí nhóm OH nằm khác phía nhau trong hình chiếu Fisher.



Sơ đồ 2.17. Oxy hóa D-glucoza:

1. D-glucoza;
2. axit D-gluconic;
3. lacton của gluconic;
4. axit D-glucaric;
5. lacton của glucaric.

Ở loạt phản ứng phía trên của sơ đồ 2.16, tâm epime là C_2 , còn ở loạt phản ứng phía dưới, tâm epime là C_3 .

Ngoài aldoza, axit aldonic cũng tham gia các chuyển hoá trên, dưới tác động của kiềm, đặc biệt là trong pyridin.

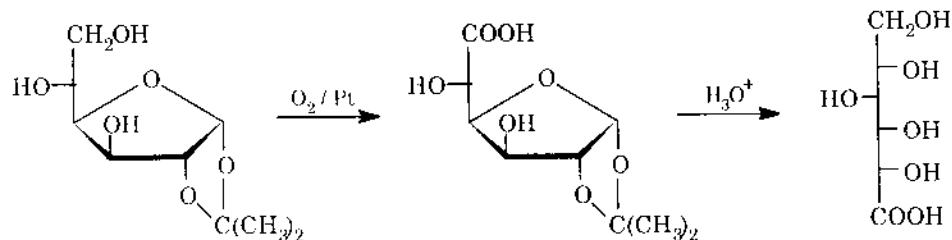
2.1.5.3. Oxy hoá

Khi dùng tác nhân có khả năng oxy hoá vừa phải, như nước brom, saccarit dạng aldoza (hoặc đơn vị saccarit có nhóm aldehyt đứng cuối mạch polysaccarit) có thể bị oxy hoá thành axit aldonic.

Ngược lại saccarit dạng xetoza bền vững trong điều kiện trên.

Khi dùng chất oxy hoá mạnh hơn, chẳng hạn axit nitric, aldoza chuyển thành axit dicarboxylic hoặc aldaric. Các axit trên tồn tại trong dung dịch dưới dạng lacton (sơ đồ 2.17).

Khi oxy hoá chọn lọc nhóm hydroxyl ở C₆, tức là rượu bậc một, ta thu được axit uronic (sơ đồ 2.18).



Sơ đồ 2.18. Oxy hóa *D*-glucoza thành *D*-glucuronic
(sau khi đã khóa chặn C₁).

Axit uronic cũng tồn tại trong tự nhiên, trong thành phần của hemixenluloza và các chất pectin.

Phản ứng oxy hoá cũng tạo ra dạng hợp chất chứa nhóm xeton, gọi là uloza.

Aldouloza xuất hiện khi oxy hoá dạng aldoza, còn diuloza tạo thành khi oxy hoá saccarit dạng xetoza.

Cacbohydrat có chứa cả nhóm aldehyt và xeton hoặc hai nhóm xeton là các hợp chất trung gian quan trọng trong hoá học cacbohydrat.

Oxy hoá bằng axit periodic là phản ứng thường được sử dụng trong hoá học.

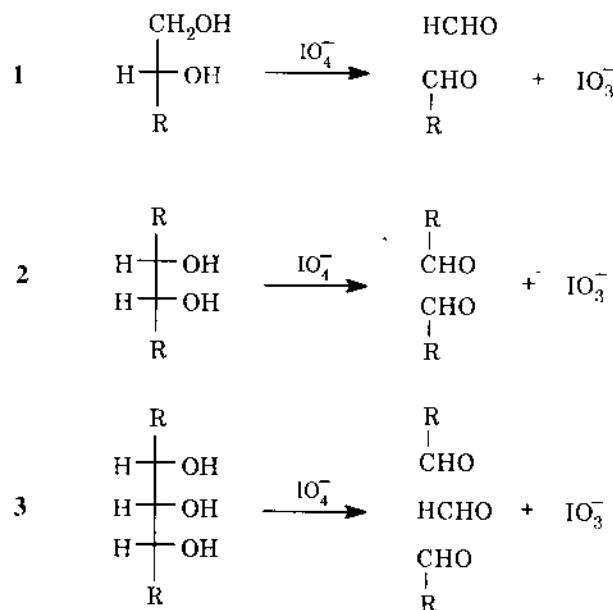
Axit này có khả năng oxy hoá chọn lọc nhóm hydroxyl, cacbonyl hoặc amin bậc một.

Rượu bậc một bị oxy hoá thành formaldehyt, rượu bậc hai thành aldehyt có độ dài mạch lớn hơn, rượu bậc ba chuyển thành xeton.

α -Hydroxyaldehyt bị oxy hoá thành axit formic và aldehyt.

Do có các ưu điểm trên nên axit periodic được sử dụng để nghiên cứu cấu tạo chất.

Một số phản ứng oxy hóa polyhydroxy được trình bày ở sơ đồ 2.19



Sơ đồ 2.19. Oxy hóa polyhydroxy bằng axit periodic:

1. oxy hóa rượu bậc một;
2. oxy hóa rượu bậc hai;
3. oxy hóa rượu polyhydroxy.

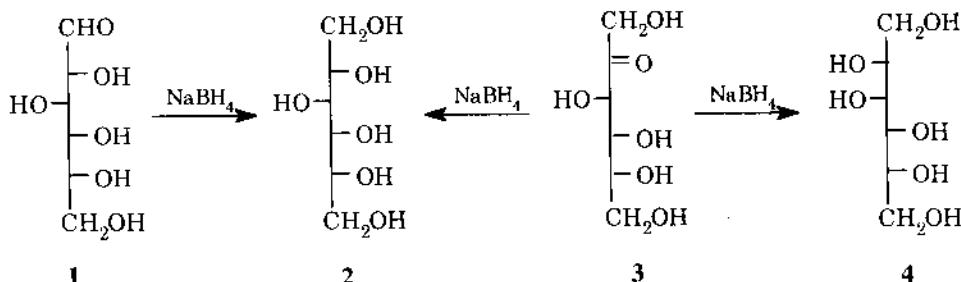
2.1.5.4. Phản ứng khử

Saccarit dạng aldehyt hay xeton đều bị khử thành rượu.

Chất khử thường dùng là natri borohydrua.

Rượu đa chức tạo thành từ saccarit gọi là alditol. Hợp chất này tạo thành khi hydro hóa saccarit dưới tác dụng của xúc tác.

Khi khử aldoza, ta chỉ thu được một loại sản phẩm, trong khi đó, từ xetoza có thể thu được hai đồng phản ứng với vị trí khác nhau của nhóm hydroxyl mới hình thành, đính với cacbon bất đối (sơ đồ 2.20).



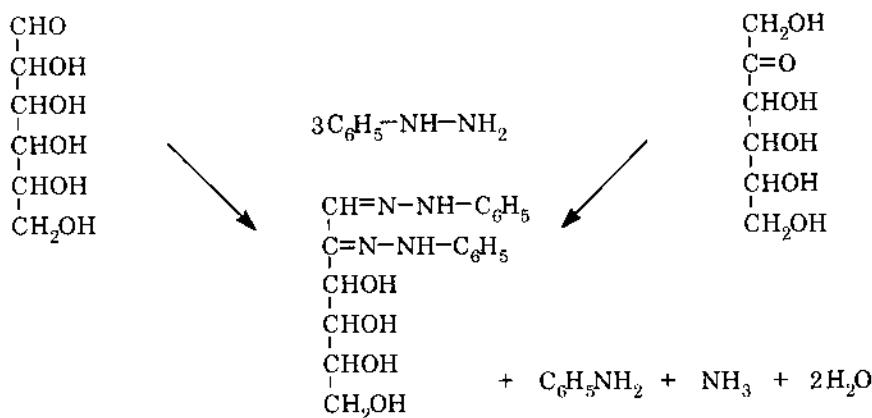
2.1.5.5. Phản ứng cộng hợp cacbonyl

Saccarit, do chứa nhóm cacbonyl, có thể kết hợp với một số hợp chất như hydroxylamin, hydrazin, phenylhydrazin, tạo thành oxim và hydrazon.

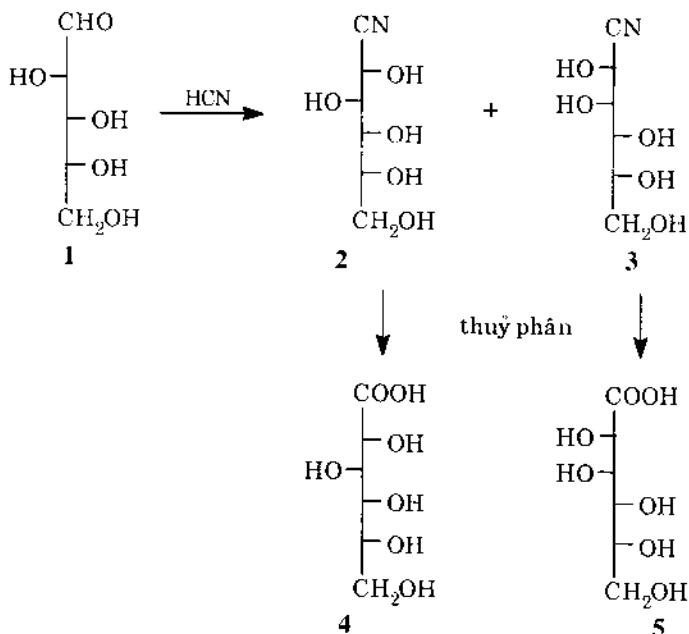
Đây là loại phản ứng kinh điển của hoá học hữu cơ.

Khi dùng dư phenylhydrazin, nhóm xeton ở C₂ hình thành do oxy hoá hydroxyl, dẫn tới dẫn xuất phenylosazon.

Các đồng phân chỉ khác nhau ở C₁ và C₂ như glucoza, mannoza, fructoza đều cho cùng một osazon (sơ đồ 2.21).



Ion xyanua cũng có thể kết hợp với nhóm aldehyt và xeton, tạo thành xyanohydrin (sơ đồ 2.22).



Sơ đồ 2.22. Phản ứng kết hợp hydroxyanua với *D*-arabinoza:

1. *D*-arabinoza; 2 và 3. xyanohydrin;
4. axit *D*-gluconic; 5. axit *D*-mannonic.

Khi thuỷ phân xyanohydrin, ta thu được axit aldonic.

Dạng axit này bị khử thành aldoza có số nguyên tử cacbon lớn hơn ban đầu.

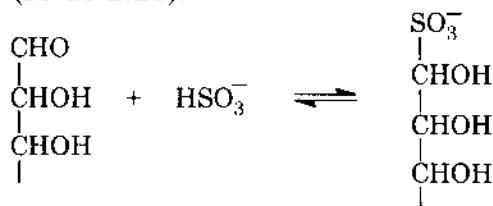
Như vậy, ta có thể dựa vào phản ứng kết hợp với nhóm cacbonyl để kéo dài mạch aldoza.

Qua sơ đồ phản ứng, ta thấy nguyên tử C₁ mang nhóm cacbonyl lúc đầu không phải là nguyên tử bất đối, nhưng sau phản ứng cộng hợp đã trở thành bất đối. Do đó, có thể xuất hiện hai epime qua nguyên tử cacbon bất đối này.

Tuy vậy, phản ứng bị chi phối bởi hiệu ứng "cảm ứng không đối xứng", nên các đồng phân được tạo ra với số lượng khác nhau.

Khi dùng *D*-arabinoza làm nguyên liệu đầu, phản ứng ưu tiên tạo thành xyanohydrin mà sau khi thuỷ phân, sản phẩm chủ yếu là *D*-gluconic (4).

Ion bisulfit cũng có thể kết hợp với nhóm cacbonyl tạo thành α -hydroxysulfonic (số đồ 2.23).



Sơ đồ 2.23. Phản ứng cộng hợp aldoza với bisulfit (hydrosulfite) tao thành axit α -hydroxysulfonic.

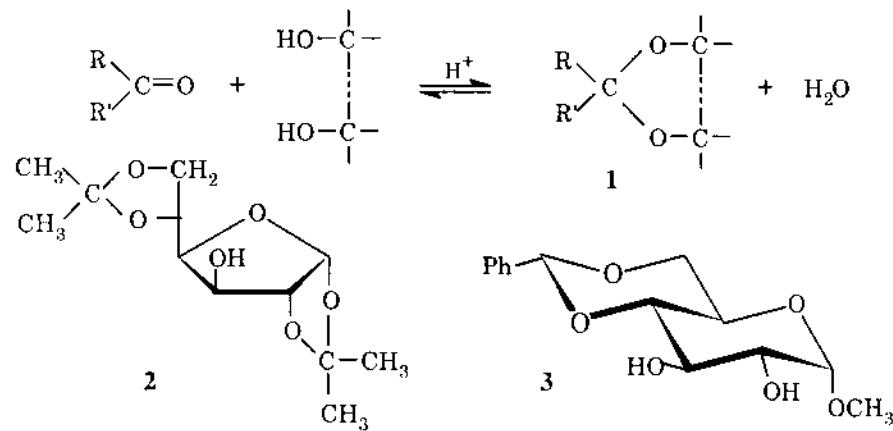
Phản ứng tạo thành loại axit này tùy thuộc vào bản chất các đồng phân.

Mannoza và xyloza tạo thành sản phẩm bền vững hơn so với glucoza, trong khi đó fructoza hầu như không tạo axit hydroxy sulfonic với ion bisulfit.

Dựa vào tính chất trên đây của nhóm carbonyl đối với bisulfit, ta có thể tách được saccarit khỏi các chất khác trong dịch thải sulfit của quá trình nấu xenluloza.

2.1.5.6. Hợp chất axetal

Saccarit là rượu da chúc. Do đó, saccarit có thể tạo thành axetal khi tác dụng với hợp chất chứa nhóm carbonyl (sơ đồ 2.24)



Sơ đồ 2.24. Một số ví dụ về hợp chất axetal của saccarit:

1. phản ứng chung tạo thành axetal; 2. 1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosa; 3. methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucopyranozit.

2.1.5.7. Ete hoá

Các hợp chất ete là dẫn xuất quan trọng của monosaccarit và của polysaccarit, về phương diện nghiên cứu lý thuyết cũng như ứng dụng thực tiễn.

Trong hóa học cacbohydrat, phản ứng ete hoá được sử dụng để nghiên cứu cấu tạo các đơn vị mắt xích cũng như kiểu liên kết của chúng trong oligosaccarit và polysaccarit.

Dẫn xuất ete của saccarit và đặc biệt là các dẫn xuất ete của xenluloza hoặc của tinh bột có nhiều ứng dụng thực tế.

Một số phương pháp tổng hợp ete của saccarit được trình bày ở bảng 2.2.

Bảng 2.2. Một số phương pháp tổng hợp ete của monosaccarit

Hợp chất ete	Công thức tổng quát	Tác nhân và điều kiện phản ứng
Metyl	ROCH_3	a. $\text{CH}_3\text{I} + \text{NaH} + \text{DMF}$ b. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ c. $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
Trimethylsilyl	$\text{ROSi}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3 +$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{pyridin}$
Triphenylmetyl	$\text{ROC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} + \text{pyridin}$

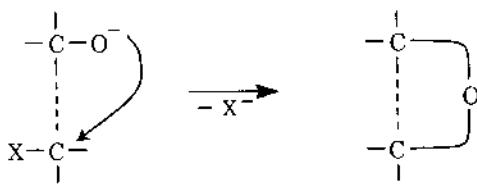
Ghi chú: R: gốc của saccarit.

Hợp chất ete cũng có thể tạo thành trong phạm vi từng phân tử saccarit (hoặc trong từng đơn vị mắt xích của polysaccarit).

Đó là hợp chất ete nội phân tử, hình thành do phản ứng giữa hai nhóm hydroxyl dạng rượu của saccarit.

Theo quy ước này, hợp chất tạo thành với sự tham gia của nhóm hydroxyl anomeric (C_1) không xếp vào loại hợp chất này.

Hợp chất vòng thường tạo thành khi phân tử saccarit chứa một nhóm nguyên tử hoặc nguyên tử dễ tách ra, đồng thời cũng chứa nhóm hydroxyl dễ ion hóa ở vị trí thích hợp (sơ đồ 2.25).

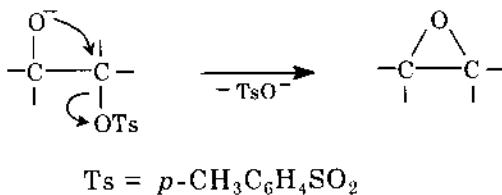


Sơ đồ 2.25. Sơ hình thành dạng ete nội phân tử.

Hợp chất vòng tạo thành có thể có từ ba đến sáu cạnh, trong đó dạng vòng ba cạnh là quan trọng nhất.

Trong trường hợp này, vòng được gọi là oxiran hoặc epoxit.

Để vòng oxiran có thể hình thành, hai nhóm thế ở hai nguyên tử cacbon cạnh nhau tham gia vào phản ứng phải nằm trong cùng một mặt phẳng và ở vị trí *trans* đối với nhau, như ở sơ đồ 2.26.



Sơ đồ 2.26. Sơ hình thành oxiran (epoxit).

Nguyên tử C₁ cũng có thể tham gia phản ứng tạo ra oxiran. Nhưng hợp chất loại này không gọi là ete vòng mà được xếp vào nhóm hợp chất glycozit nội phân tử.

2.1.5.8. Este hoá

Nói chung, este của saccharit (rượu đa chức), cũng được tạo thành tương tự như đối với rượu đơn chức. Thông thường, rượu bậc một dễ tạo este hơn rượu bậc hai.

Tùy theo yêu cầu, ta có thể este hoá một phần hoặc toàn bộ các nhóm hydroxyl.

So với hợp chất ete, liên kết este kém bền hơn, nhất là trong môi trường kiềm.

D-glucopyranosa pentaacetat tạo thành khi cho *D*-glucoza tác dụng với anhydrit axetic, có mặt natri axetat hoặc $ZnCl_2$. Khi dùng $ZnCl_2$ làm xúc tác, ta thu được α -anome, ngược lại, khi dùng natri axetat sản phẩm là β -anome.

Hợp chất sulfonat của saccarit cũng là este rất quan trọng trong thực tiễn.

Các este sulfonyl quan trọng nhất là *p*-toluensulfnat (còn gọi là tosylat OTs) và metansulfonat (còn gọi là mesylat OMs). Các este này tạo thành khi sử dụng các hợp chất tương ứng sulfonyl clorua (RSO_2Cl).

Este sulfonyl được sử dụng làm chất trung gian trong tổng hợp các dẫn xuất khác của saccarit hoặc polysaccarit.

Ví dụ, khi cắn một nhóm chức khác thay thế cho nhóm hydroxyl trong saccarit, trước hết ta tạo ra este sulfonyl, sau đó, tiếp tục phản ứng nucleophil... (xem sơ đồ 2.26).

2.2. OLIGOSACCARIT VÀ POLYSACCARIT

2.2.1. Oligosaccarit

Trong Hóa học Polyme, chúng ta đã làm quen với các khái niệm như monome, oligome và polyme.

Oligome là hợp chất tạo thành từ các đơn vị monome, nhưng phân tử chỉ có độ dài mạch vừa phải, chưa trở thành polyme.

Trong hóa học cacbohydrat, tương ứng với oligome là oligosaccarit.

Hợp chất đơn giản nhất của dãy oligome là dime, tương ứng, trong Hóa học cacbohydrat là disaccarit.

Oligosaccarit tồn tại tự do trong giới thực vật, hoặc thu được khi thuỷ phân chưa hoàn toàn các polysaccarit, dưới tác dụng của dung dịch axit hoặc xúc tác enzym.

Nếu tiến hành thuỷ phân đến cùng thì sản phẩm là monosaccarit.

Disaccarit gồm hai đơn vị saccarit.

Disaccarit có thể coi là hợp chất glycozit, tức là hợp chất của

monosaccarit với aglycon, trong đó aglycon là monosaccarit chứa nhóm hydroxyl dạng rượu. Saccarit với tư cách là aglycon này đã sử dụng nhóm hydroxyl dạng rượu để tham gia phản ứng tạo liên kết glycozit.

Disaccharit có thể tồn tại ở dạng khử hoặc dạng không khử.

Khi nhóm cacbonyl của một phân tử saccarit phản ứng với nhóm hydroxyl của phân tử saccarit khác như với một aglycon thì disaccharit tạo thành có tính khử.

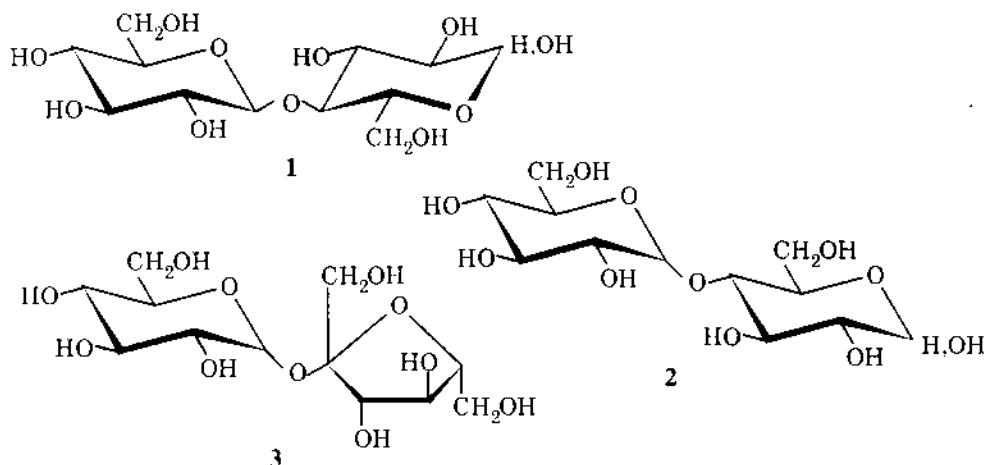
Ví dụ về disaccharit khử là xenlobioza và maltoza. Hai loại disaccharit này là sản phẩm thuỷ phân không hoàn toàn của xenluloza và tinh bột.

Xenlobioza là 4-O-(β -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranosa. Maltoza là 4-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranosa.

Khi cả hai nguyên tử carbon mang nhóm cacbonyl đều tham gia tạo liên kết glycozit, disaccharit thu được không còn nhóm khử.

Ví dụ về disaccharit dạng không khử là đường sacaroza. Sacaroza có nhiều trong cây mía. Sacaroza là α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranozit, gồm một vòng sáu cạnh và một vòng năm cạnh.

Một số disaccharit được mô tả ở sơ đồ 2.27.



Sơ đồ 2.27. Disaccharit:

1. xenlobioza; 2. maltoza; 3. sacaroza.

Cho đến nay, các nhà khoa học, đã tìm thấy hàng trăm oligosaccarit, có độ trùng hợp từ hai đến bảy.

Ngoài các disaccharit đã nêu ở trên, trong thực vật cũng có trisaccharit (như rafinoza), tetrasaccharit (như stachyoza), pentasaccharit (như vecbascoza)...

Rafinoza tạo thành từ một đơn vị *D*-galactopyranoza, một đơn vị *D*-glucopyranoza và một đơn vị *D*-fructoza dạng vòng năm cạnh. Rafinoza có nhiều trong củ cải đường, mật ong... Rafinoza được dùng trong công nghệ vi sinh.

Stachyoza tạo thành từ hai đơn vị *D*-galactoza, một đơn vị *D*-glucoza và một đơn vị *D*-fructoza. Tetrasaccharit này không có tính khử.

Vecbascoza tạo thành từ ba đơn vị *D*-fructoza, một đơn vị *D*-glucoza và một đơn vị *D*-fructoza. Loại pentasaccharit này không có tính khử. Vecbascoza có trong rễ cây *verbascum*.

Các ví dụ trên đây cho thấy oligosaccharit bao gồm một loại đơn vị saccarit hoặc cũng có thể tạo thành từ nhiều loại đơn vị saccarit khác nhau, có cấu trúc vòng khác nhau.

2.2.2. Polysaccharit

2.2.2.1. Thành phần hóa học và cấu tạo polysaccharit

Polysaccharit được tạo ra tương tự như oligosaccharit.

Polysaccharit bao gồm các đơn vị monosaccharit, nối với nhau bằng liên kết glycozit. Oligosaccharit trong tự nhiên có độ trùng hợp được biểu thị bằng một chữ số, trong khi đó độ trùng hợp của polysaccharit lớn hơn nhiều.

Do đó, nhiều quy luật chung đối với các polyme mạch thẳng, mạch nhánh, có thể áp dụng cho polysaccharit.

Polysaccharit có thể là homopolyme (như xenluloza) hoặc copolymer (hầu hết hemixenluloza).

Polysaccharit là polyme mạch thẳng (xenluloza) hoặc phân nhánh (như amylopectin trong tinh bột và nhiều loại hemixenluloza).

Polysaccarit cũng có thể tạo thành từ anome dạng α (như tinh bột) hoặc anome dạng β (như xenluloza).

Do khác nhau về thành phần hoá học, về cấu tạo monome, cấu tạo mạch đại phân tử cũng như cấu trúc trên phân tử nên bên cạnh những tính chất chung, các polysaccarit còn có những đặc điểm riêng.

Các polysaccarit như xenluloza, hemixenluloza là thành phần chủ yếu của tế bào gỗ.

Xenluloza tạo thành từ các đơn vị măt xích β -D-glucoza.

Hemixenluloza có thành phần và cấu tạo phân tử phức tạp hơn. Ngoài D-glucoza, nhiều loại polysaccarit thuộc hemixenluloza còn chứa các đơn vị khác như mannoza, galactoza, xyloza, arabinoza...

Các polysaccarit trên đây sẽ được nghiên cứu kỹ ở các chương mục riêng.

Một loại polysaccarit khác khá quan trọng trong thế giới thực vật, có hàm lượng lớn ở một số loài, nhưng tồn tại với hàm lượng nhỏ trong gỗ, đó là tinh bột.

Tinh bột là đối tượng nghiên cứu của nhiều ngành khoa học và công nghệ.

Tinh bột là polysaccarit, trong đó đơn vị măt xích là α -D-glucopyranoza. Về cấu tạo mạch, tinh bột khác với xenluloza. Trong khi xenluloza là polyme mạch thẳng thì tinh bột gồm hai phần, một phần mạch thẳng (amyloza) và một phần có nhánh (amylopectin).

Tỷ lệ giữa phần mạch thẳng và phần mạch nhánh tùy thuộc vào từng loại ngũ cốc.

Như vậy xenluloza và tinh bột đều là hợp chất glucozit, vì monosaccarit có C₁ tham gia phản ứng tạo hợp chất glycozit đều là glucoza.

Các đơn vị măt xích của hai loại polyme này đều nối với nhau bằng liên kết glycozit. Do đó, chúng cũng có nhiều tính chất giống nhau.

2.2.2.2. Phản ứng đặc trưng của polysaccharit

Các phản ứng đặc trưng của polysaccharit (và cả oligosaccharit) là thuỷ phân - đứt liên kết glycozit và phản ứng bào mòn.

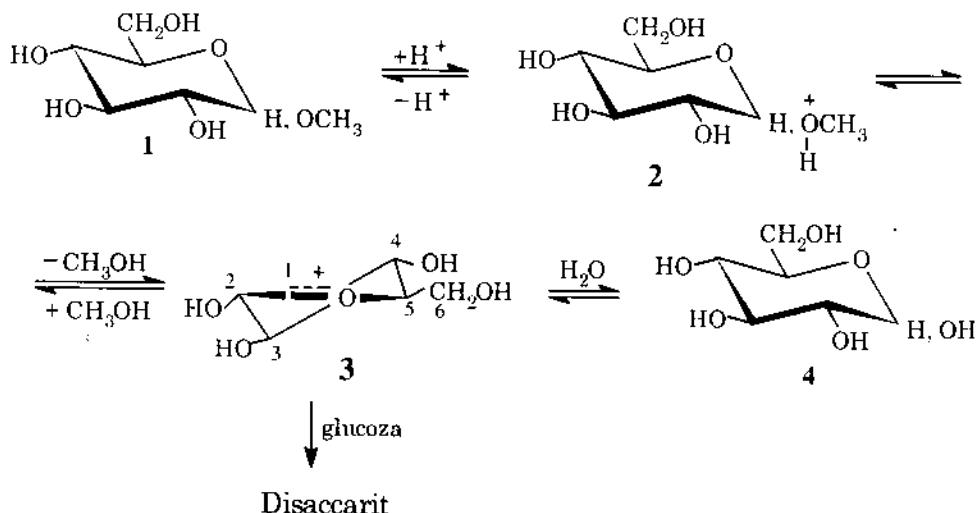
a) Thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác axit

Như đã trình bày ở trên, liên kết glycozit kém bền trong môi trường axit.

Thuỷ phân cacbohydrat, dưới tác dụng của xúc tác axit, là phản ứng thường gặp trong nhiều quá trình hóa học cũng như trong sản xuất, đặc biệt là công nghiệp thuỷ phân gỗ.

Để tìm hiểu cơ chế thuỷ phân, ta có thể sử dụng một số hợp chất glycozit, ví dụ, glycozit tạo thành từ rượu metylic và glucoza.

Cơ chế phản ứng thuỷ phân được biểu diễn ở sơ đồ 2.28.



Sơ đồ 2.28. Thuỷ phân methylglucopyranozit, xúc tác axit:

1. methylglucopyranozit; 2. dạng ion oxoni;
3. ion carboni cấu hình nửa ghế; 4. glucoza.

Trước tiên, proton nhanh chóng liên kết với nguyên tử oxy aglycon, tạo thành ion oxoni.

Tiếp đó, liên kết giữa nguyên tử C₁ của saccarit với oxyaglycon dần dần bị phân huỷ, tạo thành ion cacboni dạng vòng có cấu hình nửa ghế (half - chair).

Sau đó ion cacboni tác dụng nhanh với nước, tạo thành glucoza và giải phóng proton trở lại môi trường.

Saccarit vừa hình thành, cũng có thể cạnh tranh với nước, phản ứng với ion cacboni, tạo thành disaccarit.

Qua nghiên cứu một loạt hợp chất khác nhau, các tác giả rút ra nhận xét sau:

Hợp chất furanozit bị thuỷ phân nhanh hơn pyranozit, điều này có thể do tương tác của nhóm thế khác nhau.

Hợp chất glycozit ứng với các đồng phân lập thể khác nhau cũng có tốc độ thuỷ phân khác nhau.

Tỷ lệ tốc độ thuỷ phân giữa các đồng phân như sau:

metyl- α -D-glucopyranozit	1
metyl- α -D-mannopyranozit	2,9
metyl- α -D-galactopyranozit	5,0

Sự khác nhau về tốc độ thuỷ phân có thể liên quan tới độ ổn định của các ion oxoni. Các ion oxoni này phân huỷ với tốc độ khác nhau để chuyển thành ion cacboni dạng nửa ghế.

Nhóm carboxyl liên kết với mạch saccarit cũng ảnh hưởng tới tốc độ thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác axit. Hiệu ứng này có thể là tổng hợp kết quả của tác động không gian của nhóm thế và hiệu ứng điện tử.

Cơ chế trên đây về quá trình thuỷ phân hợp chất glycozit có thể áp dụng cho các hợp chất tương tự, như oligosaccarit, polysaccarit các loại gồm tinh bột, xenluloza, hemixenluloza, các chất pectin...

Tuy nhiên, các hợp chất này có những đặc điểm riêng về cấu tạo phân tử hoặc trạng thái tập hợp, nên quá trình thuỷ phân từng loại hợp chất, nhất là động học, có thể có những nét riêng.

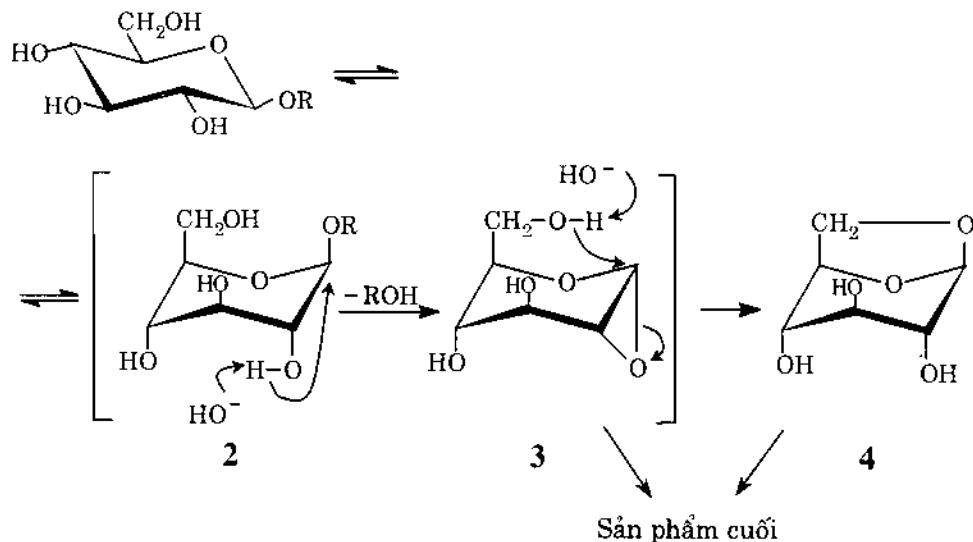
Quá trình thuỷ phân cacbohydrat còn được thảo luận tiếp ở các chương mục sau.

b) Thuỷ phân polysaccharit dưới tác dụng của xúc tác bazơ

Liên kết glycozit trong, oligosaccharit hay polysaccharit cũng có thể bị phân huỷ do phản ứng thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác bazơ.

Tuy vậy phản ứng với xúc tác bazơ xảy ra chậm hơn nhiều so với khi dùng xúc tác axit.

Cơ chế phản ứng được mô tả ở sơ đồ 2.29.



Sơ đồ 2.29. Thuỷ phân hợp chất β -D-glucopyranozit, xúc tác bazơ.

R là nhóm thế hoặc phần mạch polysaccharit:

1. β -D-glucopyranozit, cấu hình dạng ghế, định hướng xích đạo 4C_1 ;
2. β -D-glucopyranozit, nhóm thế hướng trục 1C_4 ;
3. dạng chứa vòng epoxit;
4. levoglucozan (glycozit nội phân tử).

Cơ chế phản ứng thuỷ phân các hợp chất có liên kết glycozit được mô tả với hợp chất đầu là β -D-glucopyranozit, trong đó R là một nhóm thế hoặc là phần mạch cacbohydrat.

Đầu tiên cấu hình dạng ghế chuyển từ 4C_1 sang 1C_4 và nhóm hydroxy chuyển từ định hướng xa thành hướng trực.

Dưới tác dụng của xúc tác bazơ, xảy ra quá trình tách H từ nhóm HO-C₂ và tạo vòng oxyran với C₁, đồng thời xảy ra phản ứng tách loại alkoxy RO⁻, như vậy liên kết glycozit bị phân huỷ.

Vòng oxyran có thể bị mở để tạo thành một phân tử saccarit tự do, hoặc một đơn vị trong mạch polysaccarit ngắn hơn, vừa được tạo ra trong quá trình thuỷ phân.

Khi yêu cầu về hướng trực của nhóm thế được thoả mãn, saccarit có thể tồn tại dưới dạng glycozit nội phân tử.

Một số sản phẩm trên cũng có thể chuyển hoá tiếp đến sản phẩm cuối cùng.

Cơ chế phản ứng như đã trình bày ở trên giải thích được hiện tượng 1,2-*trans*-glycozit dễ bị phân huỷ hơn dưới tác dụng của kiềm so với dạng 1,2-*cis*-glycozit.

c) Tách loại β -alkoxy - phản ứng bào mòn

Tách loại β -alkoxy là phản ứng rất đáng lưu ý về mặt lý thuyết, đồng thời cũng có ý nghĩa thực tiễn rất lớn.

Khi phản ứng xảy ra, phân tử polysaccarit bị ngắn dần từ đơn vị cuối cùng của mạch, nên tách loại β -alkoxy còn được gọi là phản ứng bào mòn.

Polysaccarit tạo thành từ các đơn vị saccarit, nhờ liên kết glycozit 1-4, bao gồm xenluloza và đa phân hemixenluloza, dưới tác dụng của kiềm, có thể bị bào mòn (sơ đồ 2.30).

Trước tiên, đơn vị saccarit cuối mạch có dạng aldoza đồng phân hoá thành dạng xetoza (2), trong đó liên kết glycozit ở vị trí β so với nhóm cacbonyl.

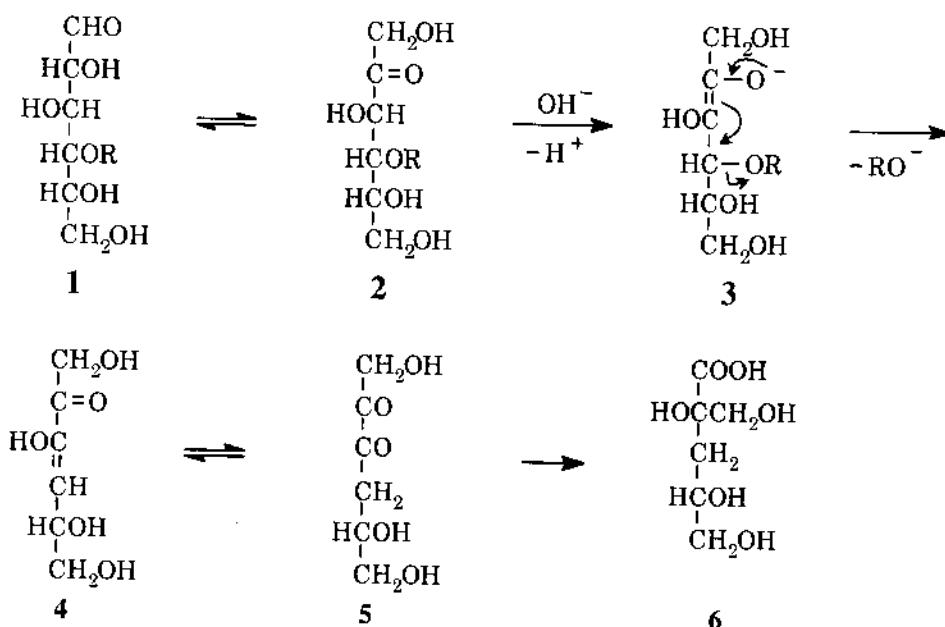
Dưới tác dụng của kiềm mạnh, một ion H^+ bị tách khỏi C₃ và hình thành dạng ion endiol (3).

Do liên kết glycozit ở C₄ nên phát huy được hiệu ứng điện tử. Kết quả là liên kết glycozit bị phân huỷ, do tách loại alkoxy RO⁻, giải phóng ra đơn vị saccarit cuối mạch ở dạng xeto-enol (4).

Đơn vị mắt xích vừa được tách ra rùi mạch đại phân tử tautome hoá thành dixeton (5), qua quá trình sắp xếp lại, tạo thành axit glucoisosaccharinic (6).

Phần mạch RO⁻, hình thành sau khi tách bỏ đơn vị saccarit cuối mạch, lại nhận H⁺ từ nước, một đơn vị cuối mạch dạng aldoza lại xuất hiện và quá trình phản ứng cứ tiếp diễn theo cơ chế trên.

Kết quả là phân tử polysaccharit ngắn dần như bị bào mòn.



Sơ đồ 2.30. Phản ứng bào mòn polysaccharit:

R: phần mạch của xenluloza;

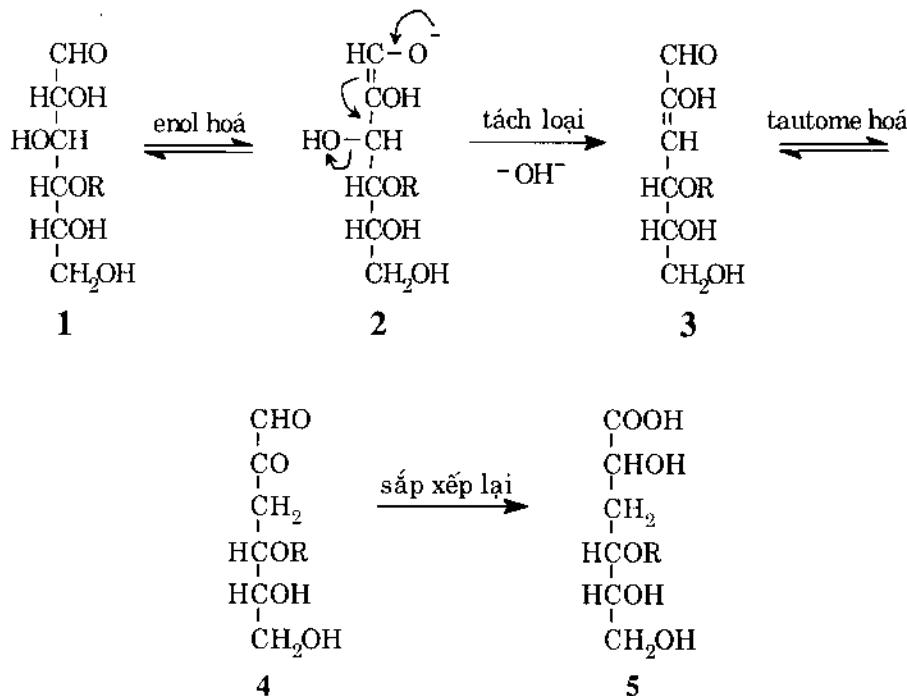
1. xenluloza; 2. dạng xetoza của đơn vị cuối mạch; 3. ion endiol;
4. dạng xetoenol; 5. dạng dixeton; 6. axit glucoisosaccharinic.

Tuy nhiên, có một xu hướng khác, có thể làm ngừng phản ứng bào mòn cacbohydrat. Đó là quá trình ổn định mạch hay phản ứng chặn.

Về bản chất hóa học, đây là phản ứng tách loại β -hydroxy (sơ đồ 2.31).

Dưới tác dụng của kiềm, đơn vị saccarit cuối mạch bị enol hoá rồi tạo thành dạng ion endiol (2).

Do hiệu ứng điện tử, nhóm HO^- có thể bị tách ra khỏi nguyên tử C₃, tạo thành enol (3). Dạng enol này tautome hoá, tạo thành aldoxeto (4), rồi sắp xếp lại thành axit glucometasaccarinic ở cuối mạch (5).



Sơ đồ 2.31. Phản ứng chặn (phản ứng ổn định mạch):

R: phân mạch xenluloza;

1. xenluloza; 2. ion endiol; 3. dạng enol;
4. dạng aldoxeto; 5. axit glucometasaccarinic.

Do mất nhóm aldehyt ở C₁ của đơn vị saccarit cuối mạch, nên không còn phản ứng theo cơ chế tách loại β -alkoxy gây nên sự bào mòn mạch polysaccharit.

Tuy nhiên, do quá trình tách loại β -alkoxy xảy ra dễ hơn so với tách loại β -hydroxy, hiện tượng bào mòn vẫn diễn ra ở mức độ nào đó.

Một số tác giả đã tiến hành nghiên cứu quá trình bào mòn xanthan trong dung dịch NaOH 5% và xác định năng lượng hoạt hóa phản ứng tách loại β -alkoxy (phản ứng bào mòn) và phản ứng tách loại β -hydroxy (phản ứng ổn định). Ở phản ứng đầu, năng lượng hoạt hóa là 100 kJ/mol và ở phản ứng sau, năng lượng hoạt hóa là 134 kJ/mol.

Khi tăng nhiệt độ, phản ứng có năng lượng hoạt hóa lớn sẽ có xu hướng tăng mạnh hơn. Như vậy phản ứng ổn định mạch cạnh tranh tốt hơn khi tiến hành quá trình ở nhiệt độ cao.

Tuy nhiên, trong môi trường kiềm, ngoài phản ứng bào mòn và ổn định, polysaccharit còn bị oxy hóa và đứt mạch. Do đó, trong thực tế, các quá trình có sự tham gia của kiềm thường không tiến hành ở nhiệt độ quá cao.

Chương 3

CẤU TẠO PHÂN TỬ, HÌNH THÁI CẤU TRÚC VÀ DUNG DỊCH XENLULOZA

Xenluloza là một trong những polysaccharit phổ biến nhất trong tự nhiên. Bông lù là vật liệu tự nhiên có hàm lượng xenluloza cao nhất. Xơ bông thô chứa 95% xenluloza. Phần còn lại gồm protein, sáp, pectin và các chất vô cơ.

Từ nguyên liệu gỗ và một số thực vật khác, qua nấu, tẩy trắng và kết hợp làm giàu, ta cũng có thể thu được các sản phẩm có hàm lượng xenluloza cao.

Để hiểu rõ về nguyên liệu xenluloza bông hay xenluloza gỗ, tre nứa... chúng ta cần nghiên cứu một số vấn đề cơ bản về xenluloza.

3.1. CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ HÌNH THÁI CẤU TRÚC CỦA XENLULOZA

Xenluloza là hợp chất cao phân tử. Do đó, cũng như đối với các hợp chất cao phân tử khác, lý thuyết về cấu tạo xenluloza đề cập tới monome, cấu tạo của đại phân tử cũng như tương tác giữa các mạch đại phân tử.

Cấu tạo monome bao gồm cấu tạo hóa học và cấu hình của monome.

Cấu tạo phân tử đề cập tới kiểu liên kết giữa các đơn vị mắt xích trong phân tử xenluloza.

Cũng như các hợp chất cao phân tử khác, vấn đề khối lượng phân tử cũng như độ đồng nhất về khối lượng phân tử (hay còn gọi là độ đa phân tán) rất quan trọng và có ý nghĩa lớn trong thực tiễn.

Lý thuyết về cấu trúc trên phân tử của xenluloza thu hút nhiều nhà nghiên cứu, tuy nhiên một số vấn đề vẫn còn tiếp tục được tranh luận.

Nghiên cứu các vấn đề trên không đơn giản vì gỗ là một thực thể, gồm nhiều cấu tử. Tuy vậy, nhiều công trình nghiên cứu trong lĩnh vực này đã được tiến hành và đã đạt được một số kết quả nhất định.

Một số lý thuyết cơ bản đã được đề cập ở chương cacbohydrat, ở phần này chúng ta sẽ đi sâu hơn vào các vấn đề đã nêu ở trên.

3.1.1. Cấu tạo phân tử xenluloza

Vấn đề cấu tạo phân tử xenluloza đã được làm sáng tỏ, về phương diện này, các nhà khoa học đã đi đến thống nhất.

Xenluloza là hợp chất cao phân tử, đơn vị măt xích là anhydro- β -D-glucopyranoza (gọi ngắn gọn là D-glucoza). Điều này được xác nhận nhờ thuỷ phân xenluloza, thu được D-glucoza với hàm lượng 96 ÷ 98% so với lý thuyết.

Các đơn vị măt xích của xenluloza chứa ba nhóm hydroxyl tự do (không ở dạng liên kết), một nhóm hydroxyl rượu bậc một, hai nhóm hydroxyl rượu bậc hai.

Điều này có thể chứng minh bằng thực tế là các phản ứng ete hoá đến cùng luôn tạo ra sản phẩm chứa ba nhóm thế trên một đơn vị măt xích. Các nhóm hydroxyl này khác nhau về khả năng phản ứng.

Các nhóm hydroxyl ở mỗi đơn vị măt xích liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí 2, 3 và 6.

Điều này có thể chứng minh nhờ ete hoá thu được trimetyl-xenluloza rồi thuỷ phân thu được 2,3,6-tri-O-metyl-D-glucoza.

Như vậy, ở trong mạch đại phân tử, các vị trí trên monome bị chiếm từ trước là 1, 4 và 5.

Khi thuỷ phân methylxenluloza, cũng thu được một lượng nhỏ (khoảng 0,05 ÷ 0,2%) 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucoza.

Sản phẩm này xuất phát từ đơn vị đầu mạch xenluloza, chứa bốn nhóm hydroxyl.

Các đơn vị D-glucoza trong xenluloza có dạng vòng 6 cạnh (pyranoza), không phải dạng vòng 5 cạnh (furanoza), vì xenluloza

tương đối bền trong môi trường axit, trong khi đó furanozit dễ dàng bị thuỷ phân trong điều kiện trên.

Như vậy, liên kết giữa các đơn vị mao xích phải là 1-4-glycozit (ứng với vòng pyranosa), không phải là 1-5 (ứng với vòng furanoza).

Các đơn vị măt xích được nối với nhau nhờ liên kết glycozit.

Xenluloza là hợp chất glucozit vì đó là hợp chất tạo ra giữa glucoza và aglycon (xem 2.1.5).

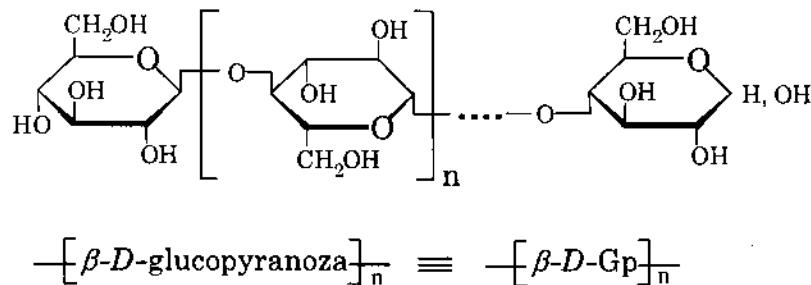
Liên kết giữa các đơn vị mэт xích là β -glycozit. Điều này có thể xác nhận nhờ nghiên cứu sản phẩm thuỷ phân không hoàn toàn của xenluloza là xenlobioza.

Xenlobioza, một loại disaccharit, đã được xác định là 4-O-(β -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranosa hoặc 4-(β -D-glucosido)-D-glucopyranosa.

Từ thực tế này, ta có thể kết luận rằng đơn vị mắt xích của xenluloza có dạng β -anome.

Kết quả tương tự cũng được rút ra khi nghiên cứu sản phẩm trioza, tetraoza...

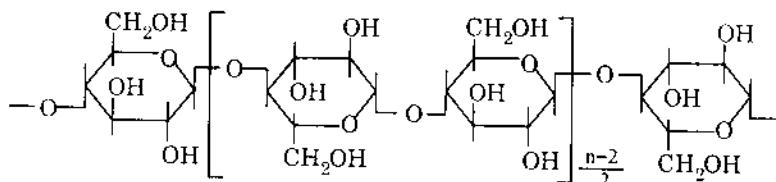
Dựa trên các nhận xét rút ra từ thực nghiệm, ta có thể biểu diễn cấu tạo phân tử xenluloza như ở sơ đồ 3.1.



Sơ đồ 3.1. Cấu tạo hoá học của phân tử xenluloza thể hiện theo phương pháp phôi cảnh Haworth:

n: độ trùng hợp (DP).

Xét về thành phần hoá học, đơn vị măt xích của xenluloza là anhydro- β -D-glucopyranoza. Về phương diện cấu tạo mạch, cứ sau hai đơn vị măt xích, cấu tạo mạch lại được lặp lại. Do đó, ta có thể coi xenluloza là polyme điều hoà không gian (sơ đồ 3.2).



Sơ đồ 3.2. Phân tử xenluloza được biểu diễn trên cơ sở coi xenlobioza là đơn vị cấu trúc mạch.

Chú ý: n vẫn là độ trùng hợp, thống nhất với khái niệm chung trong Hóa học Polyme.

Cấu tạo đơn vị măt xích về phương diện cấu hình cũng đã được nghiên cứu. Các lý thuyết chung đã được đề cập trong phần cacbohydrat (chương 2).

Cấu hình là vấn đề lý thuyết đáng được lưu tâm. Đó là chìa khoá để giải đáp cơ chế và động học của nhiều phản ứng của xenluloza cũng như các polysaccharit khác.

Các nhà khoa học đã xác định rằng các đơn vị măt xích của xenluloza có cấu hình dạng ghế.

Có thể tồn tại hai hình thái cấu trúc dạng ghế, ứng với sự định hướng khác nhau của nhóm thế.

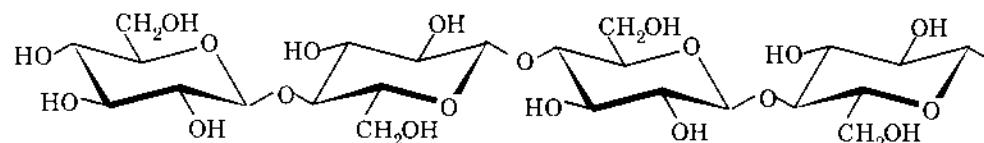
Các nhóm thế có thể hướng ngoại (thuật ngữ này tiếng nước ngoài gọi là định hướng xích đạo), trong đó, liên kết giữa vòng với nhóm thế có xu hướng song song với mặt phẳng so sánh của vòng pyranoza.

Các nhóm thế cũng có thể liên kết với vòng pyranoza theo hướng trực, tức là có xu hướng vuông góc với mặt phẳng so sánh của vòng pyranoza.

Ở các hình thái dạng ghế khác nhau, các nhóm hydroxyl có hoạt tính khác nhau.

Ví dụ, trong phản ứng ete hoá, nhóm hydroxyl hướng ngoại tham gia phản ứng thuận lợi hơn.

Nói chung, các đơn vị măt xích xenluloza, ở điều kiện thường, có cấu hình dạng ghế 4C_1 (C1) ứng với sự định hướng xích đạo của các nhóm hydroxyl (sơ đồ 3.3).



Sơ đồ 3.3. Mạch xenluloza thể hiện theo cấu hình
dạng ghế 4C_1 của các đơn vị măt xích.

Dưới tác động của một số yếu tố bên ngoài, cấu hình có thể ở dạng ghế 1C_4 (1C), ví dụ, phản ứng thuỷ phân xenluloza trong môi trường kiềm (xem 2.2.2.2).

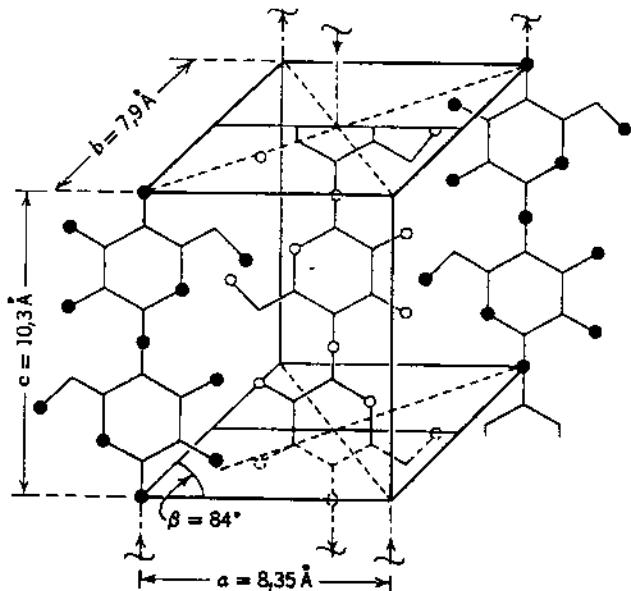
3.1.2. Hình thái cấu trúc xenluloza

Từ những thập kỷ đầu tiên của thế kỷ hai mươi, phương pháp tia X đã được Nishikawa và Ono sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của xenluloza.

Các tác giả này nhận thấy biểu đồ tia X của xenluloza có những nét đặc trưng cho vật liệu tinh thể, trong đó tinh thể định hướng theo trực của xơ sợi.

Nhiều công trình nghiên cứu của các tác giả khác đã được thực hiện đối với xenluloza tự nhiên có nguồn gốc khác nhau và biểu đồ tia X cũng có đặc trưng tương tự.

Một số tác giả đã đưa ra sơ đồ mạng tinh thể. Mô hình được thừa nhận đầu tiên là mô hình do Mayer và Misch đề xuất 1937 (hình 3.1).



Hình 3.1. Tinh thể cơ bản của xenluloza I (Mayer - Misch).

Theo mô hình này, mạng tinh thể là khối hộp đứng có tiết diện bình hành.

Bốn mạch phân tử định hướng song song với trục của khối hộp và nằm dọc theo các cạnh đứng của hộp.

Đoạn mạch tham gia tạo mạng tinh thể là hai đơn vị β -D-glucopyranoza với độ dài ứng với chiều cao của hộp là $c = 1,03$ nm.

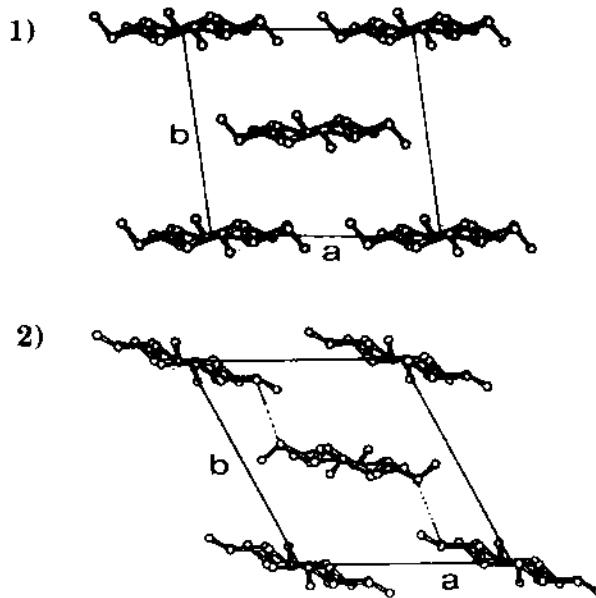
Khoảng cách giữa hai mạch nằm trong một mặt phẳng của mạng là a , với $a = 0,835$ nm.

Như vậy mặt ac là hình chữ nhật chứa hai đoạn mạch xenluloza.

Cạnh thứ ba của hình hộp là $b = 0,79$ nm.

Tiết diện bình hành của khối hộp với góc lệch là $\beta = 84^\circ$, theo cách biểu diễn hiện nay thì $\beta = 180^\circ - 84 = 96^\circ$ (hình 3.2).

Hai đơn vị mặt xích β -D-glucopyranoza nối với nhau bằng liên kết glycozit, nằm quay 180° đối với nhau.



Hình 3.2. Hình chiếu bằng (nhìn theo trực tinh thể) của tinh thể cơ bản của xenluloza tự nhiên (1) và xenluloza hoàn nguyên (2).

Theo mô hình, khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon là 0,154 nm, khoảng cách giữa nguyên tử cacbon với nguyên tử oxy là 0,135 nm.

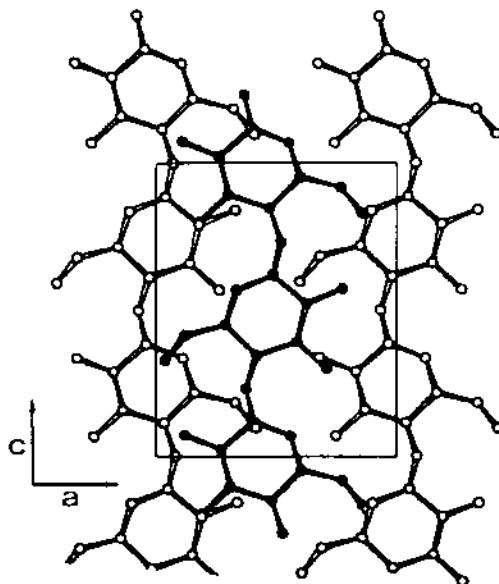
Các nguyên tử nằm gần nhau nhất của hai đoạn mạch trong cùng mặt phẳng có cự ly 0,25 nm. Với kích thước này, có thể xuất hiện liên kết hydro, tạo thành từ nhóm hydroxyl.

Theo hướng cạnh b, khoảng cách gần nhất giữa hai nguyên tử của hai đoạn mạch là 0,31 nm. Ở cự ly này, chỉ tồn tại tương tác van der Waals. Các lực này tạo điều kiện để tồn tại mạng tinh thể.

Tuy nhiên mô hình trên có một số khiếm khuyết.

Nhiều tác giả đã tiếp tục nghiên cứu để hoàn thiện mô hình.

Cấu tạo tinh thể của xenluloza được làm sáng tỏ hơn, khi kết hợp các kết quả phân tích theo phương pháp tia X với phương pháp phổ hồng ngoại (hình 3.2 và 3.3).



Hình 3.3. Hình chiếu đứng (nhìn vào mặt ac) của tinh thể cơ bản của xenluloza. Mạch trung tâm nằm xen kẽ và song song với các mạch bên.

Các nhà khoa học đã thống nhất quan điểm rằng đoạn mạch xenlobioza là phần tham gia vào cấu tạo mạng tinh thể.

Trong đoạn mạch đó, các đơn vị mắt xích nằm quay 180° đối với nhau.

Trong mạng tinh thể, các đoạn mạch đều xếp theo một hướng và song song với nhau.

Đoạn mạch xenlobioza, có hai liên kết hydro nội phân tử.

Một liên kết hydro tạo ra do H của nhóm hydroxyl ở C₂ của một mắt xích tác dụng với O thuộc nhóm hydroxyl ở C₆ của mắt xích liền kề.

Một liên kết hydro khác tạo thành do H của nhóm hydroxyl ở C₃ của một đơn vị mắt xích tác dụng với O nằm trong vòng của đơn vị mắt xích liền kề.

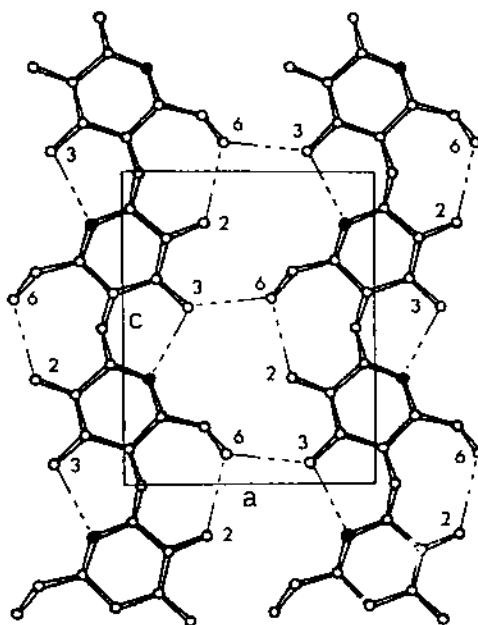
Hai đoạn mạch nằm trong một mặt phẳng của mạng tinh thể tương tác với nhau, hình thành một lớp.

Trong lớp này, có liên kết hydro giữa hydro của hydroxyl ở C₆ của đơn vị D-glucopyranosa trong một đoạn mạch và oxy của nhóm hydroxyl ở C₃ trong đoạn mạch khác.

Các tác giả đã xác định rằng, trong xenluloza tự nhiên (xenluloza I), không có liên kết hydro giữa các lớp khác nhau. Giữa chúng, chỉ tồn tại tương tác van der Waals.

Như vậy, có thể nói xenluloza tự nhiên vừa có mạng tinh thể vừa có mạng của lớp.

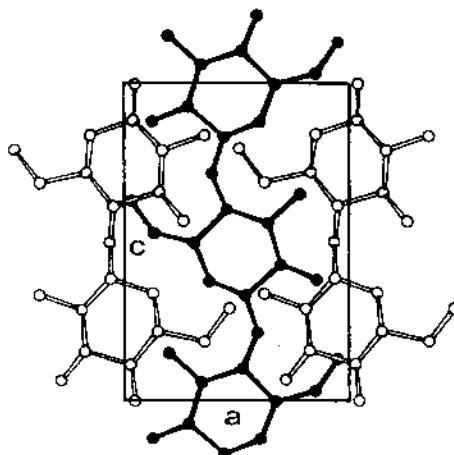
Xenluloza hoàn nguyên, tức xenluloza II, có mạng tinh thể khác với xenluloza I (hình 3.4 và hình 3.5).



Hình 3.4. Hệ thống liên kết hydro trong xenluloza I.

Mỗi đơn vị mắt xích D-glucoza có 2 liên kết hydro nội phân tử và một liên kết hydro giữa các phân tử.

Cũng như đối với xenluloza I, xenluloza hoàn nguyên vẫn có cấu trúc lớp trong mạng tinh thể. Các mạch đại phân tử vẫn nằm song song nhau.



Hình 3.5. Hình chiếu đứng (nhìn vào mặt ac) của tinh thể cơ bản của xenluloza II. Mạch trung tâm nằm xen kẽ và ngược chiều với các mạch bên.

Nhưng khác với xenluloza I, ở xenluloza II, các đoạn mạch xenluloza ở cùng phía của mạng tinh thể không cùng nằm trên một mặt phẳng mà nghiêng một góc như nhau so với mặt phẳng của mạng tinh thể.

Mạch trung tâm vẫn song song với các mạch bên, nhưng nằm ngược chiều so với các mạch bên.

Mạch trung tâm này cũng nghiêng một góc tương tự so với mặt ac của tinh thể.

Ở xenluloza II vẫn tồn tại liên kết hydro nội phân tử trong từng đoạn mạch xenluloza.

Giống như ở xenluloza I, ở xenluloza hoàn nguyên, các đoạn mạch trong mặt ac vẫn có liên kết hydro.

Ngoài ra, xenluloza II còn có liên kết hydro giữa mạch trung tâm với các mạch trong hai mặt bên của mạng tinh thể.

Đó là liên kết giữa O của hydroxyl ở C₂ của đoạn mạch này với H của hydroxyl ở C₂ của đoạn mạch khác và liên kết hydro giữa H của hydroxyl ở C₃ của đoạn mạch này với O của hydroxyl ở C₆ của đoạn mạch khác.

Xenluloza hoàn nguyên là xenluloza thu được nhờ đông tụ dung dịch xenluloza, như dung dịch xanthogenat, dung dịch phức đồng amonic của xenluloza.

Như vậy, sau quá trình đông tụ từ dung dịch, một trạng thái tinh thể mới đã được thiết lập, đó là xenluloza II.

Xenluloza II cũng hình thành sau khi cho xenluloza I trương trong kiềm mạnh rồi rửa sạch bằng nước. Do quá trình trương nở, trạng thái tinh thể cũ bị biến đổi, hình thành trạng thái tinh thể mới.

Sự khác nhau rõ rệt giữa xenluloza I và xenluloza II có thể thấy được trên biểu đồ nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ electron và phương pháp phổ hồng ngoại.

Nhờ có thêm liên kết hydro nên xenluloza II bền về nhiệt động hơn so với xenluloza I. Do đó, xenluloza II không chuyển trở lại thành xenluloza I.

Xenluloza III và xenluloza IV tạo thành từ xenluloza I và xenluloza II dưới tác động của hoá chất và nhiệt.

Thông số mạng tinh thể III thay đổi, tùy thuộc vào hoá chất tác động lên xenluloza.

Bảng 3.1 cung cấp một số thông tin về mạng tinh thể xenluloza, trong đó có thể có những giá trị khác với thông số ban đầu do Meyer - Mark - Misch đưa ra.

Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể xenluloza

Loại xenluloza	Nguồn gốc	Kích thước, nm			Góc lệch β , độ
		a	b	c	
xenluloza I	Bông	0,821	0,790	1,030	83,3
xenluloza II	Bông hoàn nguyên	0,802	0,903	1,036	62,8
	Sợi viscoza	0,801	0,904	1,036	62,9
xenluloza III	-	0,774	0,990	1,030	58,0
xenluloza IV	-	0,812	0,799	1,030	90,0

Ghi chú : Các thông số của xenluloza III thay đổi tuỳ theo loại tác nhân.

Một số tác giả cho rằng, liên kết hydro nội phân tử làm cho mạch xenluloza bị vặn xoắn, nên kích thước cộm chí cũng bị thay đổi. Tuy nhiên về các thông số mạng tinh thể cũng còn nhiều ý kiến khác nhau, chưa đi đến kết luận cuối cùng.

Xenluloza tập hợp thành tinh thể cơ bản theo trật tự nhất định, như đã thể hiện bằng các thông số mạng tinh thể đã trình bày ở trên. Vấn đề đặt ra là các tinh thể này tổ hợp lại với nhau với quy mô ra sao?

Nhiều công trình nghiên cứu về cấu tạo tinh thể xenluloza đưa ra những số liệu không hoàn toàn giống nhau.

Nhìn chung, trong xenluloza tự nhiên, cấu trúc cơ bản của xenluloza có chiều dài khoảng $100 \div 250$ nm, với tiết diện ngang hình chữ nhật có cạnh khoảng 3 nm và $7 \div 10$ nm (hình 3.6).

Với kích thước của đại phân tử xenluloza khoảng 5000 nm, các mạch xenluloza có thể trải qua nhiều vùng tinh thể và vô định hình hoặc tồn tại ở dạng gấp nếp trong phạm vi một tinh thể (hình 3.6).

Các tinh thể cùng với các vùng vô định hình tập hợp thành tổ chức lớn hơn gọi là vi xơ (microfibril).

Theo một số tác giả, vi xơ có kích thước thay đổi tuỳ thuộc vào loài thực vật. Chiều ngang của vi xơ khoảng $10 \div 20$ nm (cũng có ý kiến cho rằng kích thước vi xơ còn lớn hơn).

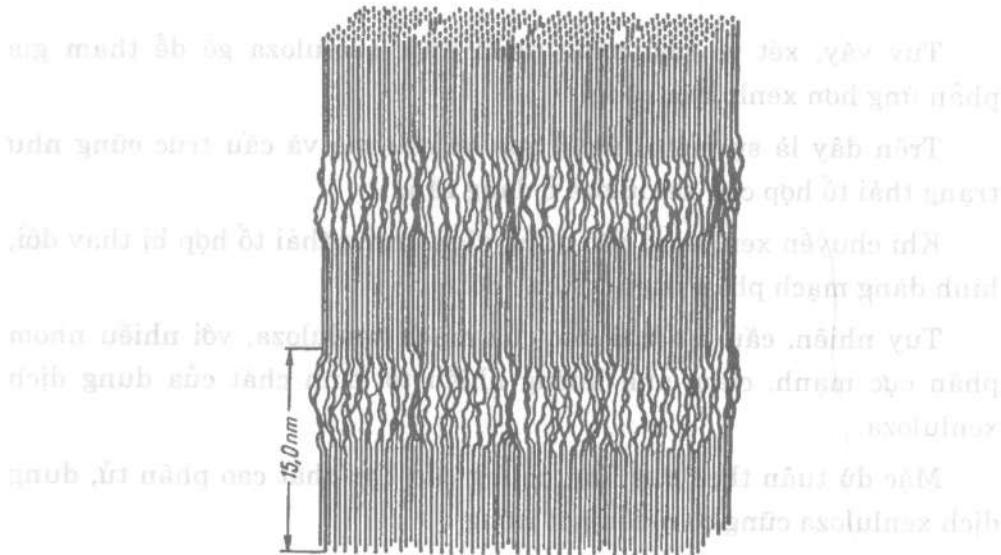
Các vi xơ lại tập hợp thành tổ chức lớn hơn gọi là xơ (fibril).

Các bó mạch có dạng sợi này, theo một số tác giả, có kích thước ngang khoảng $100 \div 300$ nm. Các bó mạch này thậm chí có thể quan sát được qua kính hiển vi thông thường, khi xenluloza bị trương.

Các bó mạch dạng sợi này tập hợp lại thành lớp.

Lớp là dạng tổ hợp có thể bị bong ra từ tế bào, dưới tác dụng cơ học.

Như vậy, xenluloza không tập hợp hoàn toàn thành các tinh thể, mà một phần ở trạng thái vô định hình, trong đó tương tác giữa các phân tử không đáng kể.



Hình 3.6. Cấu trúc dạng sợi của xenluloza gỗ.

Giữa vùng tinh thể, định hướng và vùng vô định hình, không định hướng, cũng không có ranh giới thật rõ rệt, thường trải qua một vùng chuyển tiếp.

Nhiều công trình đã xác định tỷ lệ giữa các vùng tinh thể và vùng vô định hình. Nhưng kết quả thường khác nhau, không những phụ thuộc vào nguồn gốc lấy mẫu mà còn phụ thuộc vào phương pháp nghiên cứu.

Đối với các loại nguyên liệu xenluloza khác nhau, mức độ kết tinh của xenluloza có thể xếp theo trật tự sau:

bông > xenluloza gỗ > xenluloza sau kiểm hoá > xenluloza hoàn nguyên

Do độ kết tinh của xenluloza bông cao hơn, nên một số tính chất cơ lý của vật liệu bông cao hơn vật liệu xenluloza gỗ.

Tuy vậy, xét về khả năng phản ứng, xenluloza gỗ dễ tham gia phản ứng hơn xenluloza bông.

Trên đây là sự mô tả ngắn gọn về cấu tạo và cấu trúc cũng như trạng thái tổ hợp của xenluloza ở dạng rắn.

Khi chuyển xenluloza vào dung dịch, trạng thái tổ hợp bị thay đổi, hình dáng mạch phân tử cũng thay đổi.

Tuy nhiên, cấu tạo hóa học của mạch xenluloza, với nhiều nhóm phân cực mạnh, cũng ảnh hưởng nhiều tới tính chất của dung dịch xenluloza.

Mặc dù tuân theo quy luật chung của hợp chất cao phân tử, dung dịch xenluloza cũng có nhiều nét riêng.

3.2. DUNG DỊCH XENLULOZA

3.2.1. Giới thiệu chung về khả năng hòa tan của polyme

Quá trình hòa tan polyme thường diễn ra chậm và theo hai giai đoạn.

Lúc đầu, dung môi xâm nhập từ từ vào khói polyme, làm mňa polyme trương lên thành dạng gel.

Sau đó, khói gel phân rã dần và hòa tan thành dung dịch. Chỉ trong giai đoạn này, quá trình hòa tan mới được tăng tốc nhờ khuấy trộn.

Nếu khói polyme có liên kết ngang (liên kết hoá trị), thì chỉ xảy ra quá trình trương, không dẫn tới hòa tan.

* Nhận xét sơ bộ về khả năng hòa tan:

Vấn đề hòa tan đối với hệ polyme phức tạp hơn so với hệ phân tử thấp, do kích thước phân tử polyme lớn, độ nhớt dung dịch cao và nhiều loại polyme tồn tại dưới dạng tinh thể.

Tuy vậy, nhiều nhận xét đối với quá trình hòa tan các hợp chất phân tử thấp cũng áp dụng được cho hợp chất cao phân tử.

Một số nhận xét chung được rút ra từ thực nghiệm:

– Quá trình hòa tan thuận lợi khi có sự tương thích về hoá học và cấu trúc giữa polyme và dung môi.

Quá trình hòa tan diễn ra khi lực tương tác giữa các phân tử chất tan và dung môi lớn hơn lực tương tác giữa dung môi với nhau và lớn hơn tương tác giữa các phân tử chất tan.

Ái lực giữa chất tan và dung môi lớn, khi chúng có sự tương ứng về độ phân cực.

– Khả năng hòa tan giảm khi khối lượng phân tử của chất tan tăng.

Dựa vào tính chất này, ta có thể phân đoạn hợp chất cao phân tử thành các phần có khối lượng phân tử khác nhau.

– Khả năng hòa tan của polyme giảm khi nhiệt độ nóng chảy của chúng tăng.

Nhiều loại polyme có mức độ kết tinh cao, rất khó hòa tan ở nhiệt độ thường; quá trình hòa tan có thể phải thực hiện ở nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy.

Trong một số trường hợp, để hòa tan polyme, phải dùng hệ dung môi đặc biệt.

Xenluloza không nóng chảy, nhưng một số dẫn xuất xenluloza có thể nóng chảy và cũng bị chi phối bởi quy tắc này.

* Các thông số của quá trình hòa tan:

Về phương diện nhiệt động học, quá trình hòa tan chỉ diễn ra khi năng lượng tự do ΔG của quá trình là âm.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Đối với polyme, entropy của quá trình trộn lẫn là dương. Do đó, dấu ΔG phụ thuộc vào dấu và độ lớn của nhiệt hòa tan ΔH .

Nếu giữa polyme và dung môi có tương tác mạnh, ΔH âm (toả nhiệt), quá trình hòa tan sẽ diễn ra.

Hiện tượng như thế thường nhận thấy ở các hệ có liên kết hydro

hoặc liên kết phức giữa polyme và dung môi.

Nếu dung môi tương tác yếu với polyme, chỉ xuất hiện lực phân tán, quá trình hòa tan có dẫn tới hòa tan hay không là tuỳ thuộc vào độ lớn của ΔH . Đối với quá trình thu nhiệt, ΔH có thể được đánh giá theo phương trình

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

trong đó:

v_1 là phần thể tích của dung môi và v_2 là của polyme;

δ_1^2 là năng lượng hoá hơi theo đơn vị thể tích;

δ_2^2 là mật độ năng lượng kết dính của polyme (cal/cm^3) $^{1/2}$.

Khi ái lực của dung môi với chất tan kém, quá trình hòa tan sẽ không xảy ra nếu $\delta_1 - \delta_2$ lớn.

Về phương diện động học, tốc độ quá trình hòa tan phụ thuộc vào tốc độ xâm nhập hoặc khuếch tán vào nhau của polyme và dung môi.

Thông thường dung môi có cấu tạo nhỏ gọn là những dung môi tốt về động học.

Tuy vậy, dung môi tốt về động học không đồng nghĩa với dung môi tốt về nhiệt động học.

Hỗn hợp của một chất lỏng tốt về động học, phối hợp với một chất lỏng khác tốt về nhiệt động học, thường tạo thành hệ dung môi mạnh, hòa tan nhanh polyme.

3.2.2. Quá trình trương và hòa tan xenluloza

3.2.2.1. Hoá lý quá trình trương và hòa tan xenluloza

Xenluloza, một loại polyme vừa phân cực mạnh vừa kết tinh cao, chỉ hòa tan trong một số ít dung môi.

Cũng như đối với các polyme khác, về phương diện nhiệt động học, quá trình hòa tan xenluloza chỉ xảy ra khi ΔG trộn lân âm.

Do tương tác hydro mạnh, kết tinh cao, giá trị ΔH dương và lớn, tức là cần nhiều năng lượng (nhiệt) đưa vào hệ để khắc phục trở ngại đó.

ΔS dương nhưng độ lớn lại nhỏ.

Mạch xenluloza vốn cứng nhắc. Trong dung dịch, mạch xenluloza cũng co cụm lại nhưng mức độ bất đổi vẫn cao, vẫn cứng nhắc, không uyển chuyển như nhiều loại polyme khác, nên entropy ít thay đổi, nghĩa là ΔS nhỏ.

Như vậy, về phương diện nhiệt động, xenluloza khó bị hoà tan.

Tuy nhiên, cũng có một số hệ dung môi đặc biệt, hay đúng hơn là một số hệ chất lỏng, có thể làm trương mạnh xenluloza và dẫn tới hoà tan.

Sự trương của xenluloza có thể là trương giữa các tinh thể và trương trong tinh thể.

Sự trương giữa các tinh thể xảy ra khi chất gây trương lọt vào khoảng trống giữa các tinh thể hoặc lọt vào vùng vô định hình của cấu trúc xenluloza, ở đó các phân tử liên kết với nhau lỏng lẻo.

Sự trương của xenluloza trong nước là ví dụ về trương giữa các tinh thể.

Khi xơ xenluloza khô tuyệt đối (khô kiệt) đặt vào môi trường không khí có độ ẩm 60%, 20°C, xenluloza hấp thụ 8 ÷ 14% ẩm và tiết diện của xơ tăng lên.

Nếu đặt xơ xenluloza vào nước lỏng, đường kính xơ sẽ tăng thêm khoảng 25% nữa. Chiều dài của xơ ít thay đổi, xơ chủ yếu trương theo chiều ngang.

Ở quá trình này, tương tác giữa nước và xenluloza không đủ mạnh, nên nước không xâm nhập vào vùng tinh thể của xenluloza.

Quá trình trương nở chỉ dừng lại ở đó. Kết quả là biểu đồ nhiễu xạ tia X không có gì thay đổi so với ban đầu, không hề xuất hiện trạng thái tinh thể mới.

Ở mỗi độ ẩm tương đối, mức độ trương của xenluloza phụ thuộc vào cân bằng hấp phụ - nhả hấp phụ.

Đối với bột xenluloza gỗ, khả năng hút ẩm hay nhả ẩm còn phụ thuộc vào thành phần hóa học của mẫu xenluloza, như phụ thuộc vào hàm lượng lignin và hemixenluloza còn lại trong xơ xenluloza công nghiệp.

Mức độ trương phụ thuộc nhiều vào loại vật liệu xenluloza và dẫn xuất. Bảng 3.2 giúp ta hình dung về khả năng trương của xenluloza.

Bảng 3.2. Mức độ trương trong nước của vật liệu xenluloza và dẫn xuất

Loại vật liệu	Độ trương, %
Bông	18
Sợi viscoza vô tận	74
Sợi phương pháp đồng - NH ₃	86
Xenluloza triaxetat	10
Xenluloza tripropionat	2,5
Xenluloza tributyrat	1,8
Xenluloza trivalerat	1,6
Xenluloza tristearat	1,0

Sự trương trong tinh thể xảy ra khi chất gây trương có ái lực mạnh hơn tương tác giữa các phân tử xenluloza.

Lúc đó trạng thái tinh thể ban đầu bị biến đổi. Sự thay đổi này thể hiện qua biểu đồ nhiễu xạ tia X. Sự trương trong tinh thể có hai khả năng. Quá trình trương có thể là hữu hạn hoặc vô hạn.

Khi tác nhân gây trương tạo hợp chất phân tử theo phương trình tỷ lệ với xenluloza, nhưng các liên kết giữa xenluloza không bị phá vỡ hoàn toàn, quá trình trương nở chỉ đạt tới cân bằng, không dẫn tới hoà tan.

Một trạng thái kết tinh mới được thiết lập, có biểu đồ nhiễu xạ X khác trước. Quá trình trương trong tinh thể không dẫn tới hoà tan

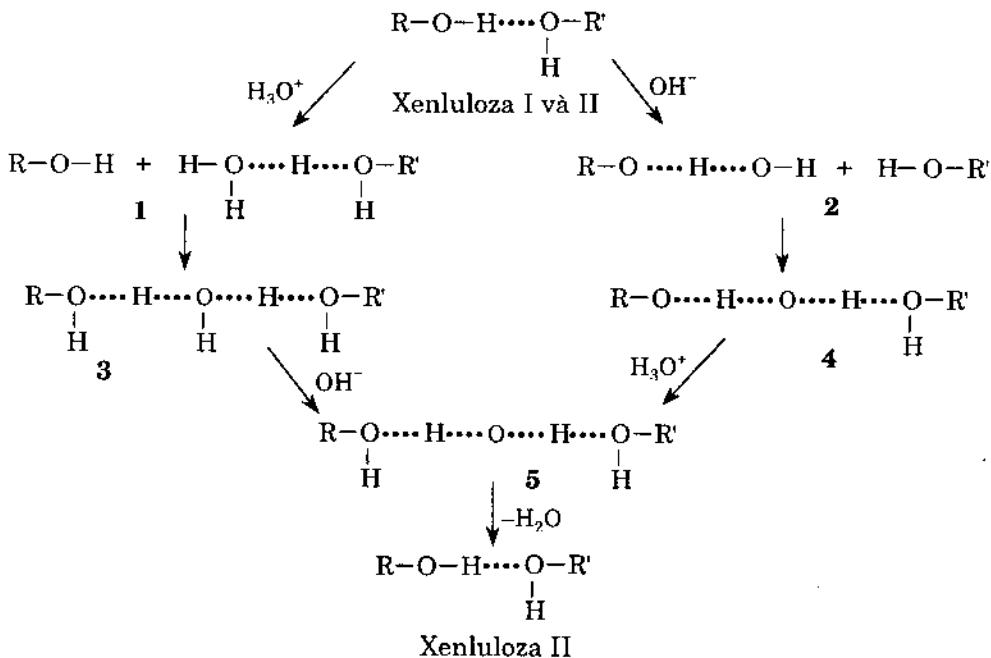
được gọi là trương hữu hạn.

Hiện tượng trương hữu hạn thường gặp trong thực tế kỹ thuật là quá trình gia công xenluloza với dung dịch natri hydroxit đậm đặc.

Trong dung dịch NaOH 16 ÷ 18%, xenluloza bị trương mạnh. Qua phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, ta thấy cấu tạo tinh thể đã bị thay đổi so với xenluloza I ban đầu.

Điều đó chứng tỏ tác nhân gây trương đã lọt vào vùng tinh thể, phá huỷ một phần liên kết hydro giữa các phân tử xenluloza và thiết lập trạng thái tinh thể mới.

Tuy vậy, đây chỉ là trương hữu hạn (sơ đồ 3.4).



Sơ đồ 3.4. Quá trình trương của xenluloza trong môi trường axit và kiềm:

1 và 2: mức độ trương thấp; 3 và 4: mức độ trương cao hơn do tạo hợp chất phân tử ở quy mô rộng giữa xenluloza với tác nhân axit và kiềm; 5: hợp chất phân tử giữa nước và xenluloza.

Dung dịch natri hydroxit 16 ÷ 18% chỉ hòa tan được phần xenluloza mạch ngắn, sản phẩm phân huỷ của các quá trình gia công hoá chất như nấu và tẩy trắng.

Đối với xenluloza tự nhiên hoặc α -xenluloza, dung dịch natri hydroxit như trên không thể hòa tan được.

Xét về phương diện hoá học, dưới tác dụng của dung dịch kiềm, giữa xenluloza và NaOH hình thành hợp chất phân tử có thành phần $(C_6H_{10}O_5)_x \cdot (NaOH)_y \cdot (H_2O)_z$. Độ lớn của x, y, z là vấn đề đang được tranh luận.

Tác dụng gây trương của dung dịch NaOH đối với xenluloza có ý nghĩa rất lớn trong thực tiễn, ví dụ, quá trình tạo alcalixenluloza trong sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan.

Quá trình gia công xenluloza bằng dung dịch NaOH được gọi là mercer hoá - mercerization - mang tên người đề xuất là John Mercer (1844).

Chất gây trương có thể tích lớn và có khả năng tạo phức mạnh với xenluloza, có thể phá vỡ các liên kết hydro giữa các mạch phân tử xenluloza, làm chúng tách khỏi nhau và dẫn tới hòa tan.

Quá trình trương dẫn tới hòa tan gọi là trương vô hạn.

Chất gây trương lúc này chính là dung môi của xenluloza.

Như vậy, tuỳ thuộc vào bản chất của chất gây trương, quá trình trương trong tinh thể có thể là hữu hạn hoặc vô hạn.

Chất gây trương rồi dẫn đến hòa tan xenluloza có thể là các dung dịch có tính bazơ, như dung dịch phức đồng - amoniacy $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, cuprietylendiamin, cadimietylendiamin, bazơ amin bậc bốn $[(C_2H_5)_4N]OH$ hoặc dibenzyl dimetyl amoni hydroxit.

Một số axit cũng có thể hòa tan xenluloza. Đó là dung dịch axit H_2SO_4 72%, dung dịch axit H_3PO_4 85%...

Dung dịch đậm đặc của một số muối vô cơ cũng có thể hòa tan được xenluloza, như một số muối kẽm, bary...

Cho đến nay, dung môi quan trọng nhất của xenluloza là dung dịch phức kim loại, như đã kể ra ở trên. Đó là cuprietylendiamin (CED), cadimietylendiamin, cupramoni hydroxit (phức đồng - amoniac)...

Các hệ dung môi này thường được sử dụng để nghiên cứu tính chất của dung dịch xenluloza, chẳng hạn, để đo độ nhớt dung dịch loãng của xenluloza.

Tuy nhiên, trong môi trường kiềm, xenluloza có thể bị oxy hoá dứt mạch khi có mặt oxy.

Các dung dịch phức này cũng được sử dụng trong sản xuất sợi nhân tạo.

Đa số các hệ dung môi trên đây đều ít nhiều có tác dụng phá huỷ xenluloza, nhất là khi nhiệt độ cao và có vết oxy.

Do đó, việc tìm kiếm thêm các hệ dung môi có tác dụng hoà tan, nhưng ít làm phương hại đến xenluloza hoặc ít phương hại đến thiết bị công nghệ, vẫn còn được tiếp tục.

Các nhà nghiên cứu đang tìm kiếm các hệ chất lỏng dựa trên một số dung môi phân cực mạnh như dimethylsulfoxit hoặc dimethyl-formamit.

Đây là những dung môi phân cực mạnh, có thông số DN cao (đặc trưng cho khả năng tạo phức). Các dung môi này có thể hoà tan tốt polyacrylonitril, một loại polyme phân cực mạnh.

Các nhà khoa học đã đạt được một số kết quả bước đầu.

Hỗn hợp dimethylsulfoxit và paraformaldehyt có thể hoà tan được một phần xenluloza.

Hiệu quả hoà tan của hệ dung môi trên đây được tăng lên, khi tiến hành ete hoá trước xenluloza để đưa một lượng nhỏ nhóm hydroxyethyl vào xenluloza.

Một số hệ dung môi khác cũng được thử nghiệm, như hỗn hợp DMA/LiCl, DMF/LiCl, DMSO/LiCl ...

3.2.2.2. Áp dụng quá trình hòa tan trong sản xuất sợi và màng

Dung dịch xenluloza trong hệ dung môi gồm amoniac và hydroxit kim loại từ lâu đã được sử dụng để sản xuất sợi nhân tạo.

Kim loại có thể dùng là đồng, nikén, coban, cadimi..., trong đó thường dùng hơn cả là đồng.

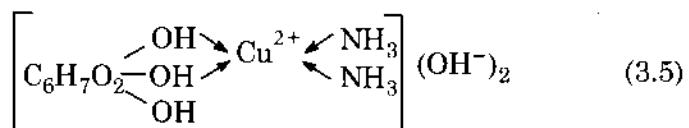
Trong dung dịch nước của amoniac, đồng hydroxit tạo phức cupriamin theo sơ đồ sau:



Khi cho xơ xenluloza vào dung dịch phức đồng - NH_3 , quá trình hòa tan xenluloza xảy ra.

Xenluloza hòa tan được là nhờ tạo phức mới, trong đó xenluloza đóng vai trò phối tử cùng với amoniac.

Phức có thành phần và cấu tạo như sau (biểu diễn cho một đơn vị mắt xích xenluloza):



Phức cupriamin trao đổi hai phối tử với hai nhóm hydroxyl của đơn vị mắt xích xenluloza, tạo thành phức mới có xenluloza làm phối tử. Nhờ quá trình tạo phức này, xenluloza dần dần hòa tan vào dung dịch.

Một số tác giả đã chứng minh rằng, các nhóm hydroxyl ở C₂ và C₃ trong đơn vị mắt xích đã tham gia vào quá trình tạo phức này.

Để sản xuất sợi nhân tạo, các nhà công nghệ dùng dung dịch chứa 4 ÷ 11% xenluloza, 4 ÷ 6% Cu và 6 ÷ 10% NH₃.

Khi cho các tia dung dịch qua bể đong tụ chứa H₂SO₄ loãng, phức của xenluloza với đồng và amoniac bị phân huỷ do mất phối tử amoniac và mất ion trung tâm, tạo thành amoni sulfat, đồng sulfat và giải phóng xenluloza ở dạng tự do.

Đây là xenluloza hoàn nguyên, về cấu trúc tinh thể là xenluloza II.

Gần đây, các nhà sản xuất thường dùng dung dịch phức của cadimi với etylendiamin để hòa tan xenluloza. Khi dùng hệ phức này, chất lượng sợi được nâng cao.

Hiện nay, dung dịch xenluloza trong phức đồng - amoniac lại tìm được ứng dụng mới.

Một trong những ứng dụng mới đó là sợi rỗng dùng cho thận nhân tạo.

Loại sợi rỗng dùng làm màng phân ly này đang được sản xuất ở nhiều nước trên thế giới.

Nguyên liệu đầu thường dùng là bông vụn hoặc xenluloza gỗ.

Độ trùng hợp của xenluloza được điều chỉnh đến giá trị DP = 1000 ÷ 1200 (vụn bông) và 800 ÷ 1100 (xenluloza gỗ).

Do không có giai đoạn xử lý bằng kiểm như trong quá trình sản xuất viscoza nên nguyên liệu cần có hàm lượng α -xenluloza > 96%.

3.3. KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ VÀ ĐỘ ĐA PHÂN TÁN CỦA XENLULOZA

3.3.1. Khối lượng phân tử

3.3.1.1. Giới thiệu chung về phương pháp xác định khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử là một trong những thông số quan trọng, quyết định tính chất vật liệu cao phân tử, trong đó có xenluloza và dãy xuất.

Hơn nữa, trong nguyên liệu thực vật còn có bốn hợp chất cao phân tử khác.

Do đó, nghiên cứu một số vấn đề cơ bản về chủ đề này là rất cần thiết.

Khối lượng phân tử của polyme có thể được xác định theo các phương pháp hóa học hoặc phương pháp vật lý.

Phương pháp hóa học chỉ được áp dụng khi polyme chứa một lượng

xác định các nhóm chức ở đầu hoặc cuối mạch và không có ngoại lệ.

Đối với polyme mạch thẳng, khi đã xác định được toàn bộ nhóm chức đầu hoặc cuối mạch, ta có thể biết tổng số phân tử polyme, từ đó tính được khối lượng phân tử trung bình của polyme.

Song, khi áp dụng phương pháp hoá học, ta cần chú ý tới các yếu tố gây nhiễu, làm sai lệch kết quả, như thành phần hoá học hoặc số lượng nhóm chức không giống như suy luận lý tuyết.

Xenluloza và dẫn xuất có nhóm cacbonyl cuối mạch, ta có thể dựa vào đó để xác định khối lượng phân tử.

Tuy vậy, nhóm cacbonyl cũng có thể xuất hiện thêm ở các vị trí khác trong mạch phân tử, do tác động oxy hoá trước đó.

Vì vậy, trong nhiều trường hợp, ta cần áp dụng nhiều phương pháp để so sánh, bảo đảm thu được kết quả tin cậy.

Hiện nay, nhiều phương pháp vật lý được áp dụng để xác định khối lượng phân tử cũng như phân bố khối lượng phân tử.

Trong số các phương pháp vật lý, đáng lưu ý nhất là các phương pháp áp suất thẩm thấu, tán xạ ánh sáng, siêu ly tâm, đo độ nhớt và sắc ký qua gel.

Các phương pháp vật lý đòi hỏi từng phân tử riêng lẻ đóng góp vào kết quả phân tích, nghĩa là có tính chất cộng tính; tác động của nhóm phân tử cần được loại trừ.

Để đạt yêu cầu đó, phép đo cần được thực hiện ở nồng độ polyme dưới 1%. Trong một số trường hợp, nồng độ có thể là phần nghìn.

Thậm chí với nồng độ thấp như thế, kết quả đo vẫn phải ngoại suy về nồng độ 0.

Hơn nữa, mức độ chính xác của phép đo còn phụ thuộc vào độ đa phân tán của mẫu polyme.

Nếu mẫu polyme không được phân đoạn tỉ mỉ để có độ khác biệt ít về khối lượng phân tử trong một phân đoạn, kết quả đo theo các phương pháp khác nhau sẽ có sự khác biệt đáng kể.

Về cách biểu diễn độ trùng hợp, ta có thể dùng cả khái niệm DP và P. Để chỉ rõ trung bình số, trung bình khối, trung bình theo độ nhớt, trung bình theo siêu ly tâm, ta dùng khái niệm \overline{P}_n , \overline{P}_w , \overline{P}_v , \overline{P} . Khi không cần chỉ rõ phương pháp xác định, ta dùng khái niệm DP để dễ nhận ra hơn so với P.

3.3.1.2. Khối lượng phân tử trung bình số

Polyme thiên nhiên hay tổng hợp ít nhiều đều có tính chất đa phân tán, tức là các phân tử có độ dài mạch khác nhau, tương ứng, có khối lượng phân tử khác nhau.

Về phương diện lý thuyết, một hợp chất polyme có thể phân đoạn thành các phần có khối lượng hoàn toàn giống nhau là không thể thực hiện được.

Song, đối với mỗi loại polyme, ta có thể dùng các biện pháp thích hợp để phân chia thành các phần, trong đó khối lượng phân tử gần giống nhau.

Dù trong từng phân đoạn hay xét toàn bộ mẫu cao phân tử, khối lượng phân tử xác định được đều là giá trị trung bình \overline{M} .

Khối lượng của một mẫu polyme nào đó là tổng khối lượng của các phân đoạn W, còn khối lượng của từng phân đoạn là tích số của số mol m và khối lượng phân tử M của từng phân đoạn đã cho.

Do đó, ta có biểu thức 3.1a.

$$\overline{M} = \frac{w_1 + w_2 + w_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots} = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + m_3 M_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} \quad (3.1a)$$

Số mol m trong biểu thức 3.1a có thể biểu diễn qua số phân tử (tức là số lượng mạch) n và số lượng phân tử trong một mol N. Biểu thức có dạng như ở 3.1b.

$$\overline{M} = \frac{\frac{n_1}{N} \cdot M_1 + \frac{n_2}{N} \cdot M_2 + \frac{n_3}{N} \cdot M_3 + \dots}{\frac{n_1}{N} + \frac{n_2}{N} + \frac{n_3}{N} + \dots} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} =$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (3.1b)$$

Biểu thức 3.1b cho thấy, khối lượng phân tử trung bình của mẫu polyme liên quan tới toàn bộ số lượng phân tử có trong mẫu.

Để xác định được khối lượng phân tử trung bình theo biểu thức trên, cần có một phương pháp xác định, trong đó đại lượng do phụ thuộc vào số lượng phân tử chất tan.

Phương pháp xác định nhóm chức cuối mạch và phương pháp áp suất thẩm thấu có thể đáp ứng được yêu cầu trên.

Vì phương pháp xác định khối lượng trung bình của polyme dựa trên số lượng phân tử nên có khái niệm trung bình số:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (3.2)$$

Từ khối lượng phân tử trung bình, ta có thể tính được độ trùng hợp trung bình số \overline{P}_n .

Phương pháp áp suất thẩm thấu dựa trên phép đo áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng của hợp chất cao phân tử.

Màng bán thẩm có thể là màng xenlophan hoặc màng xenluloza nitrat đã denitrat hoá.

Xenluloza thường được chuyển thành xenluloza nitrat, rồi xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch xenluloza trinitrat trong axeton, etyl hoặc butylaxetat, xyclohexanon...

Xenluloza cũng có thể chuyển thành xenluloza triaxetate, sau đó xác định áp suất thẩm thấu dung dịch của dẫn xuất này trong tetracloetan. Phép đo được thực hiện ở các nồng độ khác nhau.

Gọi:

C là nồng độ polyme (kg/m^3);

χ là thông số đặc trưng cho tương tác giữa polyme và dung môi;

ρ là mật độ polyme;

v_1 là thể tích mol của dung môi;

R là hằng số khí;

T là nhiệt độ tuyệt đối.

Theo tính toán nhiệt động cân bằng pha đối với dung dịch polyme loãng, áp suất thẩm thấu π được biểu diễn theo phương trình sau:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT(\frac{1}{2} - \chi_1)C}{\rho^2 v_1} + \frac{RTC^2}{3\rho^3 v_1} + \dots \quad (3.3)$$

hoặc

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M_n} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right] \quad (3.4)$$

Trong đó, A_2, A_3 để cập tới bản chất hệ dung dịch và tương tác giữa dung môi và polyme.

Bỏ qua số hạng bậc cao trong ngoặc vuông, phương trình (3.4) có dạng $y = ax + b$. Khi nồng độ polyme $C \rightarrow 0$, phương trình chuyển về dạng:

$$\left(\frac{\pi}{C} \right)_{C=0} = \frac{RT}{M_n} \quad (3.5)$$

Đo áp suất thẩm thấu ở một số nồng độ rồi lập đồ thị $\frac{\pi}{C} - C$ hoặc $\frac{\pi}{RTC} - C$ ở nhiệt độ xác định; ngoại suy về $C = 0$, ta thu được giá trị M_n .

Hiện nay dụng cụ đo áp suất thẩm thấu được hoàn thiện hơn, có thể giảm thời gian đo từ vài giờ xuống còn vài phút. Điều này có thể thực hiện bằng cách giảm thể tích tế bào đo và tăng diện tích bề mặt màng.

Ngoài ra, áp lực bổ trợ được đặt thêm vào hệ để giúp nhanh chóng đạt cân bằng.

Phương pháp này thích hợp để xác định khối lượng phân tử trong khoảng $10^3 \div 10^6$.

Nếu khối lượng phân tử thấp, polyme có thể chui qua màng bán thẩm. Khi khối lượng phân tử quá lớn, độ nhạy và độ chính xác giảm.

Đối với xenluloza và dẫn xuất, nhiều công trình đã xác định khối lượng phân tử theo trung bình số, các giá trị \bar{P}_n thay đổi, tùy thuộc nguồn gốc xenluloza (bảng 3.3).

\bar{P}_n thấp hơn các giá trị xác định bằng phương pháp đo độ nhớt hoặc siêu ly tâm.

Bảng 3.3. Độ trùng hợp của xenluloza từ các nguồn khác nhau
(K. Balser: "Derivate der Cellulose").

Loại xenluloza	\bar{P}_n
Bông thô	$7.000 \div 15.000$
Bông vụn	6.500
Bông sau khi làm sạch	$1.000 \div 1.500$
Xơ lanh	8.000
Xơ gai	6.500
Xenluloza gỗ	$5.000 \div 10.000$
α -xenluloza (gỗ)	$800 \div 1.100$
Xenluloza vi khuẩn	2.700

Ghi chú: trên đây là các con số đưa ra để tham khảo. Các tài liệu khác nhau cung cấp các thông tin rất khác nhau, có lẽ phụ thuộc vào nguồn gốc mẫu và phương pháp nghiên cứu.

3.3.1.3. Khối lượng phân tử trung bình khối

Khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng có thể xác định nhờ phương pháp tán xạ ánh sáng.

Sự tán xạ ánh sáng gây nên bởi các hạt keo lơ lửng trong môi trường lỏng (tán xạ Tyndall) đã được biết tới từ lâu.

Cường độ ánh sáng tán xạ phụ thuộc vào khả năng làm phân cực của các hạt chất tan so với khả năng làm phân cực của môi trường phân tán.

Cường độ ánh sáng tán xạ còn phụ thuộc vào kích thước hạt và nồng độ của chúng.

Nếu nồng độ chất tan đủ loãng, cường độ ánh sáng tán xạ sẽ bằng tổng cường độ gây nên bởi các hạt riêng lẻ (phân tử này không ảnh hưởng tới phân tử khác).

Cường độ tán xạ theo hướng đã cho gây nên bởi một hạt sẽ tỷ lệ với bình phương kích thước hạt và không phụ thuộc vào hình dáng của hạt nếu là bất đẳng hướng (nghĩa là, khả năng làm phân cực ánh sáng giống nhau theo tất cả các hướng) và độ lớn của hạt là rất nhỏ so với độ dài sóng ánh sáng.

Cường độ chung của ánh sáng tán xạ bởi một dung dịch (tính theo khối lượng) sẽ càng lớn khi kích thước các hạt riêng lẻ càng lớn.

Do đó, kích thước hạt có thể rút ra được từ cường độ ánh sáng bị tán xạ bởi một dung dịch loãng hoặc hệ phân tán lơ lửng, nếu biết được chỉ số khúc xạ (hoặc khả năng làm phân cực) của các hạt và của môi trường phân tán.

Các phân tử polyme cuộn rối ngẫu nhiên trong dung dịch loãng đáp ứng được điều kiện bất đẳng hướng, nhưng nếu khối lượng phân tử của chúng quá lớn thì kích thước trung bình của chúng trong dung dịch sẽ không nhỏ hơn nhiều so với độ dài ánh sáng.

Đối với dung dịch polyme lý tưởng, ta có phương trình sau:

$$\frac{I_0}{I_o} = \frac{2\pi^2(1 + \cos^2\theta)n_o^2(dn/dC)^2 C}{N\lambda^4 r^2 / M} \quad (3.6)$$

trong đó:

I_o là cường độ tia tối;

I_0 là cường độ ánh sáng tán xạ ghi nhận ở góc lệch θ so với tia tối;

n_o là chỉ số khúc xạ của dung môi;

n là chỉ số khúc xạ của dung dịch;

M là khối lượng phân tử polyme;

C là nồng độ polyme tính theo khối lượng;

N là số Avogadro;

λ là bước sóng ánh sáng;

r là khoảng cách đo.

Phương trình 3.6 chỉ đúng với dung dịch vô cùng loãng. Đối với dung dịch có nồng độ nào đó xác định, ta có phương trình:

$$\frac{I_\theta}{I_o} = \frac{2\pi^2(1 + \cos^2\theta)n_o^2(dn/dC)^2 C}{N\lambda^4 r^2 \left(\frac{1}{M} + 2A_2 C + 3A_3 C^2 + \dots\right)} \quad (3.7)$$

Phương trình 3.7, sẽ trở lại 3.6 khi $C \rightarrow 0$.

Như đã nói ở trên, để sử dụng phương pháp này, kích thước hạt ít nhất phải nhỏ hơn nhiều so với sóng ánh sáng (nói chung nhỏ hơn $\lambda/20$).

Song nhiều loại polyme có kích thước lớn, gây cản trở cho quá trình đo khi góc θ lớn.

Từ phương trình 3.7, ta thấy, khi $\theta = 0$, phương trình vẫn nghiệm đúng. Do đó, phép đo có thể tiến hành ở một số góc θ khác nhau rồi ngoại suy về $\theta = 0$, hoặc tiến hành phép đo ở giá trị θ đủ nhỏ.

Khi dùng laser làm nguồn sáng, ta có thể đo ở $\theta = 4^\circ$.

Đặt $R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_o(1 + \cos^2\theta)}$ (3.8)

R_θ được gọi là tỷ lệ Rayleigh.

Phương trình 3.7 có dạng sau:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 C + 3A_3 C^2 \quad (3.9)$$

K là hệ số quang, với:

$$K = \frac{2\pi^2 n_o^2 (dn/dC)^2}{N \cdot \lambda^4} \quad (3.10)$$

n_o và dn/dC được xác định bằng khúc xạ kế hoặc khúc xạ vi sai.

Xác định R_θ tại các nồng độ khác nhau và với góc θ hẹp. Thiết lập quan hệ $\frac{KC}{R_\theta} - C$. Ngoại suy về $C = 0$. Từ phương trình 3.9, ta có:

$$\lim_{C \rightarrow 0} R_\theta = MKC \quad (3.11)$$

Nếu phép đo tiến hành ở một số nhiệt độ, A_2 sẽ bằng 0 tại nhiệt độ theta (tại đó không có tương tác giữa dung môi và chất tan).

Đối với hệ polyme đa phân tán, R_θ có thể viết dưới dạng tổng $\sum R_i$ của tất cả các phân đoạn, phương trình 3.11 có dạng sau:

$$R_\theta = K \sum M_i C_i = K \sum M_i \frac{w_i}{v} \quad (3.12)$$

vì $C = \sum \frac{w_i}{v}$

Nên $\frac{R_\theta}{C} = K \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i} = K \overline{M_w}$ (3.13)

Khối lượng phân tử xác định theo phương pháp tán xạ ánh sáng có thể là hàng nghìn hoặc hàng triệu.

Vì sự khác biệt về tán xạ ánh sáng giữa polyme và dung môi rất nhỏ nên cần dùng bộ khuếch đại ánh sáng để làm detector.

Phép đo có thể tiến hành trong môi trường nước, môi trường hữu cơ.

Muỗi và chất đệm cũng có thể sử dụng nếu cần.

Điểm đáng lưu ý là hệ đo phải tinh khiết, tránh bụi, vì bụi cũng tham gia tán xạ ánh sáng.

Phương pháp tán xạ rất hiệu quả khi kết nối với bộ sắc ký qua gel để xác định phân bố khối lượng phân tử.

Trong phương pháp tán xạ ánh sáng, đại lượng đo là cường độ tán xạ ánh sáng, phụ thuộc vào chính khối lượng phân tử chất tan, không phụ thuộc vào số lượng của chúng.

Khi sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng để xác định khối lượng

phân tử trung bình, khối lượng phân tử của từng phân đoạn quyết định độ lớn của đại lượng đó.

Biểu thức định nghĩa khối lượng phân tử trung bình khối được biểu diễn ở phương trình 3.14.

$$\overline{M_w} = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 + \dots}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} \quad (3.14)$$

Thay khối lượng của từng phân đoạn w bởi $\frac{n}{N} \cdot M$, biểu thức $\overline{M_w}$ có dạng được biểu diễn ở phương trình sau:

$$\begin{aligned} \overline{M_w} &= \frac{\frac{n_1}{N} \cdot M_1 \cdot M_1 + \frac{n_2}{N} \cdot M_2 \cdot M_2 + \frac{n_3}{N} \cdot M_3 \cdot M_3 + \dots}{\frac{n_1}{N} \cdot M_1 + \frac{n_2}{N} \cdot M_2 + \frac{n_3}{N} \cdot M_3 + \dots} \\ &= \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + n_3 M_3^2 + \dots}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Từ $\overline{M_w}$ ta có thể tính được độ trùng hợp trung bình khối $\overline{P_w}$.

Về giá trị do, đối với hệ đa phân tán, khối lượng phân tử trung bình khối lớn hơn trung bình số.

Vì trong phương pháp áp suất thẩm thấu, các mạch phân tử có khối lượng lớn cũng chỉ có tác dụng như phân tử bé hơn (do áp suất thẩm thấu tỷ lệ với số va đập - dù phân tử chất tan lớn hay nhỏ), còn trong quá trình tán xạ ánh sáng, phân tử càng lớn, tán xạ càng mạnh.

M_w đặc biệt bị ảnh hưởng bởi các phân tử có khối lượng phân tử lớn, trong khi đó, M_n bị ảnh hưởng nhiều hơn bởi sự có mặt của polyme có khối lượng phân tử thấp trong phân bố khối lượng phân tử.

Có thể lấy ví dụ để minh họa điều này: hai lượng polyme ngang nhau, một lượng chứa các phân tử với $M = 10.000$, còn lượng khác chứa các phân tử với $M = 100.000$.

Nếu trộn lẫn hai lượng này và tính khối lượng phân tử trung bình, thì $\overline{M_w} = 55.000$, trong khi đó $\overline{M_n} = 18.200$.

Nếu lấy 50 phân tử có $M = 10.000$ trộn lẫn với 50 phân tử có $M = 100.000$ (nghĩa là số phân tử ngang nhau) thì $\overline{M_w} = 92.000$ và $\overline{M_n} = 55.000$.

Như vậy có thể coi $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ là số đo của hệ đa phân tán (sẽ thảo luận kỹ hơn ở các mục sau).

Để xác định khối lượng trung bình khối $\overline{M_w}$, xenluloza thường được chuyển thành dẫn xuất, như xenluloza nitrat, xenluloza axetat.

Dung môi dùng để chuẩn bị dung dịch là axeton hoặc một số dung môi khác.

Thông thường, các polyme mạch mềm dẻo, khi ở trong dung dịch, mạch thường cuộn lại thành búi, có kích thước nhỏ.

Nếu mạch polyme cứng nhắc, dù ở trạng thái dung dịch, các phân tử vẫn trải rộng, không co cụm lại như đối với polyme mạch mềm dẻo.

Qua phương pháp tán xạ ánh sáng, ta thấy xenluloza có mạch cứng nhắc, trong khi đó, dẫn xuất nitrat và axetat có mạch mềm dẻo hơn.

Xenluloza cũng có thể trực tiếp chuyển thành dung dịch để xác định theo phương pháp tán xạ ánh sáng, ví dụ, hòa tan xenluloza trong cadoxen, dung dịch phức của cadimi và etylendiamin.

Theo phương pháp tán xạ ánh sáng, độ trùng hợp của xenluloza bông $\overline{P_w} = 12.200 \div 15.300$.

3.3.1.4. Xác định khối lượng phân tử theo phương pháp siêu ly tâm

Để hiểu hiện tượng xảy ra trong điều kiện siêu ly tâm, ta hãy xem xét một hạt hình cầu lồng xuống đáy ống hình trụ đựng chứa đầy chất lỏng Newton.

Nếu hạt hình cầu có khối lượng m và thể tích V rơi từ trạng thái tĩnh, lúc đầu, nó sẽ tăng tốc, sau đó đạt được tốc độ rơi không đổi, tại

đó tổng vectơ của các lực tác dụng vào hạt sẽ bằng không.

Khi đường kính ống hình trụ rất lớn so với đường kính hạt, các lực tác động lên hạt bao gồm trọng lực, lực nâng và lực cản do đính nhớt. Lực cản F có xu hướng làm hạt rời chậm lại. Tại điểm cân bằng, ta có phương trình:

$$\rho_1 V g - \rho_2 V g - F = 0 \quad (3.16)$$

trong đó:

ρ_1 là khối lượng riêng của chất lỏng;

ρ_2 là khối lượng riêng của hạt;

g là giá trị trọng trường.

Theo phương trình Stokes - Einstein, lực cản tác động lên hạt được xác định bởi phương trình 3.17:

$$F = kT v / D \quad (3.17)$$

trong đó:

k là hằng số Boltzmann;

T là nhiệt độ tuyệt đối;

v là vận tốc của hạt cầu ở trạng thái cân bằng;

D là hệ số khuếch tán.

Kết hợp phương trình 3.16 và 3.17, đồng thời thay $V = \frac{m}{\rho_2}$ và nhân

kết quả với khối lượng riêng của hạt cầu, ta có:

$$m = \frac{kT v}{D g [1 - \rho_1 / \rho_2]} \quad (3.18)$$

Nhân cả hai vế của phương trình với số Avogadro, khối lượng phân tử của hạt được tính theo phương trình 3.19.

$$M = \frac{R T v}{D g [1 - \rho_1 / \rho_2]} \quad (3.19)$$

với R là hằng số khí.

Từ phương trình 3.19, khi xác định được vận tốc ở trạng thái cân bằng và biết các thông số khác của phương trình, ta có thể xác định

được khối lượng phân tử.

Nếu rất nhiều hạt rơi xuống chứ không phải một hạt và với điều kiện các hạt không có tương tác với nhau, dòng chất của các hạt tại mọi tiết diện ngang của ống trụ được biểu diễn theo phương trình:

$$\text{Flux} = vC \quad (3.20)$$

trong đó: C là nồng độ khói của các hạt.

Theo thời gian, các hạt rơi xuống đáy ống. Nhưng các hạt có xu hướng khuếch tán trở lại phía trên của ống để đạt sự đồng đều về nồng độ.

Độ lớn của dòng khuếch tán được tính theo định luật Fick:

$$\text{Flux} = D \frac{dC}{dz} \quad (3.21)$$

trong đó: z là khoảng cách xác định dọc theo trục ống.

Để đạt trạng thái ổn định về nồng độ các hạt, dòng chất đi xuống và dòng chất khuếch tán lên phải bằng nhau:

$$vC = D \frac{dC}{dz} \quad (3.22)$$

Rút v từ 3.22 và thay vào 3.19, ta có:

$$\frac{dC}{dz} = \frac{CMg}{RT} \left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right] \quad (3.23)$$

Tách biến và lấy tích phân, ta có phương trình:

$$\ln C = \frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) z + \text{constant} \quad (3.24)$$

Từ độ dốc của đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa $\ln C$ và z, ta tính được khối lượng phân tử M. Ưu điểm của phương trình này là không chứa hệ số khuếch tán D.

Khi các hạt là các phân tử polyme, hiện tượng sa lắng như đã mô tả ở trên không xảy ra.

Vì bán kính tương đương của phân tử nhỏ, tương tác trong hệ keo (chưa được đề cập trong phương trình 3.16) lớn hơn so với trọng lực, nên

các đại phân tử không bị sa lăng.

Nếu đặt các tế bào do chứa dung dịch polyme vào trường ly tâm mạnh hơn trọng lực hàng trăm nghìn lần, các phân tử polyme sẽ sa lăng theo hướng làm tăng khoảng cách tới trục quay.

Gia tốc ly tâm bằng $\omega^2 r$. Thay đại lượng này cho gia tốc trọng trường g ở phương trình 3.19 và 3.24. Thay v bằng dr/dt và z bằng r.

Đặt $S = \left(\frac{dr}{dt} \right) / \omega^2 r$, trong đó S là hệ số sa lăng.

Với các đại lượng mới, phương trình 3.19 dẫn tới dạng sau:

$$M = \frac{RTS}{D \left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]} \quad (3.25)$$

(phương trình Svedberg)

Cũng như vậy, phương trình 3.24 trở thành

$$\ln C = \frac{M\omega^2}{2RT} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) r^2 + \text{constant} \quad (3.26)$$

Từ độ dốc đồ thị $\ln C - r^2$, ta tính được khối lượng phân tử M.

Các số liệu về siêu ly tâm cũng có thể tính toán theo những phương trình khác và xử lý theo điều kiện theta.

Khối lượng phân tử trung bình xác định theo phương pháp siêu ly tâm gọi là trung bình Z:

$$\begin{aligned} \bar{M}_Z &= \left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3 \right) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2 \right) \\ &= \left(\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^2 \right) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i \right) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Thiết bị sử dụng để xác định khối lượng phân tử theo phương trình Svedberg hoặc phương trình 3.26 là máy siêu ly tâm, làm quay tế bào do với tốc độ hàng chục nghìn vòng/phút.

Tế bào do được đặt trong chân không để giảm thiểu tác động của nhiệt.

Tốc độ lăng được xác định theo phương pháp UV hoặc phương pháp do chỉ số khúc xạ. Biến thiên nồng độ thể hiện qua biến thiên chỉ số khúc xạ, phụ thuộc vào vị trí trong tế bào đó.

Trong phương pháp cân bằng sa lăng, tốc độ ly tâm nhỏ hơn nhiều so với phương pháp xác định tốc độ lăng. Song, thời gian để đạt cân bằng thường kéo dài vài ngày, có trường hợp hàng tuần.

Phương pháp siêu ly tâm cho kết quả tốt với điều kiện đảm bảo các giả thiết đối với phương trình 3.25 hoặc 3.26.

Phương pháp này thích hợp để xác định khối lượng phân tử nguồn gốc sinh học như protein và axit nucleic, vì chúng thường tồn tại trong dung dịch dưới dạng hình cầu thu gọn và cứng nhắc.

Các chất nguồn gốc sinh học này cũng là polyme đơn phân tán (ngược với đa phân tán), tức là khối lượng của các phân tử thay đổi trong phạm vi hẹp, thích hợp đối với phương pháp siêu ly tâm.

Tuy vậy, hiện tượng solvat hoá cũng làm giảm khối lượng riêng của hình cầu hiệu dụng so với khối lượng riêng của chính polyme.

Hơn nữa, áp suất lớn do lực ly tâm làm thay đổi độ nhớt và khối lượng riêng của dung môi.

Ngoài ra, ta cũng cần ngoại suy về vô cùng loãng, vì nếu không, lực cản sẽ phụ thuộc vào nồng độ do có tương tác giữa các phân tử polyme.

Nhìn chung, phương pháp siêu ly tâm ít được sử dụng đối với polyme tổng hợp, vì chúng dễ cho dung môi đi qua, kích thước dễ thay đổi theo điều kiện tiến hành quá trình.

Hơn nữa, độ đa phân tán lớn gây khó khăn cho thực nghiệm và xử lý lý thuyết. Khi sa lăng, ranh giới không thật rõ ràng.

Ngoài ra trong nhiều trường hợp, đồ thị $\ln C - r^2$ không phải là đường thẳng, khó ngoại suy.

Phương pháp siêu ly tâm không thích hợp với polyme có khối lượng phân tử thấp, vì tốc độ sa lăng không lớn hơn nhiều so với dung môi. Giới hạn trên của phương pháp này là $M = 40.10^6$.

Song một số polyme từ nguyên liệu thực vật lại phù hợp với nghiên cứu bằng phương pháp siêu ly tâm.

Fương pháp này rất hữu ích khi phân đoạn xenluloza, dẫn xuất xenluloza, hemixenluloza, lignin ...

3.3.1.5. Khối lượng phân tử trung bình theo độ nhớt dung dịch

* Các khái niệm và định nghĩa độ nhớt:

Staudinger là người đầu tiên dùng phương pháp đo độ nhớt để xác định khối lượng phân tử polyme.

Tác giả cho rằng, đối với đồng đẳng polyme, trong đó các phân tử chỉ khác nhau về chiều dài mạch, không khác nhau về thành phần hóa học và cấu trúc mạch, độ nhớt của dung dịch loãng tăng theo khối lượng phân tử.

Do đó, có thể sử dụng phép đo độ nhớt để xác định khối lượng phân tử polyme mạch thẳng.

Song, khác với các phương pháp thẩm thấu, tán xạ ánh sáng và siêu ly tâm, phương pháp đo độ nhớt không cho ngay kết quả về khối lượng phân tử.

Một số hệ số trong biểu thức quan hệ giữa độ nhớt và khối lượng phân tử cần được xác định bằng cách dựa vào các phương pháp tuyệt đối đã nói ở trên.

Tuy vậy, phép đo độ nhớt vẫn là phương pháp rất giá trị và đơn giản để sơ bộ xác định tính chất polyme.

Phép đo độ nhớt dung dịch thường được tiến hành bằng cách so sánh thời gian chảy t , để một thể tích xác định của dung dịch polyme chảy hết qua mao quản, với thời gian chảy t_0 của dung môi qua mao quản đó. Từ t , t_0 và nồng độ polyme, ta có một số đại lượng độ nhớt sau:

$$\bullet \quad \eta_r = \eta / \eta_0 \approx t / t_0$$

η_r : độ nhớt tương đối hoặc tỷ lệ độ nhớt;

η : độ nhớt dung dịch, η_0 : độ nhớt dung môi.

- $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \approx (t - t_0)/t_0$

η_{sp} đề cập tới sự gia tăng độ nhớt do sự có mặt của polyme và được gọi là độ nhớt riêng.

- $\eta_{red} = \eta_{sp}/C$

η_{red} là số đo khả năng riêng của polyme làm tăng độ nhớt tương đối. η_{red} được gọi là số độ nhớt.

- $[\eta] = (\eta_{sp}/C)_{C \rightarrow 0} \equiv [(\eta_r - 1)/C]_{C \rightarrow 0}$ (3.28)

$[\eta]$ là độ nhớt đặc trưng hoặc độ nhớt giới hạn

$[\eta]$ phụ thuộc bản chất polyme, dung môi và nhiệt độ.

Nồng độ C trước đây thường được biểu diễn theo g/dl, hiện nay là g/ml hoặc kg/dm³.

Do đó, độ nhớt đặc trưng có đơn vị dl/g, ml/g hoặc dm³/kg.

Độ nhớt dung dịch loãng của polyme thường được đo trong nhớt kế mao quản, loại Ostwald (hai nhánh) hoặc Ubbelohde (ba nhánh). Loại nhớt kế Ubbelohde có ưu điểm là phép đo không phụ thuộc vào lượng dung dịch trong nhớt kế. Phép đo với hàng loạt nồng độ khác nhau có thể thực hiện kế tiếp bằng cách pha loãng.

Để đạt độ chính xác cao, cần lưu ý những điểm sau:

- Không chế nhiệt độ chính xác ít nhất $\pm 0,02^\circ\text{C}$.
- Thời gian dung dịch chảy qua mao quản phải đủ dài (trên 100 giây).
- Nồng độ polyme trong dung dịch phải đủ thấp, thường bé hơn 1%.

Đối với hệ phân tán trong đó các chất tan có dạng hình cầu phân bố trong chất lỏng Newton, độ nhớt tương đối biểu diễn theo phương trình Einstein:

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \quad (3.29)$$

ϕ là phần thể tích các hạt hình cầu.

Nếu ta quan niệm mỗi phân tử polyme trong dung dịch loãng tồn tại biệt lập dưới dạng cuộn rối ngẫu nhiên có dạng hình cầu với thể

tích v, thì thể tích riêng phần của polyme là:

$$\phi = n_2 V / V \quad (3.30)$$

n_2 là số phân tử polyme trong dung dịch có thể tích V .

Nhân và chia vế phải của 3.30 cho MN, trong đó N là số Avogadro, ta có:

$$\phi = v \cdot C \cdot N / M \quad (3.31)$$

với C là nồng độ tính theo khối lượng.

Phối hợp phương trình 3.29 và 3.31 rồi sắp xếp lại, ta thu được phương trình sau:

$$\eta_r - 1 = 2,5v \cdot C \cdot N / M \quad (3.32)$$

Về trái phương trình 3.32 chính là độ nhớt riêng η_{sp} .

Từ 3.32, sau khi thay $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, ta có:

$$\eta_{sp} / C = 2,5v \cdot N / M \quad (3.33)$$

Song phương trình Einstein chỉ đúng với hệ không có tương tác giữa các quả cầu. Điều này đạt được khi nồng độ tiến tới 0.

Như vậy, ta có thể ngoại suy về vô cùng loãng và kết quả thu được là độ nhớt đặc trưng hoặc độ nhớt giới hạn $[\eta]$.

Kết quả do độ nhớt có thể biểu diễn theo phương trình thực nghiệm Huggins:

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (3.34)$$

với k' là hằng số Huggins.

Kết quả cũng có thể biểu diễn theo Kraemer:

$$(\ln \eta_r) / C = [\eta] + k'' \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (3.35)$$

với $k'' = k' - 1/2$.

Nói chung, k'' là số âm và giá trị tuyệt đối nhỏ hơn k' . Do đó, $(\ln \eta_r) / C$ biến đổi theo nồng độ ít hơn so với đại lượng (η_{sp} / C) .

Vì vậy, $(\ln \eta_r) / C$ thường được sử dụng nhiều hơn để ngoại suy về $C = 0$.

Nếu bán kính quả cầu polyme được coi là tỷ lệ với căn bậc hai của

bình phương khoảng cách trung bình của hai đầu mạch phân tử polyme $(\bar{s}^2)^{1/2}$, từ phương trình 3.33 ta có:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] \text{ tỷ lệ với } \frac{(\bar{s}^2)^{3/2}}{M} \text{ hoặc } \left[\frac{\bar{s}^2}{M} \right]^{3/2} \cdot M^{1/2} \quad (3.36)$$

Một phân tử polyme mạch thẳng có n liên kết, mỗi liên kết dài l. Có thể quan niệm rằng:

$$(\bar{s}^2) \text{ tỷ lệ với } l^2 n \quad (3.37)$$

với điều kiện không có tương tác giữa các phần mạch xa nhau hoặc giữa các đoạn mạch polyme và dung môi. Điều này đạt được trong điều kiện theta.

Vì khối lượng phân tử polyme cũng tỷ lệ với n, tỷ số $(\bar{s}^2)/M$ sẽ không phụ thuộc vào độ dài mạch hoặc khối lượng phân tử. Vì thế:

$$[\eta] \text{ tỷ lệ với } M^{1/2} \quad (3.38)$$

và đồ thị thể hiện quan hệ $\lg[\eta] - \lg M$ trong điều kiện theta sẽ là đường thẳng có độ dốc 0,5.

Nói chung, điều kiện theta khó tồn tại, nên tương tác polyme - dung môi làm cho cuộn rối polyme nới rộng ra (dãn nở) theo phương trình:

$$(\bar{s}^2) = \alpha^2 (\bar{s}^2)_0 \quad (3.39)$$

trong đó:

α là thông số giãn nở, phụ thuộc vào n;

ký hiệu o chỉ điều kiện theta.

Do tính phức tạp của vấn đề, khó có thể suy luận tiếp tục để tìm ra công thức lý thuyết chính xác mô tả mối quan hệ giữa độ nhớt đặc trưng và khối lượng phân tử.

Do đó, các nhà nghiên cứu đi theo con đường thực nghiệm.

Để xác lập quan hệ $[\eta] - M$, mẫu polyme mạch thẳng được phân đoạn thành các phần khác nhau, trong mỗi phân đoạn, các phân tử polyme có khối lượng phân tử xấp xỉ nhau. Mỗi phân đoạn như vậy

dược gọi là một hệ đơn phân tán (ngược với khái niệm đa phân tán).

Hoà tan các mẫu polymé đơn phân tán này và xác định độ nhớt đặc trưng của từng phân đoạn.

Các nhà nghiên cứu thấy có mối quan hệ tuyến tính giữa logarit độ nhớt đặc trưng và logarit khối lượng phân tử (được xác định theo phương pháp tuyệt đối) của các hệ đơn phân tán tương ứng.

Từ đó, các tác giả đưa ra phương trình thực nghiệm đối với hệ đơn phân tán:

$$[\eta] = KM^a \quad (3.40)$$

trong đó:

M là khối lượng phân tử của phân đoạn polymé;

a là hệ số xác định từ độ dốc của đồ thị $\lg[\eta] - \lg M$;

K là hệ số, được xác định từ giao điểm của đồ thị với trục $\lg[\eta]$.

K và a phụ thuộc vào polymé và dung môi.

Thông thường a có giá trị từ 0,5 (điều kiện theta) đến 0,8 đối với dung môi tốt. Cũng có trường hợp a lớn hơn 1.

Đối với mẫu polymé đa phân tán, tức là các phân tử có khối lượng thay đổi trong khoảng rộng, từ các phương trình định nghĩa về độ nhớt và dựa trên phương trình đối với hệ đơn phân tán, ta có thể thiết lập mối quan hệ toán học giữa $[\eta]$ và \bar{M} .

Khi dung dịch polymé đa phân tán đủ loãng để các phân tử tham gia một cách độc lập vào giá trị độ nhớt mà không chịu ảnh hưởng của các phân tử khác, ta có:

$$\eta_{sp} = \sum_{i=1}^{\infty} (\eta_{sp})_i \quad (3.41)$$

trong đó: $(\eta_{sp})_i$ là độ nhớt riêng gây nên bởi loạt phân tử i.

Từ phương trình 3.40 và phương trình định nghĩa về độ nhớt đặc trưng, ta có mối liên hệ sau:

$$(\eta_{sp})_i = KM_i^a C_i \quad (3.42)$$

trong đó: C_i và M_i là nồng độ và khối lượng phân tử của loạt phân tử i.

Phối hợp biểu thức này với 3.41 dẫn tới phương trình sau:

$$\eta_{sp} = K \sum_{i=1}^x M_i^a C_i \quad (3.43)$$

Do nồng độ cực kỳ loãng (≈ 0), ta có thể viết:

$$[\eta] = \eta_{sp}/C = K \sum_{i=1}^x M_i^a C_i / C \quad (3.44)$$

trong đó: $C = \sum_{i=1}^x C_i$ là nồng độ của toàn bộ các phân tử polyme có trong mẫu do.

Nếu gọi khối lượng phân tử trung bình theo độ nhớt là $\overline{M_v}$, ta có biểu thức định nghĩa sau:

$$\overline{M_v} = \left[\sum_{i=1}^x w_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[\sum_{i=1}^x n_i M_i^{1+a} / \sum_{i=1}^x n_i M_i \right]^{1/a} \quad (3.45)$$

trong đó:

$w_i = \frac{C_i}{C}$ là phần khối lượng của loại phân tử i trong mẫu polyme;

n_i là số phân tử có trong loạt i.

Từ phương trình 3.43 và 3.44 ta có:

$$[\eta] = K \overline{M_v^a} \quad (3.46)$$

Đây là phương trình Mark - Houwink đối với hệ đa phân tán.

Phương trình này được sử dụng để xác định khối lượng phân tử của các polyme tổng hợp và polyme tự nhiên, trong đó có xenluloza và dãnh xuất.

K và a là các hằng số thực nghiệm, đặc trưng cho từng hệ polyme - dung môi. Một số giá trị K và a của xenluloza và dãnh xuất được trình bày ở bảng 3.4.

Bảng 3.4 cho thấy xenluloza và dãnh xuất có hệ số a lớn (có thể tới 1), trong khi đó, đối với polyme tổng hợp, a thường trong khoảng $0,5 \div 0,8$.

Bảng 3.4. Giá trị các hệ số a và K đối với hệ đa phân tán xenluloza và dãy xuất (theo hệ g/ml)

Polyme	Dung môi	T, °C	a	K . 10 ³
Xenluloza	Cuoxan	20	0,9	5,40
Xenluloza	Cuen	25	0,9	11,07
Xenluloza	Cadoxen	20	1,0	5,09
Xenluloza	Sắt - natritactrat	20	1,0	6,61
CTN	Axeton	25	1,0	4,54
CTN	Axeton	25	0,93	8,06
CTN	Butylaxetat	25	1,0	4,54
CTN	Etylaxetat	25	0,76	60,10
CTN	Etylenclohydrin	25	0,83	10,57

Xenluloza và dãy xuất có a lớn vì chúng có mạch cứng, khó cuộn tròn, nên mức độ bất đối xứng cao.

Độ cứng của mạch được đặc trưng bằng khoảng cách giữa đầu và cuối mạch (thông số s trong phương trình 3.36).

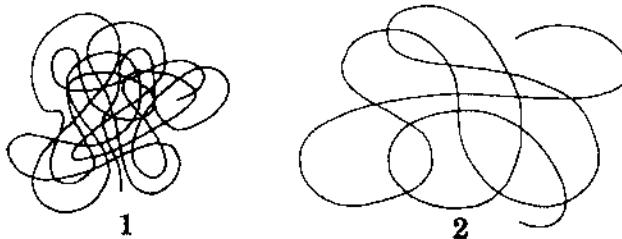
Mức độ bất đối của xenluloza cũng phụ thuộc vào độ trùng hợp và dung môi.

Hình dạng của phân tử xenluloza trong dung dịch được mô tả ở hình 3.7.

Cũng như nhiều polyme tổng hợp, trong dung dịch, mạch phân tử xenluloza và dãy xuất cuộn lại thành búi lọn xộn, nghĩa là không có cấu trúc ưu tiên.

Tính chất này của xenluloza khác với amyloza và một số protein, phân tử của chúng có thể ở dạng xoắn.

Do tính chất bất đối xứng cao, khoảng cách giữa hai đầu mạch lớn nên độ nhớt dung dịch xenluloza và dãy xuất khá cao, thể hiện qua hệ số a lớn.



Hình 3.7. Dạng cuộn rối không có cấu trúc ưu tiên
của cao phân tử trong dung dịch:

1. dạng phân tử khi dung môi kém; 2. dạng phân tử khi dung môi tốt.

Đối với quá trình tạo sợi hoặc màng từ dung dịch xenluloza và dẫn xuất, độ nhớt cao là nhược điểm cần khắc phục.

Ví dụ, trong công nghệ sản xuất viscoza hiện nay, cần có công đoạn ủ chín sơ bộ để giảm độ trùng hợp của xenluloza ban đầu từ $DP = 800 \div 1100$ xuống còn $200 \div 450$. Nếu không, độ nhớt sẽ quá lớn, không thích hợp với công đoạn phun tia tạo sợi qua lỗ nhỏ.

Độ nhớt cao, hệ số sa lăng và khuếch tán thấp, đó là đặc điểm rõ nét của xenluloza. Đặc điểm này có thể dễ nhận thấy qua các bảng 3.5, 3.6 và 3.7.

Bảng 3.5. Giá trị số mũ a trong phương trình Mark - Houwink
của một số loại polyme và các phân tử phân tán

Mẫu phân tán	Dung môi	a
Lignin dioxan - HCl	Pyridin	0,15
Lignin kiềm	Dioxan	0,12
Lignosulfonat	0,1 M NaCl	0,32
Polymethylstyren	Toluen	0,71
Xenluloza nitrat	Etylaxetat	0,99
Xylan	CED	1,15
Xylan	DMSO	0,94
Quả cầu Einstein		0
Búi chặt		0,5
Búi thoát tự do		1
Que		1,8

Bảng 3.6. So sánh xenluloza và dãy xuất với polyme tổng hợp về một số tính chất của dung dịch

Polyme	Dung môi	\overline{P}_w	$[\eta]$ (dm ³ /kg)	Tốc độ lắng, S _o (Sredberg)	Tốc độ khuếch tán D _o × 10 ⁷
Xenluloza	Cadoxen	2210	645	3,8	0,58
Hydroxyethyl xenluloza	Nước	2180	895	4,9	0,96
Polyvinyl- axetat	2-Butanon	4880	125	13,5	2,40

Bảng 3.7. Độ nhớt đặc trưng ứng với khối lượng trung bình
 $M_w = 50.000$ đối với một số hợp chất cao phân tử

Polyme	Dung môi	Độ nhớt đặc trưng $[\eta]$ (dm ³ /kg)
Lignin dioxan - HCl	Pyridin	8
Lignosulfonat	NaCl 0,1M	5
Lignin sulfat	Dioxan	6
Lignin kiềm	Dung dịch đậm 0,1M	4
PMMA	Benzen	23
Polymetylstyren	Toluен	24
Xylan	CED	216
Xenluloza	CED	281

Như đã thấy từ các bảng 3.5 + 3.7, số mũ a và độ nhớt đặc trưng phụ thuộc nhiều vào bản chất polyme, trong đó $[\eta]$ và a đều lớn đối với xenluloza và dãy xuất. Ngược lại, loại polyme khác từ gỗ là lignin có giá trị a và độ nhớt thấp. Khác với xenluloza, trong dung dịch, lignin cuộn búi chặt và có dạng hình cầu nên độ nhớt thấp.

Cũng cần lưu ý rằng xenluloza cũng như các cấu tử khác có nguồn gốc thực vật, qua tác động của hoá chất trong điều kiện khắt khe, thành phần hoá học và cả cấu trúc có thể ít nhiều thay đổi. Trong điều kiện đó, các yếu tố gây nhiễu có thể tham gia vào kết quả đo.

Đối với xenluloza và dãin xuất, khi hoà tan trong một số hệ chất lỏng, quá trình đứt mạch hoặc biến đổi nhóm chức có thể diễn ra. Đối với hemixenluloza hoặc tinh bột cũng vậy, điều này rất đáng được lưu tâm khi nghiên cứu cacbohydrat.

Đặc điểm về độ nhớt của lignin sẽ được phân tích kỹ hơn ở chương 8, tập 2.

So sánh các phương pháp xác định khối lượng phân tử, ta có thể nhận thấy:

Cùng một mẫu polyme, các phương pháp xác định khác nhau cho kết quả khác nhau. Thông thường các kết quả đo tuân theo trật tự:

$$\overline{M_n} < \overline{M_v} < \overline{M_w} < \overline{M_z}$$

$\overline{M_v}$ thường thấp hơn 10 ÷ 20% so với $\overline{M_w}$. Trường hợp $a = 1$, $\overline{M_v} = \overline{M_w}$.

Vì $\overline{M_v}$ gần hơn với giá trị $\overline{M_w}$ nên M_w thường được phôi hợp để tìm giá trị K và a trong phương trình xác định khối lượng phân tử theo độ nhớt.

Khi phân đoạn thật tốt, các giá trị khối lượng phân tử theo phương pháp khác nhau sẽ xấp xỉ bằng nhau:

$$\overline{M_n} \approx \overline{M_v} \approx \overline{M_w}$$

3.3.2. Độ đa phân tán

Dộ đa phân tán hay mức độ khác nhau về khối lượng phân tử trong một mẫu polyme là thông số quan trọng, liên quan tới nhiều tính chất của dung dịch polyme cũng như vật liệu polyme.

Để hiểu rõ độ đa phân tán, ta cần phân đoạn và xác định phân bố khối lượng phân tử.

Phương pháp phân đoạn polyme thường được áp dụng cho các mục đích sau:

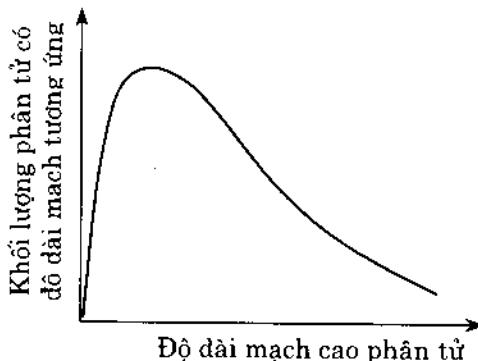
- Phân đoạn để lấy mẫu sử dụng cho mục đích tiếp theo.
- Phân tích mẫu trực tiếp bằng phương pháp phân đoạn. Trong trường hợp này, các phân đoạn không cần tách khỏi hệ nghiên cứu.

Tất cả các phương pháp phân đoạn đều dựa trên tính chất chung; khối lượng phân tử (hoặc kích thước) khác nhau, tính chất vật lý hay hóa lý sẽ khác nhau.

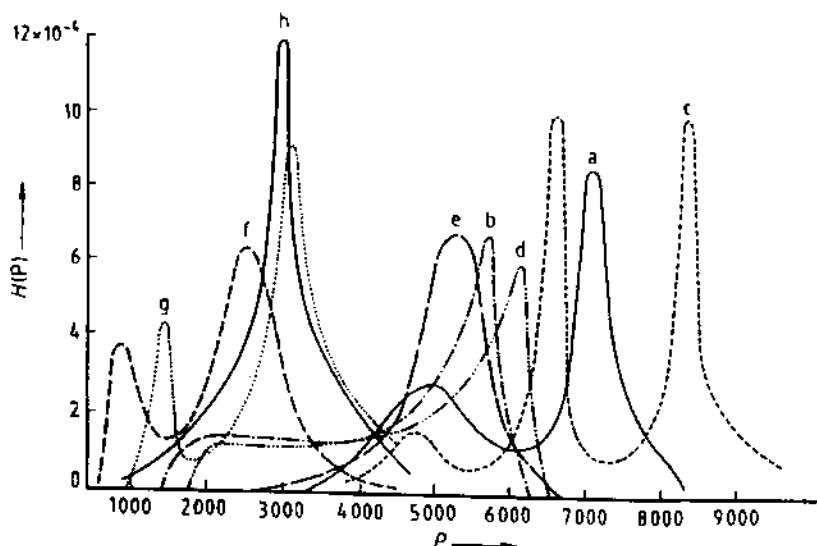
Sau khi xác định số lượng và khối lượng phân tử của từng phân đoạn, ta vẽ đường phân bố tích phân biểu diễn phần khối lượng của tất cả các phân đoạn có khối lượng phân tử đã được xác định. Tiếp đó, vẽ đường phân bố vi phân.

Đường phân bố vi phân diễn hình có dạng như **hình 3.8**.

Theo một số tác giả, khác với các polyme tổng hợp, xenluloza và dẫn xuất có thể có đường phân bố vi phân nhiều peak (**hình 3.9**).



Hình 3.8. Phân bố khối lượng phân tử (đường phân bố vi phân).



Hình 3.9. Đường phân bố vi phân của các loại xenluloza có nguồn gốc khác nhau:
a và b) bông; c) cỏ gai; d) xơ lanh; e) xơ gai;
f) xơ bóng nước; g) linh sam trắng; h) bulô.

3.3.2.1. Phân đoạn theo phương pháp kết tủa

Quá trình phân đoạn có thể thực hiện bằng phương pháp kết tủa.

Cho đến giữa những năm 1960, phương pháp này được áp dụng khá rộng rãi để kết tủa phân đoạn polyme từ dung dịch loãng.

Một hỗn hợp gồm dung môi và chất gây kết tủa, có khả năng tan trong nhau, được sử dụng trong quá trình phân đoạn.

Chất không phải là dung môi (chất gây kết tủa) được thêm từ từ vào dung dịch polyme cho đến khi xuất hiện độ đục nhẹ tại nhiệt độ phân đoạn.

Để bảo đảm thiết lập cân bằng giữa hai pha, hỗn hợp được đun nóng đến đồng thể, rồi làm nguội từ từ tới nhiệt độ đã lựa chọn.

Sau đó, pha kết tủa của polyme hình thành lớp riêng.

Lớp chất lỏng phía trên được tách ra. Polyme nằm trong pha kết tủa chính là phân đoạn đầu tiên.

Một lượng mới của chất gây kết tủa lại được thêm vào phần dung dịch nằm trên vừa được gạn ra. Quy trình lặp lại như đã mô tả ở trên.

Quá trình phân đoạn được coi là phân chia hệ thống thành hai pha lỏng.

Pha giàu polyme được gọi là pha kết tủa. Nồng độ polyme trong pha này khoảng 10%.

Pha nỗi bên trên bao gồm phần lớn là chất lỏng.

Nói chung, polyme chủ yếu nằm trong pha kết tủa. Tuy vậy, các phân tử polyme kích thước nhỏ có thể phân bố với nồng độ gần như nhau ở hai pha.

Trong thực tế, quá trình phân đoạn cần được tiến hành với mức độ pha loãng cao để tỷ lệ giữa pha nỗi bên trên so với pha kết tủa lớn tới mức có thể (ít nhất là 10/1).

Tỷ lệ này bảo đảm cho các phân tử polyme có phân tử lượng thấp chuyển vào pha nỗi.

Hiện tượng này có thể giải thích trên cơ sở entropy.

Xét một lượng polyme nào đó dịch chuyển từ pha kết tủa sang pha nỗi.

Nếu lượng polyme đó chứa nhiều phân tử kích thước nhỏ, tổng số phân tử sẽ lớn hơn, kết quả là làm tăng entropy nhiều hơn, thuận lợi hơn về nhiệt động học.

Chất lượng phân đoạn sẽ tốt hơn khi phân đoạn vừa tách ra được đem đi hòa tan và tái kết tủa với lượng chất lỏng lớn. Lớp nỗi bên trên được đưa trở lại dung dịch chính.

Nói chung, để phân đoạn tốt, cần chọn hệ dung môi và chất gây kết tủa sao cho các hạt kết tủa ở dạng tương mạnh nhưng lại dễ phân lớp.

Sự phân đoạn cũng có thể được tiến hành trên cơ sở chênh lệch nhiệt độ.

Polyme có thể hòa tan ở nhiệt độ này nhưng lại kết tủa ở nhiệt độ khác. Dựa vào tính chất này, ta có thể phân đoạn polyme mà không cần thêm chất gây kết tủa.

Đối với polyme kết tủa ở dạng tinh thể, vấn đề phân đoạn trở nên phức tạp hơn. Trong trường hợp đó, cần tìm điều kiện phân đoạn sao cho kết tủa polyme chỉ ở dạng vô định hình, không ở dạng tinh thể.

Điều này khó thực hiện hoặc không thể thực hiện được đối với polyme có nhiệt độ nóng chảy cao.

Trong khi việc tách pha lỏng - lỏng từ dung dịch loãng của polyme diễn ra thuận nghịch và nhanh chóng đạt cân bằng thì quá trình tách tinh thể thường diễn ra thuận nghịch không rõ nét, kèm theo ảnh hưởng giảm nhiệt độ.

Điều này có thể cản trở các phân tử polyme có khối lượng phân tử lớn kết tủa trước so với các phân tử nhỏ hơn.

Ngoài ra, các phân tử polyme có phân tử lượng lớn thường chậm thay đổi cấu hình để thích hợp với quá trình kết tinh, không phù hợp với yêu cầu về tốc độ cân bằng pha.

Hai xu hướng trái ngược này khiến ta không đạt được mục tiêu của quá trình kết tủa phân đoạn đối với polyme kết tinh.

Có trường hợp, các phân đoạn trung gian được tách ra trong kết tủa phân đoạn thậm chí có khối lượng phân tử lớn hơn các phân đoạn trước đó.

Xenluloza và dãy xuất cũng có thể phân đoạn theo phương pháp kết tủa.

Đầu tiên, xenluloza hòa tan trong dung dịch phức đồng - etylen-diamin hoặc phức cadimi - etylendiamin. Sau đó, quá trình phân đoạn được thực hiện bằng cách sử dụng hỗn hợp *n*-propyllic - nước... để kết tủa xenluloza thành các phân đoạn.

Quá trình phân đoạn cũng có thể thực hiện bằng cách chuyển hoá xenluloza thành xenluloza nitrat.

Để giảm thiểu sự phân huỷ xenluloza, phản ứng nitrat hoá được tiến hành trong điều kiện êm đềm, ví dụ, với hỗn hợp axit nitric, axit phosphoric và anhydrit phosphoric ở 0°C (xem 5.2.1).

Điểm đáng lưu ý là đường phân bố khối lượng phân tử chỉ phản ánh đúng đối với dãy xuất thế hoàn toàn (DS = 3).

Đối với các dãy xuất có mức độ thế DS < 3, phương pháp phân đoạn đơn thuần như trên không phản ánh đúng thực chất phân bố khối lượng phân tử.

Vì khả năng kết tủa hay hòa tan của dãy xuất xenluloza không những phụ thuộc độ dài mạch mà còn phụ thuộc vào mức độ thế.

Hơn nữa, như đã nói ở trên, xenluloza nitrat hoặc xenluloza axetat cũng là các polyme kết tinh. Do đó, quá trình phân đoạn chỉ thành công khi ta chọn được điều kiện tiến hành thích hợp, tránh không cho các polyme này kết tủa dưới dạng nửa tinh thể.

3.3.2.2. Phân đoạn theo phương pháp hòa tan

Phân đoạn bằng phương pháp hòa tan cũng khá phổ biến trong lĩnh vực nghiên cứu và sản xuất. Quá trình phân đoạn này dựa trên tính chất của polyme: phân tử khối lượng nhỏ dễ hòa tan hơn phân tử khối lượng lớn.

Khi polyme tiếp xúc với chất lỏng có khả năng hòa tan giới hạn, ở

trạng thái cân bằng, các phân tử nhỏ có xu hướng nằm trong lớp lỏng và được tách ra.

Quá trình lặp lại với chất lỏng có khả năng hòa tan mạnh hơn.

Trong phương pháp trích ly trực tiếp, chất lỏng làm dung môi tiếp xúc ngay với pha polyme.

Ngược lại, trong phương pháp gây trương trước, pha polyme được chuẩn bị bằng cách kết tủa từ dung dịch, nên ở trạng thái trương mạnh.

Để tăng tốc độ trích ly, ta có thể dùng phương pháp trích ly màng. Polyme được kết tủa dưới dạng màng mỏng trên chất mang nào đó để đảm bảo nhanh chóng thiết lập cân bằng với dung môi.

Polyme cũng có thể được kết tủa lên hệ hạt, sau đó trích ly trên cột.

Đối với xenlulza, quá trình hòa tan phân đoạn dựa trên dung dịch phức đồng - amoniac hoặc đồng - etylendiamin có nồng độ khác nhau. Để giảm thiểu sự phá huỷ xenluloza, cần đuổi hết oxy và tiến hành quá trình trong khí trơ.

Sự phá huỷ xenluloza được giảm thiểu, khi sử dụng dung dịch phức của cadimi là cadoxen để hòa tan phân đoạn xenluloza.

Quá trình hòa tan phân đoạn cũng có thể thực hiện bằng axit phosphoric.

Trong sản xuất, phương pháp phân đoạn bằng cách hòa tan cũng được áp dụng với chừng mực nào đó để loại bỏ hemixenluloza và phần xenluloza mạch ngắn, thu xenluloza có độ trùng hợp lớn.

Trên đây là các phương pháp phân đoạn để lấy mẫu xenluloza dùng cho mục đích tiếp theo.

Nếu phân đoạn chỉ để phân tích mẫu, ta không cần tách riêng các phân đoạn ra khỏi hệ nghiên cứu.

Trong trường hợp này ta chỉ cần thu thập thông tin về tính chất của các phân đoạn đó.

3.3.2.3. Xác định phân bố khói lượng phân tử bằng sắc ký qua gel

Dể xác định khói lượng phân tử của các phân đoạn, từ đó thiết lập biểu đồ phân bố khói lượng phân tử, ta có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, như phương pháp kết tủa, hoà tan, siêu ly tâm, phân tích độ đục...

Từ những năm 1960, phương pháp sắc ký qua gel (GPC) xuất hiện, tạo ra công cụ mới để nghiên cứu polyme.

Phương pháp GPC dựa trên hiện tượng các phân tử polyme kích thước lớn không thể đi vào mao quản nhỏ của hệ thống gel xốp. Vì vậy, các phân tử có khói lượng phân tử khác nhau đi khỏi cột gel với tốc độ khác nhau, hình thành các phân đoạn khác nhau.

Dòng dung môi, với tốc độ ổn định khoảng 1 ml/min, được bơm vào cột sắc ký.

Dung môi có thể là chất hữu cơ (như tetrahydrofuran, toluen, MEK) hoặc nước, làm việc ở nhiệt độ thường hoặc nhiệt độ cao. Khi làm việc với polyme kết tinh, nhiệt độ có thể cần tới 150°C. Cột sắc ký được duy trì ở nhiệt độ không đổi.

Các hạt gel từ polyme có cấu tạo mạng không gian ba chiều.

Gel cần trương nở tốt trong dung môi hoà tan loại polyme nghiên cứu.

Khi sử dụng dung môi hữu cơ hoà tan polyme, hệ gel thường được sử dụng là polystyrendivinylbenzen có cấu tạo mạng không gian.

Khi dung môi là nước, các hạt gel thường dùng là methylmethacrylat có liên kết ngang.

Cột sắc ký có đường kính khoảng 1 cm, cao 30 ÷ 50 cm, thành cột mềm dẻo để các hạt gel có thể lún vào, tránh không cho chất lỏng chảy men theo thành cột.

Khi dòng dung môi đã ổn định, mẫu polyme (ít hơn 1 ml, nồng độ 0,1 ÷ 1%) được tiêm vào từ phía dưới cột sắc ký.

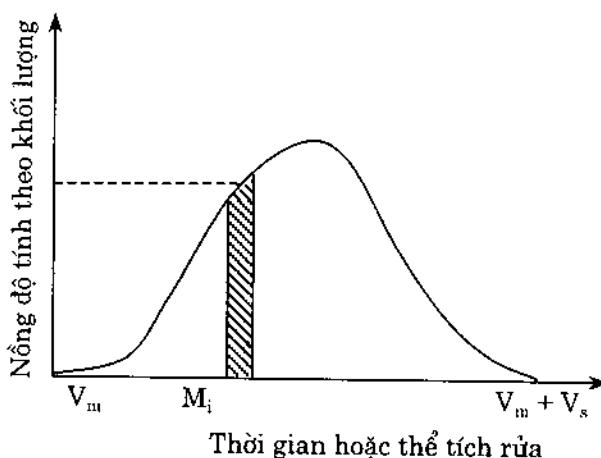
Phụ thuộc kích thước mao quản của gel ($10^2 \div 10^5$ nm), các phân tử có kích thước lớn hơn mức nào đó trong khoảng trên sẽ không chui vào hạt gel mà tiếp tục đi lên theo dòng dung môi.

Ngược lại, các phân tử có kích thước rất nhỏ sẽ chui vào các mao quản của gel và có xu hướng ở lại đó. Vì vậy, các phân tử này sẽ đi qua cột rất chậm.

Các phân tử polyme nằm giữa hai mức trên sẽ chuyển động với vận tốc trung bình và đi ra khỏi cột tại các thời điểm khác nhau, hình thành các phân đoạn có khối lượng phân tử khác nhau.

Nồng độ tính theo khối lượng của chất tan rời khỏi cột thường được xác định với sự trợ giúp của khúc xạ kế, đo độ chênh lệch khúc xạ giữa dung môi và dung dịch.

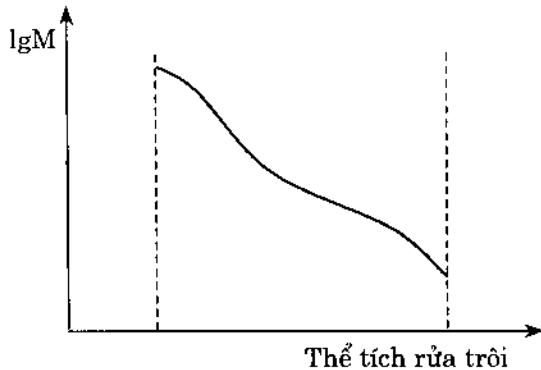
Biểu đồ sắc ký qua gel được biểu diễn ở hình 3.10.



Hình 3.10. Biểu đồ sắc ký qua gel GPC.

Trục hoành thể hiện thời gian. Thay cho thời gian, ta có thể dùng thông số tương ứng là thể tích rửa trôi (tách rửa). Đó là thể tích dung môi di ra khỏi cột gel từ thời điểm tiêm mẫu vào cột.

Nếu thể tích dung môi linh động là V_m , dung môi tĩnh là V_s và giả thủ cân bằng giữa hai pha đạt được tức thời, thể tích rửa trôi sẽ dao động trong khoảng từ V_m đến $(V_m + V_s)$.



Hình 3.11. Dạng đường cong chuẩn $\lg M$ – thể tích rửa trôi.

Hai vị trí biên này tương ứng với thời gian cần thiết để các phân tử lớn nhất và nhỏ nhất chảy ra khỏi cột sắc ký.

Mặc dù mẫu polyme bị phân đoạn nhưng ta không biết rõ khói lượng phân tử tương ứng với thể tích rửa trôi. Do đó, hình 3.10 chỉ sử dụng để so sánh.

Để xác định định lượng, ta cần có các đường cong hiệu chỉnh (đường chuẩn) như ở hình 3.11, thiết lập mối quan hệ giữa khói lượng phân tử M và thể tích rửa trôi (hoặc thời gian đi qua cột gel).

Đối khi một cột sắc ký không đủ để xác định, lúc đó ta cần sử dụng nhiều cột thành dây chuyền.

Đường cong chuẩn được xác lập bằng cách sử dụng các mẫu đơn phân tán của polyme nghiên cứu trong chính dung môi sử dụng để rửa trôi và tại nhiệt độ tương ứng với nhiệt độ làm việc của cột sắc ký.

Vấn đề ở chỗ có rất ít mẫu polyme đơn phân tán (với phân đoạn dao động ít về khói lượng phân tử). Do đó, ta cần xem xét các khả năng khác để thiết lập đường cong hiệu chỉnh.

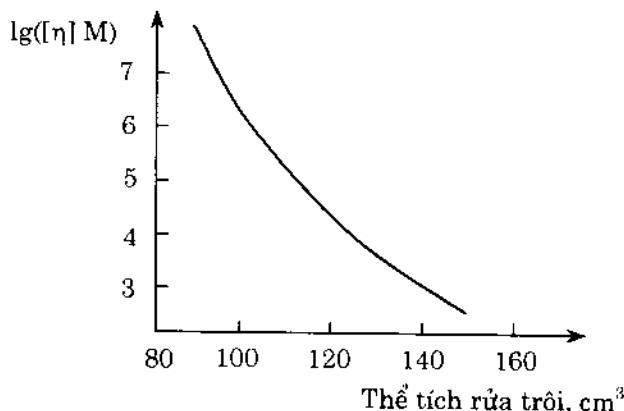
Như đã biết, kích thước thuỷ động của phân tử polyme trong dung dịch phụ thuộc vào nhiệt độ và tính chất nhiệt động của dung môi.

Do đó, một polyme đã cho sẽ có bán kính hoạt động khác nhau, khi hòa tan vào các dung môi khác nhau hoặc hòa tan vào một loại dung môi nhưng ở các nhiệt độ khác nhau.

Vấn đề cũng tương tự đối với các polyme khác nhau nhưng có cùng khối lượng phân tử và hòa tan trong cùng một loại dung môi.

Để có đường cong hiệu chỉnh chung, ta cần áp dụng quan hệ tỷ lệ giữa $[\eta]M$ và $(\bar{s}^2)^{3/2}$ ở phương pháp đo độ nhớt (xem 3.3.1.5).

Vì $(\bar{s}^2)^{3/2}$ tỷ lệ với thể tích phân tử polyme trong dung dịch nên $[\eta]M$ cũng là đại lượng thể hiện thể tích thuỷ động. Do đó, đối với một cột sắc ký đã cho và các điều kiện xác định, quan hệ giữa $[\eta]M$ và thể tích rửa trôi có thể tuân theo đường cong chung, không phụ thuộc vào loại polyme. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $\lg([\eta]M)$ và thể tích tách rửa có dạng như ở **hình 3.12**.



Hình 3.12. Quan hệ giữa $\lg([\eta]M)$ và thể tích rửa trôi.

Từ thể tích tách rửa, theo hình 3.12, ta có thể biết tích số $[\eta]M$ và tính được M nếu biết độ nhớt đặc trưng của polyme đang nghiên cứu. Vì thế, các bộ GPC hiện đại được trang bị cả dụng cụ đo độ nhớt.

Nếu không xác định độ nhớt đặc trưng nhưng biết các hằng số của phương trình Mark - Houwink, ta cũng tính được khối lượng phân tử của mỗi phân đoạn nhờ kết hợp phương trình Mark - Houwink với tích số $[\eta]_p M_p$ từ đường cong chuẩn được xây dựng trên một polyme khác.

$$M = \frac{[\eta]_P M_P}{[\eta]} = \frac{[\eta]_P M_P}{K M^a} \quad (3.47)$$

$$M = \left(\frac{[\eta]_P M_P}{K} \right)^{\frac{1}{1+a}} \quad (3.48)$$

Trong đó, M và $[\eta]$ là khối lượng phân tử và độ nhớt đặc trưng của polyme đang nghiên cứu.

Tất nhiên khối lượng phân tử trung bình khối của các phân đoạn ra khỏi cột sắc ký cũng có thể xác định trực tiếp theo phương pháp tán xạ ánh sáng.

Bằng cách sử dụng các phương pháp trên, ta có thể dễ dàng chuyển hoành độ của hình 3.10 thành khối lượng phân tử.

Khảo sát phân tố có hoành độ Δv và tung độ C_i . Phần diện tích gạch chéo chính là M_i .

Lặp lại quá trình này theo cách tương tự, ta sẽ có đường phân bố khối lượng phân tử cho toàn bộ mẫu polyme.

Với thiết bị do hiện có trên thị trường, phương pháp GPC chỉ thích hợp đối với polyme có khối lượng phân tử nhỏ hơn 10^7 .

Đối với xenluloza, mức độ đa phân tán còn phụ thuộc vào nguồn gốc thực vật.

Để đánh giá độ đa phân tán, ta dùng đại lượng $\overline{\frac{M_w}{M_n}}$ hoặc $\overline{\frac{M_w}{M_n}} - 1$.

Khi $\overline{\frac{M_w}{M_n}} = 1$, tức là $\overline{M_w} = \overline{M_n}$, mẫu polyme hầu như chỉ bao gồm các phân tử có cùng độ trùng hợp.

$\overline{M_w}$ khác biệt càng nhiều so với $\overline{M_n}$, polyme càng kém đồng nhất về khối lượng phân tử, nghĩa là độ đa phân tán càng cao.

Nói chung, đối với xenluloza, $\overline{\frac{M_w}{M_n}} = 1,5 \div 2,0$ (xem bảng 3.8).

Bảng 3.8. Mức độ đa phân tán của một số polysaccharit và dẫn xuất

Hợp chất cao phân tử	Nguồn gốc	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$
Xenluloza nitrat	Gỗ bulô (lá rộng)	27,0	1,9
Xenluloza nitrat	Xơ gai	24	1,7
Amiloza	Khoai tây	8,8	1,9
Xylan	Gỗ bulô (lá rộng)	0,8	2,3
Amilopectin	Ngô vàng	1700	116
Amilopectin thuỷ phân	Ngô vàng	15	25

Chương 4

PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA

4.1. PHẢN ỨNG HOÁ HỌC - KHẢ NĂNG TIẾP CẬN VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA XENLULOZA

4.1.1. Khái quát về các hướng phản ứng của xenluloza

Như đã nghiên cứu ở chương 3, xenluloza tự nhiên có cấu tạo mạch thẳng, với các đơn vị mắt xích là anhydro- β -D-glucopyranoza (vòng 6 cạnh).

Mỗi đơn vị monome mang một nhóm hydroxyl rượu bậc một và hai nhóm hydroxyl rượu bậc hai.

Cuối mạch xenluloza là nhóm cacbonyl (khi ở dạng mở), làm cho xenluloza có tính khử.

Các đơn vị mắt xích có cấu hình dạng ghế 4C_1 và được nối với nhau bằng liên kết glycozit 1-4.

Từ bức tranh chung về cấu tạo phân tử xenluloza, ta có thể đưa ra các hướng phản ứng có thể có của xenluloza như sau:

1. Phản ứng biến đổi polyme tương tự, dựa trên nhóm chức hydroxyl.

Trong các quá trình này, cấu trúc của đơn vị mắt xích không đổi và xenluloza vẫn giữ nguyên dạng cấu tạo mạch ban đầu.

Ngoài ra, không xuất hiện nối đôi trong vòng (ở sản phẩm cuối), các nguyên tử cacbon trong vòng không mang liên kết C=O (nhóm CH₂OH là nhóm thế của C₅ nên có thể biến đổi bất kỳ).

Sự chuyển hoá theo hướng này chỉ là các phản ứng thế electrophil hoặc nucleophil ở các nhóm OH.

Phản ứng oxy hoá nhóm rượu bậc một ở C₆ thành nhóm cacbonyl hoặc cacboxyl vẫn thuộc hướng phản ứng này. Phản ứng cộng vào

xenluloza theo cơ chế gốc (ít được nghiên cứu) cũng chỉ là quá trình biến đổi polyme tương tự.

2. Các biến đổi hóa học cấu trúc vòng anhydro- β -D-glucopyranoza.

Quá trình chuyển hóa theo hướng này bao gồm phản ứng oxy hóa xảy ra ở các nhóm rượu bậc hai của đơn vị mắt xích, tạo thành nhóm xeton (không vỡ vòng) hoặc aldehyt và axit cacboxylic (đứt liên kết C₂ – C₃, phá hủy cấu trúc vòng).

Phản ứng ở nhóm carbonyl cuối mạch biến nhom này thành rượu hoặc axit, về bản chất hóa học, có thể coi là quá trình phá vỡ cấu trúc vòng pyranoza của đơn vị saccarit cuối mạch.

Tuy nhiên loại chuyển hóa này chỉ xảy ra ở một đơn vị mắt xích của xenluloza.

3. Các phản ứng đứt mạch xenluloza ở liên kết glycozit, tạo thành oligosaccharit, monosaccharit và các sản phẩm phân huỷ tiếp theo của monosaccharit.

Đại diện cho hướng phản ứng này là thuỷ phân, nhiệt phân, oxy hóa dẫn tới đứt mạch và phản ứng bào mòn (tách loại β -alkoxy) trong môi trường kiềm.

4. Các phản ứng tạo nhánh trên xenluloza.

Xenluloza tự nhiên là polyme mạch thẳng. Qua phản ứng trùng hợp ghép, đa tụ ghép, phân tử xenluloza nhận thêm các mạch nhánh.

Đây là một trong các hướng biến tính quan trọng của xenluloza.

5. Các phản ứng tạo copolymer khối:

Copolymer khối là loại hợp chất cao phân tử, trong đó phân tử bao gồm các đoạn mạch tạo thành từ các loại monome khác nhau.

Để có loại sản phẩm này, ta cần chuyển đổi mạch xenluloza từ dạng homopolyme mạch thẳng sang dạng copolymer mạch thẳng, trong đó, các đoạn mạch từ anhydro- β -D-glucopyranoza nằm xen kẽ các đoạn mạch từ monome khác.

6. Các phản ứng tạo mạng không gian ba chiều cho xenluloza và dẫn xuất.

Tạo mạng không gian ba chiều là phản ứng quen thuộc trong công nghệ các hợp chất cao phân tử.

Đối với xenluloza cũng như dẫn xuất của xenluloza, quá trình tạo mạng có thể dựa trên phản ứng của nhóm hydroxyl có sẵn trong xenluloza hoặc các nhóm hoạt động khác được đưa vào xenluloza một cách có chủ định.

Các hướng phản ứng trên đây sẽ được thảo luận dần ở chương 4 cũng như ở các chương sau.

4.1.2. Khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng của xenluloza

Có một yếu tố quan trọng, liên quan đến các phản ứng đã nêu ở trên, đó là hình thái cấu trúc của xenluloza.

Phản lớn phản ứng của xenluloza bắt đầu tiến hành trong điều kiện dị thể, sau đó, có thể kết thúc ở đồng thể hoặc dị thể.

Trong điều kiện trên, khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng là vấn đề cần được quan tâm.

Như đã đề cập ở chương 3, xenluloza vừa tồn tại ở vùng tinh thể, vừa ở vùng vô định hình.

Để phản ứng xảy ra, hoá chất cần xâm nhập vào các hình thái cấu trúc này, đặc biệt là vùng tinh thể.

Vùng vô định hình vốn có nhiều khoảng trống để tác nhân phản ứng lọt vào. Do đó, phản ứng hoá học thường xảy ra trước ở khu vực này.

Ví dụ điển hình cho phản ứng chỉ xảy ra ở vùng vô định hình là quá trình sản xuất bột tinh thể xenluloza (xem 4.2.1.1).

Đối với đa số quá trình hoá học dị thể, phản ứng cũng cần xảy ra cả ở vùng tinh thể.

Để tăng cường khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng, liên kết hydro giữa các mạch phân tử ở khu vực này cần được phá vỡ để tạo cơ hội cho các nhóm hydroxyl sẵn sàng tham gia phản ứng, đồng thời các mạch phân tử rời xa nhau, để lại khoảng trống dành cho tác nhân phản ứng.

Để đạt mục tiêu đó, nguyên liệu xơ xenluloza cần được gây trương trong pha lỏng hoặc pha hơi (xem bảng 4.1).

Bảng 4.1. Ảnh hưởng của tác nhân gây trương lên cấu trúc tinh thể của xenluloza (theo độ dài 1/2 đường chéo hình bình hành của mạng tinh thể)

Tác nhân	Độ dài nửa đường chéo, nm
Amoniac lỏng	1,03 + 1,06
Metylamin	1,467
Etylamin	1,572
<i>n</i> -Propylamin	1,848
<i>n</i> -Butylamin	1,973
<i>n</i> -Amylamin	2,192
<i>n</i> -Hexylamin	2,485
Hydrazin	1,03
Etylendiamin	1,226
Tetrametylendiamin	1,465
Tetramethylamonii hydroxit	1,30
Etyltrimethylamonii hydroxit	1,30
Benzyltrimethylamonii hydroxit	1,65
Dibenzylidimethylamonii hydroxit	1,65
So sánh: xenluloza I	0,6
xenluloza II	0,74
alcalixenluloza	1,22
xenluloza xantogenat	1,78

Quá trình gây trương có thể được tiến hành như một công đoạn riêng hoặc kết hợp với quá trình phản ứng chính.

Khi sản xuất xenluloza axetat, công đoạn hoạt hóa gây trương xenluloza được tiến hành trước khi thực hiện axetyl hóa.

Trong quá trình sản xuất xenluloza nitrat, chất gây trương là H_2SO_4 đồng thời cũng là xúc tác tạo ion tấn công.

Trong nhiều quá trình ete hoá và este hoá, dung dịch NaOH đóng vai trò gây trương và hoạt hoá xenluloza nhờ tạo hợp chất phân tử hoặc alcolat với xenluloza.

Khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng cũng được tăng cường theo con đường hoá học.

Khi đưa một lượng nhỏ nhom thế có cấu tạo thích hợp (ví dụ nhom hydroxyethyl) vào xenluloza, khả năng phản ứng của xenluloza tăng lên.

Trên đây, ta đã xét khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng của toàn khối xenluloza.

Nói đến khả năng phản ứng, không thể không đề cập tới khả năng của các nhom hydroxyl.

Như đã biết, mỗi đơn vị mắt xích có ba nhom hydroxyl. Các nhom hydroxyl này thể hiện khác nhau trong từng phản ứng hóa học.

Khi este hoá, nhom rượu bậc một thường dễ phản ứng hơn rượu bậc hai.

Khi ete hoá, khả năng phản ứng của các nhom hydroxyl rượu bậc hai thường cao hơn so với rượu bậc một.

Hơn nữa, giữa hai nhom rượu bậc hai trong đơn vị mắt xích D-glucopyranoza cũng có sự khác biệt ít nhiều về khả năng phản ứng.

Những nhận xét trên chỉ là sơ bộ. Khả năng phản ứng sẽ được đề cập tới trong từng phản ứng cụ thể ở các mục sau.

Nếu mở rộng khái niệm về khả năng phản ứng cho cả các nhom thế được đưa vào xenluloza một cách có tính toán, vấn đề sẽ trở nên rộng lớn hơn.

Để tăng cường khả năng tổng hợp các dẫn xuất từ xenluloza, ta có thể đưa vào xenluloza các nhom hoạt động như nhom SH (cho quá trình đồng trùng hợp ghép), nhom thế chứa nối đôi, nối ba, nhom chứa vòng epoxit... Trên cơ sở của các nhom hoạt tính này, ta có thể tạo ra rất nhiều loại dẫn xuất của xenluloza.

4.2. CÁC PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLUOZA

4.2.1. Phân huỷ mạch xenluloza

Nói chung, các hợp chất cao phân tử hình thành từ monome nên cũng có thể bị phân huỷ, tạo ra oligome hoặc monome. Ngoài ra, xenluloza cũng có thể biến đổi thành những sản phẩm rất phức tạp.

Đối với xenluloza, các đơn vị maoxít nối với nhau bằng liên kết glycozit, một loại liên kết không bền vững lắm về phương diện hoá học, nên dưới tác động của yếu tố bên ngoài, liên kết này có thể bị phân huỷ.

Trong nhiều trường hợp, sự phân huỷ liên kết trong nội bộ đơn vị maoxít có thể tạo điều kiện cho sự phân huỷ mạch xenluloza ở bước tiếp theo.

Xenluloza có thể bị phân huỷ do thuỷ phân, nhiệt phân, dưới tác động cơ học, hoặc oxy hoá. Một số tác nhân vật lý như ánh sáng, tia năng lượng cao... cũng có thể phân huỷ và làm đứt mạch xenluloza. Các tác động trên đều dẫn tới giảm độ trùng hợp của xenlulo, ảnh hưởng đến tính chất cơ lý hay hoá học của vật liệu xenluloza.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, các quá trình phá huỷ trên đây lại do con người chủ động thực hiện, ví dụ, quá trình thuỷ phân xenluloza (thường là nguyên liệu gỗ), quá trình ủ chín alcalixenluloza trong sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan...

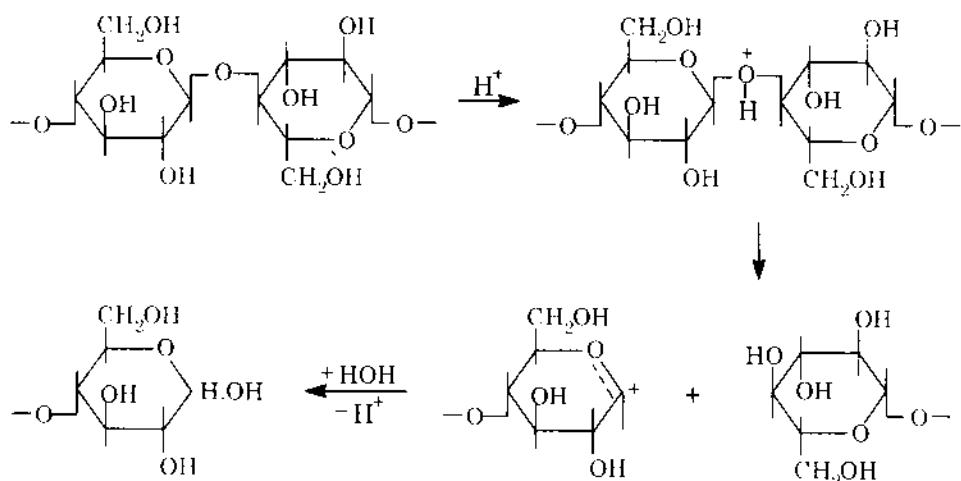
4.2.1.1. Thuỷ phân xenluloza

Xenluloza có thể bị thuỷ phân, với tốc độ chậm, trong môi trường nước, ở nhiệt độ cao.

Dưới tác dụng của xúc tác axit, quá trình thuỷ phân xảy ra với tốc độ lớn hơn. Do đó, trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng axit làm xúc tác.

Như đã nghiên cứu ở chương 2, liên kết glycozit trong hợp chất glycozit nói chung kém bền trong môi trường axit. Liên kết giữa các đơn vị maoxít của xenluloza cũng là liên kết glycozit, đồng thời cũng là liên kết axetal.

Cơ chế chung của phản ứng thuỷ phân như đã mô tả ở sơ đồ 2.28 cũng đúng với quá trình thuỷ phân xenluloza và được mô tả cụ thể hơn ở sơ đồ 4.1.



Sơ đồ 4.1. Cơ chế thuỷ phân xenluloza.

Dầu tiên, xúc tác proton nhanh chóng kết hợp vào oxy của liên kết glycozit, tạo thành ion oxoni. Tiếp đó ion này phân ly dần dần thành hai đoạn mạch, trong đó một đoạn mang nhóm hydroxyl, một đoạn mạch mang ion cacboni (hoặc ion glycozyl). Ion này dễ tạo ra nhờ có sự giải toả điện tích trong vòng.

Sau đó, ion cacboni, với cấu hình dạng nửa ghế, tác dụng nhanh với nước, giải phóng proton và tạo ra đoạn mạch với đơn vị saccarit cuối mạch có tính khử.

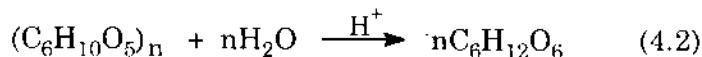
Như vậy, một liên kết glycozit bị đứt tạo thành hai phân tử xenluloza mới, với độ trùng hợp thấp hơn.

Quá trình đứt mạch như trên có thể diễn ra ở các vị trí khác nhau của mạch, làm mạch xenluloza ngắn dần.

Nếu quá trình thuỷ phân xảy ra đến cùng thì sản phẩm là *D*-glucoza, cấu tử đã từng đóng vai trò đơn vị mắt xích *D*-glucopyranosa

trong xenluloza.

Phản ứng được biểu diễn theo phương trình tổng quát ở sơ đồ 4.2:



Dựa vào phép định phân các nhóm khử xuất hiện theo từng khoảng thời gian phản ứng, ta có thể xác định được tốc độ thuỷ phân.

Phản ứng thuỷ phân có thể diễn ra trong điều kiện dị thể hoặc đồng thể.

Trong quá trình dị thể, tốc độ ở thời gian đầu lớn, sau một giai đoạn phản ứng, tốc độ chậm lại.

Üng với thời kỳ đầu, tốc độ lớn, là phản ứng ở vùng vô định hình. Ở vùng vô định hình, các mạch đại phân tử xenluloza không định hướng, tương tác với nhau kém, nên nước và xúc tác dễ thẩm vào.

Phản dẽ thuỷ phân thường chiếm khoảng 10 + 12% khối lượng xenluloza đưa vào phản ứng.

Sau giai đoạn này, tốc độ phản ứng thuỷ phân chậm lại, tương ứng với quá trình xảy ra ở vùng tinh thể.

Mặc dù cấu trúc vô định hình hay tinh thể ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ thuỷ phân, nhưng không thể căn cứ vào tốc độ để phán đoán về tỷ lệ giữa vùng vô định hình và tinh thể. Vì ngoài cấu tạo tinh thể hay vô định hình, còn có những yếu tố khác ảnh hưởng đến tốc độ thuỷ phân.

Thuỷ phân đồng thể không bị chi phối bởi cấu trúc tinh thể hay vô định hình của xenluloza.

Khác với thuỷ phân trong điều kiện dị thể, thuỷ phân đồng thể không có chênh lệch lớn về tốc độ giữa giai đoạn đầu và cuối.

Một số tác giả nhận thấy rằng, ngay cả trong quá trình đồng thể, nguồn gốc xenluloza vẫn có ảnh hưởng tới tốc độ thuỷ phân.

Ví dụ, tốc độ thuỷ phân xenluloza gỗ khác nhiều so với thuỷ phân xenluloza bông trong cùng điều kiện.

Thực tế này có thể giải thích như sau: xenluloza gỗ thu được qua một số công đoạn gia công hoá chất, trong phân tử có thể xuất hiện một số nhóm chức mới. Do hiệu ứng cảm ứng điện tử và tương tác không gian của các nhóm thế, khả năng đứt mạch do thuỷ phân có thể thay đổi.

Nhiều công trình nghiên cứu về lĩnh vực này đã được tiến hành. Tuy vậy, kết quả thường không thống nhất, có thể do cách lấy mẫu, phương pháp tiến hành quá trình hoá học hoặc mô hình nghiên cứu động học không giống nhau.

Mặc dù vậy, về đại thể, có thể nói tốc độ thuỷ phân phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể, tương tác giữa các phân tử xenluloza và phụ thuộc vào thành phần hoá học của các đơn vị mắt xích của polysaccharit.

Quá trình thuỷ phân có thể thực hiện trong dung dịch axit đậm đặc hoặc axit loãng.

Khi thuỷ phân trong dung dịch axit loãng, axit có thể là vô cơ hoặc hữu cơ.

Axit vô cơ gồm axit gốc halogen, axit sulfuric, axit phosphoric.

Trong các axit vô cơ, axit phosphoric có tác dụng xúc tác yếu, chỉ trội hơn một ít so với axit formic hoặc axit axetic.

Mặc dù axit clohydric có tác dụng xúc tác tốt, nhưng do ăn mòn thiết bị mạnh, nên các nhà sản xuất thường dùng axit sulfuric làm xúc tác trong công nghiệp thuỷ phân gỗ.

Quá trình thuỷ phân có thể tiến hành ở $160^{\circ} \div 190^{\circ}\text{C}$, trong dung dịch $0,2 \div 1\%$ axit sulfuric.

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, trong môi trường axit, D-glucoza vừa hình thành có thể chuyển hoá tiếp thành methyl furfural, axit hữu cơ, nhất là axit formic, levulinoic.

Dẫn xuất furfural cũng có thể phản ứng tiếp thành các hợp chất phân tử lượng lớn.

Do đó, để đạt hiệu suất D-glucoza cao, sản phẩm cần được đưa ra

ngay khỏi vùng phản ứng

Trong công nghiệp, nguyên liệu đưa vào thuỷ phân thường là gỗ. Do đó, ngoài *D*-glucoza, dung dịch thuỷ phân còn chứa một số hexoza khác như *D*-mannoza, *D*-galactoza và một số pentoza như *D*-xyloza, *L*-arabinoza.

Các saccarit thuộc hexoza có thể lên men thành etylic. Từ 100 kg gỗ khô, ta thu được 35 lít rượu etylic.

Các saccarit thuộc pentoza không lên men rượu được, có thể dùng để chuyển hoá thành các chất khác hoặc tạo sinh khôi, làm thức ăn cho vật nuôi.

Lignin không tan trong dịch thuỷ phân, được kết tủa, rửa sạch axit và sấy khô.

Lignin có thể dùng làm nhiên liệu, làm chất độn trong công nghiệp cao phân tử, sản xuất than hoạt tính, thay một phần phenol trong nhựa phenol - formaldehyt.

Từ những năm 1970, do giá dầu mỏ đột ngột tăng cao, nhiều nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu sử dụng lignin để sản xuất các loại hoá chất cần thiết cho công nghiệp.

Quá trình thuỷ phân cũng có thể tiến hành trong dung dịch axit đậm đặc.

Dưới tác dụng của axit đậm đặc, xenzuloza bị thuỷ phân đồng thời với quá trình hoà tan.

Trong số các axit vô cơ, axit phosphoric có tác dụng thuỷ phân kém hơn cả. Vì vậy, axit này cũng được sử dụng làm dung môi cho xenzuloza.

Tốc độ thuỷ phân trong axit sulfuric 65% nhanh gấp gần hai trăm lần so với axit phosphoric.

Axit flohydric đậm đặc cũng có tác dụng thuỷ phân mạnh xenzuloza. Khi nồng độ HF là 90 ÷ 93%, phản ứng có thể kết thúc ở 20°C trong vòng 5 ÷ 10 phút.

Tuy HF có nhiều ưu điểm, nhưng nhược điểm lớn là ăn mòn thiết bị nên ít được ứng dụng trong công nghiệp.

Thực tế, quá trình thuỷ phân thường tiến hành ở nhiệt độ thường, xác tác axit sulfuric nồng độ 80%.

Đặc điểm của quá trình thuỷ phân xenluloza trong axit đậm đặc là xenluloza bị hoà tan do tạo hợp chất phân tử giữa xenluloza với các phân tử axit.

Nhờ tạo thành hợp chất phân tử, liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza bị phá vỡ, dẫn tới hoà tan vào dung dịch.

Đồng thời với quá trình hoà tan là thuỷ phân, sản phẩm chủ yếu là oligome và một phần *D*-glucoza.

Hiện tượng đáng chú ý là xenluloza có cấu tạo mạch thẳng, trong khi đó oligome ở đây lại có cả mạch nhánh. Điều đó chứng tỏ rằng một phần oligome tạo ra do trùng ngưng sản phẩm *D*-glucoza một cách bất kỳ, không theo quy luật sinh tổng hợp xảy ra trong giới thực vật.

Trong quá trình thuỷ phân bằng dung dịch axit loãng, lượng *D*-glucoza chuyển hoá ngược lại thành oligome chiếm khoảng 5%. Nhưng dưới tác dụng của axit đậm đặc, lượng *D*-glucoza chuyển hoá ngược lại có thể tới 50%.

Do đó, khâu cuối của thuỷ phân trong axit đậm đặc là pha loãng dung dịch và đun nóng tiếp để thuỷ phân đến cùng, thu được *D*-glucoza.

Mặc dù *D*-glucoza có thể trùng ngưng thành phân tử lớn hơn, dưới tác dụng của axit đậm đặc, nhưng thực tế không thể tổng hợp polysaccarit theo phương pháp đa tụ này. Sản phẩm thu được không phải là polysaccarit mà chỉ là dime, trime và các chất có khối lượng phân tử lớn hơn, nhưng phân nhánh.

Nhờ phản ứng thuỷ phân, ta có thể thu được nhiều loại sản phẩm, trong đó đáng lưu ý là xenluloza tinh thể.

Khi thuỷ phân xenluloza bằng dung dịch HCl nồng độ 2,5N ở 105°C, phần vô định hình trong xenluloza bị phân huỷ.

Sản phẩm thu được là xenluloza có mật độ cao, gồm các tinh thể xenluloza.

Các tinh thể này được nghiền thành bột, sử dụng trong y dược và trong ngành thực phẩm.

Xenluloza của vùng tinh thể có khối lượng phân tử tương đối đồng đều, được ete hoá hoặc este hoá, tạo ra các chế phẩm dùng trong công nghệ sơn và một số lĩnh vực khác.

Ngoài xúc tác axit, xenluloza cũng bị thuỷ phân dưới tác dụng của enzym. Quá trình phân huỷ xenluloza dưới tác dụng của xúc tác enzym xảy ra phổ biến trong tự nhiên (xem tập 2).

Xenluloza cũng bị thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác bazơ, tuy nhiên, tốc độ chậm hơn nhiều so với thuỷ phân bằng xúc tác axit (xem 2.2.2.2).

4.2.1.2. Nhiệt phân xenluloza

Dưới tác dụng của nhiệt, ở nhiệt độ đủ cao, xenluloza bị depolyme hoá, độ trùng hợp giảm dần.

Quá trình nhiệt phân xảy ra theo cơ chế gốc.

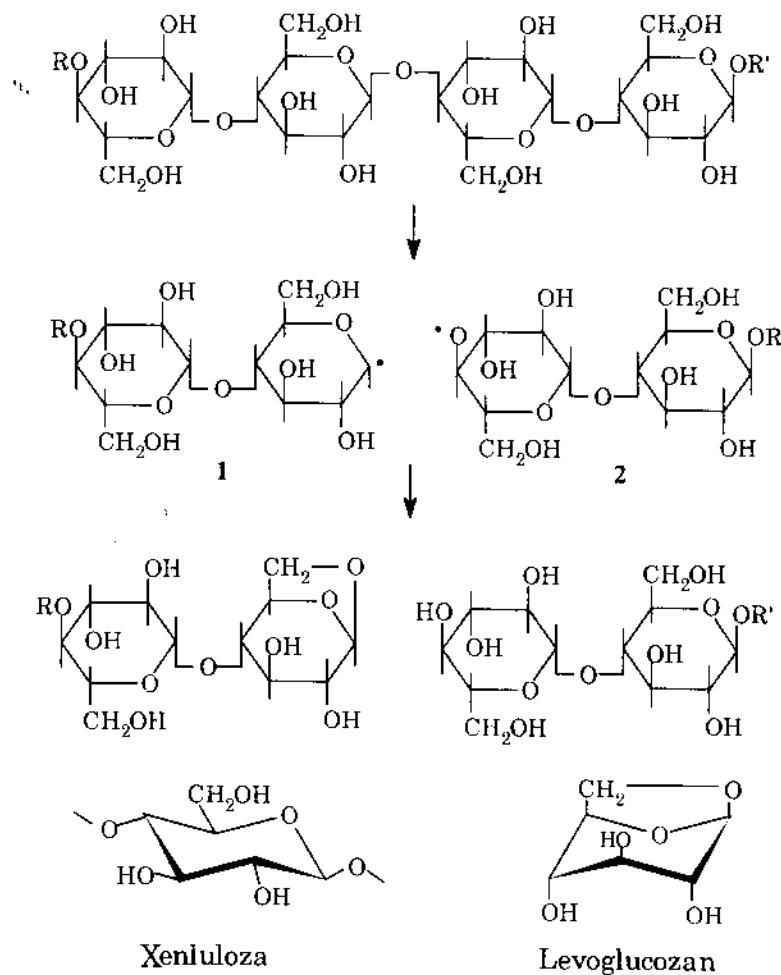
Sự xuất hiện gốc tự do trong khói nhiệt phân có thể được xác định nhờ phương pháp ESR.

Cơ chế nhiệt phân có thể được mô tả như sau:

Đầu tiên liên kết glycozit của xenluloza bị phân huỷ, tạo thành hai đoạn mạch mang gốc tự do (sơ đồ 4.3).

Tiếp đó gốc tự do O[•] của đoạn mạch 2 nhận một nguyên tử hydro từ nhóm hydroxyl rượu bậc một của đơn vị mắt xích mang gốc tự do C[•] của đoạn mạch 1. Nhờ đó, ở đoạn mạch 2, gốc tự do O[•] chuyển thành nhóm hydroxyl, còn ở đoạn mạch 1 hai gốc tự do trong cùng một đơn vị mắt xích kết hợp với nhau tạo thành liên kết glycozit nội phân tử 1-6.

Sau đó liên kết glycozit 1-4 của đơn vị mắt xích có vòng 1-6 bị phân huỷ dưới tác dụng của nhiệt.



Sơ đồ 4.3. Nhiệt phân xenluloza.

Gốc tự do của đơn vị măt xích này, sau khi tách khỏi mạch, nhận một nguyên tử hydro, chuyển thành levoglucozan.

Một số tác giả cho rằng tốc độ phân huỷ mạch xenluloza có quan hệ đến cấu hình và thông số mạng tinh thể của xenluloza.

Khi nhiệt phân xenluloza bông và xenluloza hoàn nguyên (xơ viscoza), vào giai đoạn đầu của quá trình nhiệt phân trong chân không ở 305°C, hiệu suất levoglucozan phụ thuộc nhiều vào loại nguyên liệu.

Đối với bông, hiệu suất levoglucozan là 60%, trong khi đó, khi nguyên liệu đưa vào nhiệt phân là xơ hoàn nguyên, hiệu suất levoglucozan là 2 ÷ 5%.

Để trả lời câu hỏi, liệu có phải mức độ kết tinh của xenluloza quyết định hiệu suất levoglucozan hay không, các tác giả đã nghiên cứu nhiệt phân các loại sợi hoàn nguyên có mức độ kết tinh khác nhau.

Thực nghiệm cho thấy rằng, mức độ kết tinh trong xenluloza hoàn nguyên không ảnh hưởng đến hiệu suất levoglucozan.

Khi dùng xenlobioza và D-glucoza để nhiệt phân, hiệu suất levoglucozan cũng chỉ đạt 3,5 ÷ 5%.

Như vậy sự khác nhau về hiệu suất levoglucozan trong giai đoạn đầu của quá trình nhiệt phân có thể liên quan tới thông số mạng tinh thể của xenluloza I và xenluloza II (xenluloza I là xenluloza tự nhiên, xenluloza II bao gồm xenluloza hoàn nguyên). Xenluloza I và xenluloza II đều có liên kết hydro giữa các đoạn mạch trong mỗi mặt của mạng tinh thể. Nhưng chỉ ở xenluloza II mới tồn tại liên kết hydro giữa mạch trung tâm và mạch bên. Do đó, xenluloza II bền hơn về nhiệt động.

Levoglucozan tạo thành do nhiệt phân xenluloza có cấu hình dạng ghế 1C_4 , trong khi đó, các mắt xích xenluloza có cấu hình dạng ghế 4C_1 .

Như vậy, phải có quá trình biến đổi cấu hình từ 4C_1 sang 1C_4 . Từ đó, các tác giả cho rằng, cấu tạo mạng tinh thể đã ảnh hưởng đến khả năng thay đổi cấu hình của đơn vị mắt xích D- glucopyranosa, do đó, ảnh hưởng tới hiệu suất levoglucozan trong giai đoạn đầu của nhiệt phân.

Thành phần sản phẩm nhiệt phân rất phức tạp.

Ở nhiệt độ cao, levoglucozan bị phân huỷ tạo thành các sản phẩm bay hơi, chất thơm hoặc hợp chất có khối lượng phân tử lớn.

Các chất bay hơi bao gồm axit hữu cơ, aldehyt, xeton, nước, CO, CO_2 ...

Ở $375^\circ C$, trong hỗn hợp nhiệt phân không còn levoglucozan.

Trong thực tế sản xuất, quá trình nhiệt phân được tiến hành với nguyên liệu gỗ.

Sản phẩm bao gồm nhiều loại hoá chất, vì đó là tổng hợp kết quả phân huỷ các thành phần khác nhau của gỗ, như xenluloza, hemixenluloza, lignin...

Hiểu biết về quá trình nhiệt phân xenluloza có ý nghĩa thực tiễn rất lớn.

Xenluloza bắt đầu phân huỷ ở 180°C. Nhưng những dấu hiệu đầu tiên của sự biến đổi về cấu trúc thì xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Vì vậy, quá trình sấy các vật liệu xenluloza, như sợi, giấy, cacton hoặc các dẫn xuất xenluloza, không nên tiến hành ở nhiệt độ quá cao, thời gian dài.

4.2.1.3. Phân huỷ mạch do oxy hoá

Tác nhân oxy hoá có thể phân huỷ mạnh dưới hai dạng:

1) oxy hoá phá vỡ cấu trúc vòng pyranosa;

2) oxy hoá trực tiếp làm đứt mạch hoặc tạo điều kiện đứt mạch xenluloza.

Xenluloza là rượu đa chức, vừa có OH rượu bậc một, vừa có OH rượu bậc hai kiểu glycol. Do đó, xenluloza dễ bị oxy hoá.

Chỉ có một số ít tác nhân oxy hoá tương đối chọn lọc, còn lại, đa phần các tác nhân oxy hoá là không chọn lọc. Mức độ phá huỷ mạch tùy thuộc vào loại tác nhân và điều kiện phản ứng.

Một trong những quá trình oxy hoá phân huỷ mạch quan trọng được dùng trong kỹ thuật là oxy hoá bằng oxy phân tử trong môi trường kiềm. Đó là quá trình ủ chín sơ bộ alcalixenluloza trong công nghệ sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan.

Dưới tác dụng oxy hoá của oxy trong môi trường kiềm, mạch phân tử xenluloza bị cắt ngắn, thể hiện qua giá trị độ nhớt đặc trưng liên tục giảm trong quá trình phản ứng.

Quá trình oxy hoá xenluloza trong môi trường kiềm xảy ra theo cơ chế rất phức tạp, qua sự hình thành và phân huỷ peroxyt của xenluloza.

Phản ứng oxy hóa đứt mạch được tăng cường nhờ xúc tác kim loại chuyển tiếp như coban, sắt, mangan.

Các chất ức chế là bạc, chất chống oxy hoá nguồn gốc hữu cơ.

Quá trình này sẽ được thảo luận kỹ ở tập 2.

4.2.2. Tạo nhánh trên phân tử xenluloza

Tạo nhánh là quá trình biến xenluloza từ phân tử mạch thẳng sang phân tử mạch nhánh. Các phân tử xenluloza có nhánh gọi là copolyme ghép.

Các homopolyme, tức là mạch polyme chỉ bao gồm một loại monome, thường có một số nhược điểm nào đó về tính năng kỹ thuật.

Một trong những phương pháp để loại bỏ nhược điểm, kết hợp các ưu điểm và đem lại cho vật liệu polyme những tính chất mới là phương pháp đồng trùng hợp.

Sản phẩm của quá trình đồng trùng hợp là copolyme, ứng với các kiểu sắp xếp khác nhau của các đơn vị mắt xích.

Các loại đơn vị mắt xích trong mạch copolyme có thể sắp xếp lộn xộn, không theo một thứ tự nhất định, hoặc cũng có thể sắp xếp luân phiên, trong đó hai loại đơn vị monome xen kẽ nhau.

Các đơn vị mắt xích cũng có thể xếp thành các đoạn mạch nối tiếp và xen kẽ nhau, trong đó mỗi đoạn mạch tạo thành từ một loại monome. Đó là sản phẩm của quá trình đồng trùng hợp khối.

Từ xenluloza, ta có thể tổng hợp được copolyme khối. Tuy nhiên quá trình phức tạp, khó khống chế, nên ít được áp dụng để biến tính xenluloza.

Khi trùng hợp một loại monome nào đó để tạo ra các nhánh dính vào mạch phân tử một polyme khác đã có sẵn, quá trình được gọi là đồng trùng hợp ghép. Sản phẩm phản ứng là copolyme ghép.

Nếu mạch nhánh ghép chỉ tạo thành từ một loại đơn vị mắt xích monome, quá trình ghép có thể gọi là trùng hợp, xét về cơ chế phản ứng và thành phần monome tham gia phản ứng.

Khi các mạch nhánh ghép bao gồm hai hoặc nhiều loại đơn vị monome, quá trình đó thực sự là đồng trùng hợp ghép, xét cả phương diện sản phẩm, cả phương diện cơ chế phản ứng và thành phần monome.

Một loại sản phẩm ghép được sử dụng nhiều trong thực tế là copolyme của styren và acrylonitril đính vào mạch polybutadien (ABS). Phản ứng đồng trùng hợp ghép này dựa trên sự có mặt của nồi đôi có trong mạch polybutadien.

Bên cạnh các polyme tổng hợp, quá trình ghép cũng được thực hiện đối với polyme tự nhiên, trong đó có xenluloza.

Các polyme nửa tổng hợp như ete hoặc este xenluloza cũng được sử dụng để tạo ra copolyme ghép, nhằm hoàn thiện tính năng sử dụng của chúng.

Sau khi trùng hợp hoặc đồng trùng hợp ghép, xenluloza cũng như dẫn xuất ete hay este xenluloza chuyển từ dạng mạch thẳng sang dạng mạch phân nhánh, kèm theo đó là một loạt tính năng mới xuất hiện.

Ngoài những tính chất chung dựa trên mạch chính xenluloza, các tính chất mới phụ thuộc vào loại monome sử dụng để tạo thành nhánh ghép, tuỳ thuộc vào độ dài và mức độ ghép, tức là tỷ lệ về lượng giữa phân nhánh ghép so với xenluloza ban đầu.

Quá trình trùng hợp ghép có thể thực hiện trên các loại nguyên liệu xenluloza khác nhau như bông, sợi nhân tạo, bột giấy, giấy, vải, màng, gỗ và các dẫn xuất của xenluloza.

Quá trình ghép có thể tiến hành trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Tuy nhiên, phần lớn phản ứng ghép được thực hiện trong điều kiện dị thể. Do đó, cấu trúc vật lý của nguyên liệu xenluloza có ảnh hưởng nhất định đến phản ứng đồng trùng hợp ghép.

Quá trình ghép lên mạch xenluloza có thể thực hiện theo phương pháp trùng hợp hoặc trùng ngưng (đa tụ).

Tuy nhiên, phương pháp đa tụ chỉ thành công trong một số trường hợp.

Phương pháp ghép mạch đạt nhiều kết quả là phản ứng trùng hợp.

Phản ứng có thể theo cơ chế trùng hợp gốc, trùng hợp ion, trong đó, phương pháp được nghiên cứu và áp dụng vào thực tiễn nhiều hơn cả là trùng hợp gốc.

4.2.2.1. Đồng trùng hợp ghép

a. Đồng trùng hợp ghép theo cơ chế gốc

Để thu được copolymer ghép, ta cần tạo trên mạch xenluloza các gốc tự do, đó là các gốc đại phân tử, khởi mào cho phản ứng trùng hợp hay đồng trùng hợp ghép. Có nhiều phương pháp tạo gốc đại phân tử, như:

- Phương pháp chuyển mạch.
- Phương pháp tạo và phân huỷ xenluloza peroxit.
- Phương pháp oxy hoá khử, trong đó xenluloza đóng vai trò chất khử.
- Phương pháp tạo và phân huỷ muối diazo.
- Phương pháp chiếu xạ...

*** Đồng trùng hợp dựa trên phản ứng chuyển mạch sang xenluloza:**

Khi trùng hợp một loại monome nào đó với sự có mặt của xenluloza, quá trình phản ứng xảy ra rất phức tạp.

Sau đây là một số hướng phản ứng chủ yếu để mô tả quá trình trùng hợp ghép, cơ chế gốc, theo phương pháp chuyển mạch.

Để đơn giản, ta chỉ đề cập tới phản ứng với một loại monome.

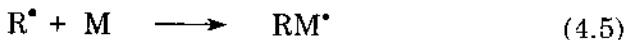
* Khởi đầu:

• Tạo gốc chất khởi mào:

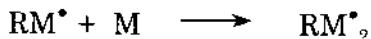
Chất khởi mào I (chữ cái đầu của initiator) phân huỷ theo sơ đồ:



- Nếu gốc tự do có hoạt tính đủ lớn, chúng sẽ tác dụng tiếp với monome, khởi đầu phản ứng trùng hợp:



* Phát triển mạch homopolyme:



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100



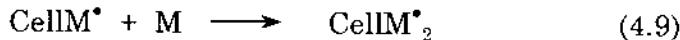
* Chuyển mạch sang xenluloza:



* Khởi đầu phản ứng trùng hợp ghép:

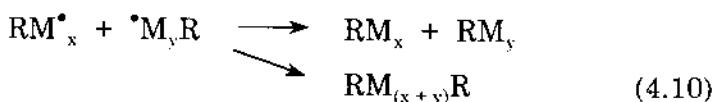


* Phát triển mạch ghép;

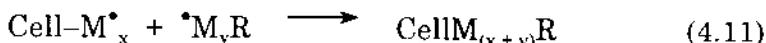


Như vậy, trong hệ có cả gốc tự do homopolyme và gốc tự do copolymer.

* Dứt mạch gốc homopolyme theo cơ chế phân ly hay kết hợp.



Quá trình đứt mạch gốc tự do của nhánh ghép xảy ra theo cơ chế phân ly bất đối hoá hoặc kết hợp. Ví dụ, phản ứng kết hợp:



Phản ứng 4.11 tạo ra copolymer ghép dạng mạch nhánh.

Phản ứng 4.12 tạo ra copolymer ghép có cấu tạo mạng không gian.

Theo phương pháp này, copolymer ghép chỉ được tạo ra khi các gốc tự do chuyển mạch sang polymer tức là sang xenluloza.

Tuy vậy, về nguyên tắc, các gốc tự do trong hệ phản ứng có thể chuyển mạch sang mọi cấu tử có trong hệ.

Một số loại monomer như α -methylstyrene hoặc allylbenzen rất dễ tham gia phản ứng chuyển mạch, tạo thành các gốc có khả năng cộng hưởng, hoạt tính kém. Do năng lượng thấp nên các gốc monomer trên rất dễ hình thành.

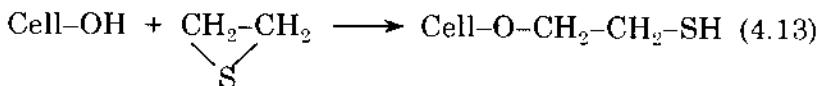
Như vậy, các loại monomer kiểu trên không thể sử dụng để trùng hợp ghép và đương nhiên cũng không thể dùng để tạo homopolymer theo cơ chế gốc.

(Ở đây cũng cần ghi chú rằng, các monomer trên không tham gia phản ứng trùng hợp gốc, nhưng có thể tham gia phản ứng đồng trùng hợp, khi tác dụng với một loại monomer thích hợp khác).

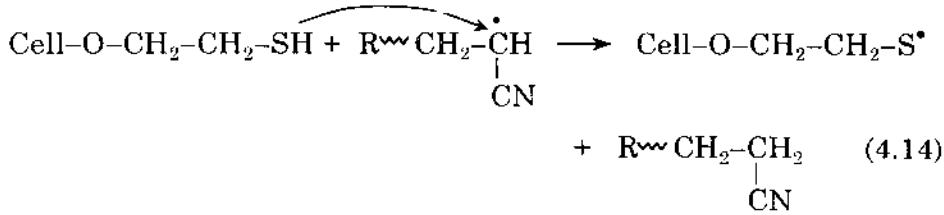
Do quá trình chuyển mạch gồm nhiều phản ứng cạnh tranh, nên không phải mọi loại monomer đều có khả năng tham gia phản ứng tạo ra copolymer ghép. Loại monomer thích hợp cho trùng hợp ghép lên xenluloza là các hợp chất vinyl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$.

Ngoài ra, để tăng khả năng cạnh tranh tham gia chuyển mạch của xenluloza, các nhà nghiên cứu cần đưa trước vào xenluloza hoặc dẫn xuất xenluloza các nguyên tử linh động như Br hoặc H trong nhóm thiol.

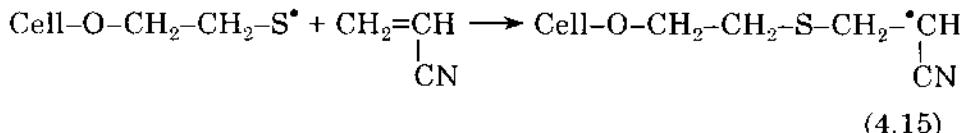
Nhóm thiol xuất hiện khi cho xenluloza tác dụng với etylensulfua theo sơ đồ:



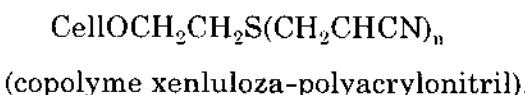
Khi trùng hợp ghép vinyl, ví dụ acrylonitril, nhóm SH dễ dàng tham gia chuyển mạch theo sơ đồ 4.14.



Sau đó, gốc $-S^*$ của đại phân tử xenluloza ở 4.14 sẽ khởi đầu phản ứng trùng hợp AN theo sơ đồ sau:



Quá trình phản ứng cứ tiếp diễn, sản phẩm thu được là copolymer ghép của xenluloza với acrylonitril:



Như đã đề cập ở phần trên, trước khi chuyển mạch sang xenluloza, gốc của chất khơi mào đã kịp phát triển dài ra thành oligome hoặc homopolyme.

Để tạo điều kiện cho quá trình chuyển mạch sang xenluloza sớm xảy ra, ta cần hướng cho phản ứng tiến hành ở gần bề mặt mao quản của xơ sợi.

Điều này có thể đạt được nhờ tẩm trước chất khởi đầu vào xơ sợi, sau đó cho tác dung với dung dịch monome.

Chất khử mào có thể dùng để tẩm là persulfat.

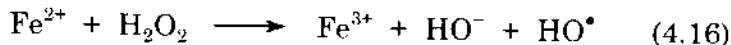
Nhờ thủ thuật này, quá trình chuyển mạch sớm xảy ra hơn so với phương pháp trùng hợp thông thường, trong đó, chất khởi đầu phản tán khắp dung dịch.

Hiệu quả chuyển mạch tạo gốc đại phân tử xenluloza cũng đạt cao khi dùng hệ khởi đầu oxy hoá khử $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$, trong đó một thành phần được tẩm trước vào xé sợi.

Xenluloza, đặc biệt xenluloza thu được qua nấu, tẩy trắng trong điều kiện khắt khe, thường chứa một lượng nhỏ nhóm cacboxyl.

Khi tẩm xenluloza bằng dung dịch muối Fe^{2+} , ion Fe^{2+} liên kết muối với xenluloza qua nhóm cacboxyl.

Sau đó, ta ngâm xơ đã tẩm vào dung dịch monome chứa H_2O_2 . Gốc tự do từ chất khởi đầu hình thành theo phản ứng:



Do gốc HO^\bullet tạo ra ngay trên bề mặt mao quản xơ, nên có thể sớm tham gia phản ứng chuyển mạch sang xenluloza, tạo gốc đại phân tử, khởi đầu phản ứng ghép.

Hiệu quả phản ứng ghép phụ thuộc vào lượng Fe^{2+} liên kết muối với xenluloza.

Khi dùng xơ viscoza làm nguyên liệu, hàm lượng monome vinyl trong copolyme ghép có thể đạt tới 20%. Với nguyên liệu ban đầu là xơ bông, hàm lượng ghép chỉ đạt 6 ÷ 10%.

Hàm lượng Fe^{2+} liên kết muối cũng phụ thuộc vào pH của môi trường, thích hợp nhất là pH = 5.

Hàm lượng Fe^{2+} thường đạt 0,2 ÷ 0,8 mg/gam xơ sợi.

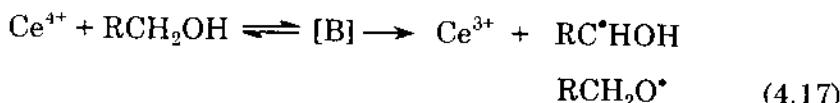
Hàm lượng H_2O_2 thay đổi, tuỳ thuộc vào loại monome dùng cho trùng hợp ghép. Nói chung, lượng H_2O_2 cần rất ít, dưới 1 ppm. Nếu nồng độ H_2O_2 lớn quá mức, lượng copolyme ghép sẽ giảm.

* *Đóng trùng hợp ghép nhờ oxy hoá trực tiếp tạo gốc đại phân tử:*

Gốc đại phân tử được tạo ra trên cơ sở hệ oxy hoá - khử, trong đó xenluloza là chất khử.

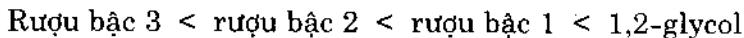
Một số hợp chất như rượu, amin, aldehyt có thể bị oxy hoá bởi các ion kim loại nhiều hoá trị như Ce^{4+} , V^{5+} , Mn^{3+} ... tạo thành gốc tự do, khởi đầu phản ứng trùng hợp.

Ví dụ, rượu phân tử thấp tạo gốc tự do theo sơ đồ phản ứng:



Ion xeri tạo phức trung gian [B] khi tác dụng với rượu, sau đó phức phân huỷ thành gốc tự do ở C hoặc ở O. Các gốc này có thể khai mào phản ứng trùng hợp.

Các loại rượu khác nhau có khả năng phản ứng khác nhau và tăng theo trật tự sau:



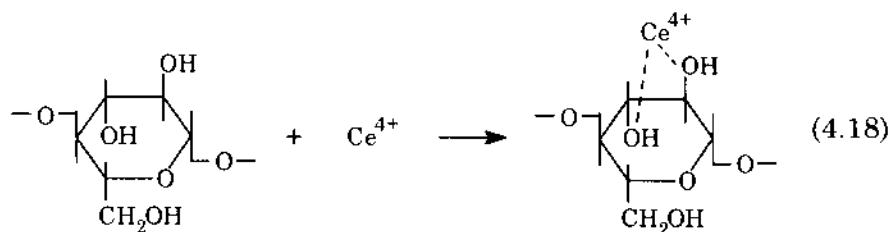
Các nhà nghiên cứu nhận thấy, glucoza có thể dùng làm chất khử trong hệ khởi đầu oxy hoá khử và đạt tốc độ phản ứng rất lớn.

Tương tự, khi rượu là hợp chất cao phân tử như polyvinylalcol hoặc xenluloza, tinh bột, quá trình oxy hoá tạo gốc vẫn xảy ra như với rượu phân tử thấp.

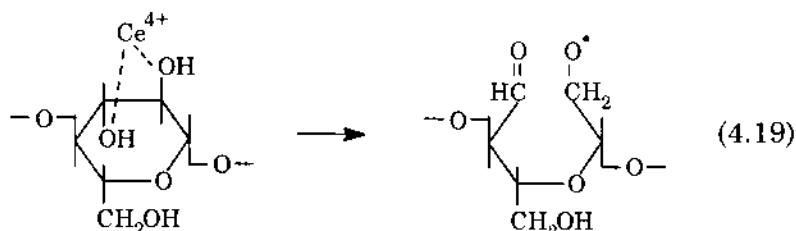
Dựa vào phản ứng tạo gốc kiểu này, ta có thể thu được các copolymer từ xenluloza với một số monome vinyl, như acrylonitril, methylacrylat, methylmethacrylat, styren...

Cơ chế tạo gốc đại phân tử xenluloza như sau:

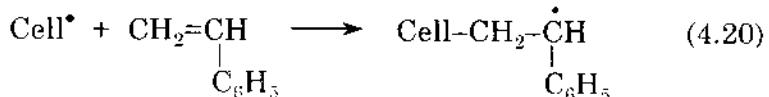
- Tạo phức trung gian giữa xeri và xenluloza:



- Oxy hoá mở vòng pyranoza, tạo thành gốc tự do:

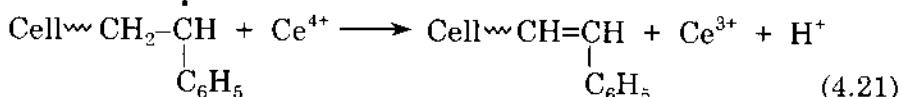


- Gốc tự do được tạo thành khởi đầu phản ứng trùng hợp ghép, ví dụ trùng hợp ghép styren:



- Phản ứng đứt mạch:

Quá trình phát triển mạch tiến hành cho đến khi phản ứng đứt mạch xảy ra theo cơ chế sau:



Quá trình đứt mạch xảy ra theo cơ chế oxy hoá khử, khác các phản ứng đứt mạch thông thường với sự tham gia của hai gốc tự do, cơ chế bất đối hoá hoặc kết hợp. Do đó, phương trình vận tốc phản ứng không tỷ lệ với căn bậc hai của chất khởi đầu như các phản ứng polyme hoá thông thường.

Sơ đồ 4.19 giúp ta hình dung về gốc tự do trong đơn vị mắt xích xenluloza. Thực tế, bức tranh về vị trí các gốc tự do có thể phức tạp hơn. Do đó, để khái quát hoá, phản ứng oxy hoá tạo gốc đại phân tử có thể biểu diễn như sau:



Cell[•] khởi đầu phản ứng đồng trùng hợp ghép.

Một số yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng, độ trùng hợp của mạch ghép cũng như hiệu quả ghép.

Hiệu quả ghép là tỷ lệ giữa phần polyvinyl hoặc polyme nói chung dính vào xenluloza so với xenluloza đưa vào phản ứng.

Khi trùng hợp ghép monome vinyl trong các môi trường axit khác nhau, nồng độ 1 N, một số nhà nghiên cứu nhận thấy hàm lượng polyvinyl ghép tăng theo trật tự sau:



Trật tự này tương ứng với các giá trị thế chuẩn E_{298}° Ce⁴⁺/Ce³⁺ trong các môi trường trên, đó là 1,44 V, 1,61 V và 1,70 V.

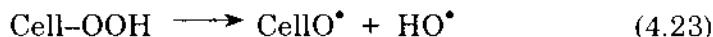
Trong quá trình này, giai đoạn tạo gốc tự do hay đứt mạch đều là phản ứng oxy hoá khử, do đó, ảnh hưởng của môi trường đến vận tốc phản ứng là điều dễ hiểu.

* *Đồng trùng hợp ghép nhò chất khởi đầu xenluloza peroxit:*

Trong kỹ thuật về các hợp chất cao phân tử, để tổng hợp các polyme, ta có thể dùng chất khởi mào là peroxit, như benzoyl peroxit, hydroperoxit...

Theo ý tưởng này, nếu tạo ra trên xenluloza các nhóm peroxit, sau đó phân huỷ, gốc tự do đại phân tử xenluloza sẽ hình thành.

Quá trình xảy ra theo sơ đồ:



Gốc CellO[•] khởi đầu phản ứng trùng hợp ghép, trong khi đó, gốc HO[•] khởi đầu phản ứng tạo ra homopolyme không đính vào xenluloza.

Để giảm bớt khả năng tạo HO[•], các nhà công nghệ đưa thêm chất khử vào hệ phản ứng, ví dụ Fe²⁺.



Tuy nhiên, một phần HO[•] cũng được tạo ra do phản ứng sau:



Do đó, vẫn có một phần nhỏ monome vinyl tiêu hao cho phản ứng tạo homopolyme, không đính vào mạch xenluloza.

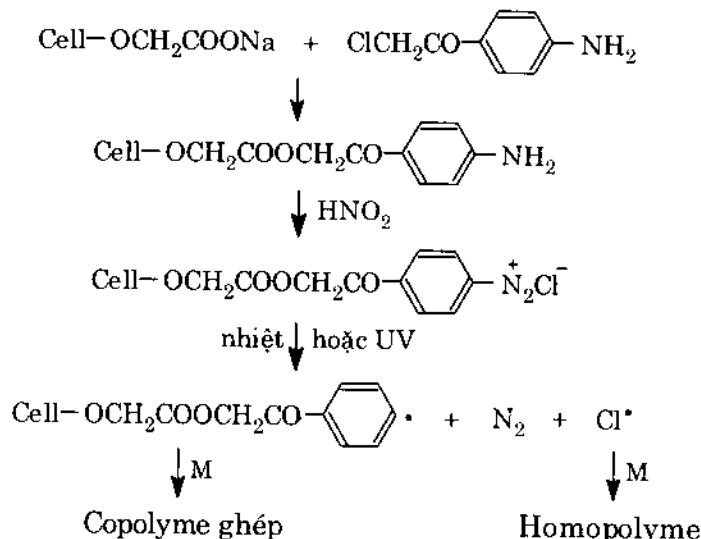
Trong thực tế, peroxit có thể tạo thành khi ozon hoá xenluloza hoặc chiếu tia năng lượng cao lên xenluloza với sơ có mặt của không khí...

* *Gốc khởi đầu tạo thành từ muối diazo:*

Ngoài phương pháp tạo peroxit, nhóm khác có khả năng tạo gốc tự do cũng có thể đưa trước vào xenluloza, chẳng hạn muối diazo.

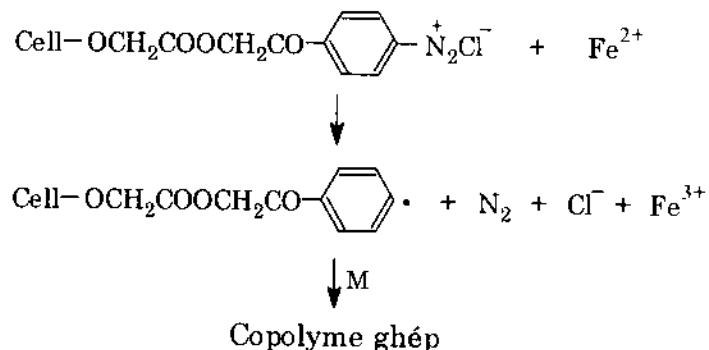
Richards đã tổng hợp dẫn xuất xenluloza như cacboxymetyl-xenluloza chứa nhóm *p*-aminophenyl axyl. Dẫn xuất này sau đó chuyển thành dạng muối diazo. Muối diazo có thể tạo gốc tự do khai mào phản ứng ghép, dưới tác dụng của nhiệt hoặc tia tử ngoại.

Phản ứng diễn ra theo sơ đồ 4.27.



Sơ đồ 4.27. Tạo gốc tự do khai mào phản ứng ghép từ muối diazo.

Gốc tự do cũng hình thành từ muối diazo khi cho muối này tác dụng với sắt amoni sulfat (sơ đồ 4.28).



Sơ đồ 4.28. Gốc tự do tạo thành từ muối diazo nhờ phản ứng oxy hoá - khử.

Ưu điểm của phương pháp dùng muối sắt phôi hợp với muối diazo là không tạo ra homopolyme.

Việc nghiên cứu hiệu quả ghép và độ dài mạch ghép... cũng thuận lợi hơn khi sử dụng cacboxymetylxenluloza làm chất nền cho quá trình ghép.

Lúc này, ta chỉ cần thuỷ phân copolyme trong điều kiện nhẹ nhàng để làm đứt liên kết este là thu được các nhánh ghép.

Phương pháp này có thể sử dụng làm phương tiện nghiên cứu về copolyme ghép.

* *Đồng trùng hợp dựa trên nhóm thế chứa liên kết không no:*

Xenluloza có khả năng tác dụng với một số dẫn xuất của vinyl, allyl tạo ra ete hoặc este chứa nối đôi (thậm chí có thể tác dụng với dẫn xuất chứa nối ba để tạo ra nguyên liệu chứa nhóm thế có nối ba). Các dẫn xuất thường gặp là allylxenluloza, xenluloza methylmetacrylat, xenluloza crotonat, xenluloza maleat...

Nhờ chứa liên kết không no C=C nên các dẫn xuất này có thể đồng trùng hợp trực tiếp với hợp chất vinyl theo cơ chế gốc.

Nếu phân tử dẫn xuất xenluloza chứa nhiều nhóm mang nối đôi, quá trình trùng hợp và tạo mạng sẽ diễn ra giữa các đại phân tử xenluloza. Quá trình này khá giống với phản ứng tạo mạng polyeste không no.

Khi mức độ thế của dẫn xuất xenluloza thấp (tức là mỗi phân tử dẫn xuất chỉ chứa một số ít nhóm có nối đôi), hoặc đạt được mức tương quan hợp lý giữa hoạt tính của nối đôi trong dẫn xuất xenluloza với hoạt tính của monome, ta có thể thu được copolyme ghép không có liên kết ngang.

* *Phương pháp tạo gốc tự do nhờ tia năng lượng cao:*

Phương pháp dùng tia tử ngoại và tia năng lượng cao đã được sử dụng để khởi đầu phản ứng đồng trùng hợp ghép lên xenluloza và các dẫn xuất của xenluloza.

Phương pháp tia năng lượng cao được nghiên cứu khá kỹ và nhờ đó ta có thể hiểu sâu hơn về quá trình đồng trùng hợp ghép.

Về nguyên tắc, các gốc tự do sinh ra nhờ chiếu tia năng lượng cao, khi có mặt monome, sẽ phản ứng với monome tạo ra copolyme ghép.

Tuy vậy, nếu không sử dụng dung môi thích hợp để gây trương xenluloza, hiệu quả ghép thường rất thấp.

Quá trình chiếu xạ có thể thực hiện trước hoặc đồng thời với phản ứng ghép.

- *Phương pháp chiếu xạ trước:*

Đầu tiên, vật liệu xenluloza được chiếu xạ, thường là vắng mặt không khí, sau đó, cho vật liệu đã chiếu xạ tiếp xúc với monome và chất gây trương.

Quá trình ghép có thể thực hiện trong pha lỏng hoặc pha hơi.

Lựa chọn được chất gây trương thích hợp là điều kiện quan trọng bảo đảm thành công trong quá trình đồng trùng hợp ghép.

Nói chung, quá trình chiếu xạ thường thực hiện ở điều kiện khô, nhằm tạo số lượng cực đại các gốc tự do, sau đó, cho tiếp xúc với hỗn hợp monome và chất gây trương.

Khi đồng trùng hợp trong pha hơi, chất gây trương cũng ở dạng hơi, ví dụ, hơi nước.

Như đã biết từ 3.2.2, hơi nước là chất gây trương tốt đối với xenluloza.

Phương pháp này đã được nghiên cứu kỹ đối với vật liệu xenluloza khác nhau như bông, xơ viscoza, xơ axetat xenluloza.

Một số chất hữu cơ, khi ở dạng hơi cùng với hơi nước, có thể tăng cường hiệu quả quá trình ghép, ví dụ, metanol hoặc axit axetic.

Trong pha lỏng, các chất này cũng gây hiệu quả tương tự.

Nói chung, các hệ monome - chất gây trương đều có tác dụng tốt cho cả trường hợp chiếu xạ trước và chiếu xạ đồng thời.

Phương pháp chiếu xạ trước tạo gốc trực tiếp nên xuất hiện rất ít homopolyme. Song nhược điểm của phương pháp này là xenluloza bị phân huỷ mạnh hơn, do trực tiếp tiếp xúc với tia xạ, không có monome bảo vệ.

Phương pháp chiếu xạ trước cũng có thể thực hiện trong môi trường không khí; peroxit và các gốc tự do hình thành sẽ khởi đầu cho phản ứng ghép.

Phương pháp chiếu xạ trước rất hấp dẫn về phương diện kinh tế nên được áp dụng rộng rãi trong sản xuất.

• *Phương pháp chiếu xạ đồng thời:*

Trong phương pháp này, vật liệu xenluloza và monome được chiếu xạ đồng thời.

Xenluloza hoà tan trong dung môi hoặc ở trạng thái trương trong chất hữu cơ nào đó.

Monome có thể dùng ở dạng hơi hoặc dạng lỏng.

Phương pháp được áp dụng nhiều nhất là cho xenluloza trương trong monome lỏng hoặc trong dung dịch monome.

Như đã biết, khi chiếu xạ đồng thời, monome và dung môi có thể tạo ra gốc tự do, khởi đầu phản ứng hình thành homopolyme.

Qua thực nghiệm, các tác giả nhận thấy mức độ trương của xenluloza có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu quả ghép và độ dài mạch ghép (xem thảo luận thêm ở 4.2.2.3).

b. *Đồng trùng hợp theo cơ chế ion*

Phương pháp đồng trùng hợp cơ chế ion ít được nghiên cứu hơn so với đồng trùng hợp gốc.

Bản chất phân cực mạnh của xenluloza và sự cần thiết tiến hành phản ứng trong môi trường nước đã hạn chế việc sử dụng phương pháp đồng trùng hợp cơ chế ion.

Một số công trình nghiên cứu đã đạt kết quả về đồng trùng hợp cơ chế ion với các monome như acrylonitril, metacrylonitril và este của

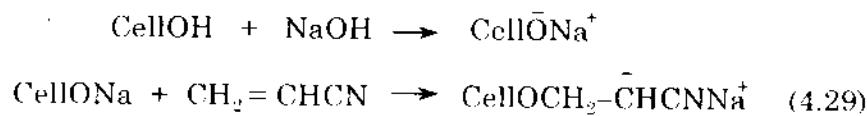
axit metacrylic.

Dung môi thường dùng là amoniae lỏng, tetrahydrofuran, dimetylformamit, dimethylsulfoxit.

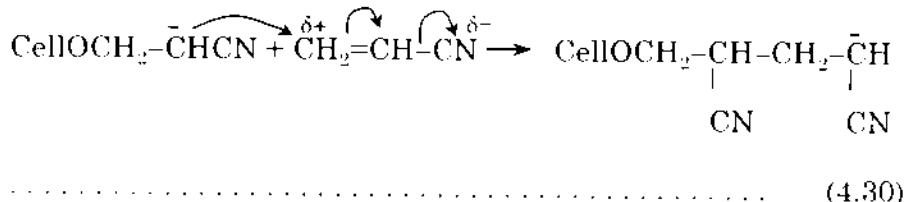
Chất nền có thể là bột xenluloza hoặc sợi nhán tạo.

Phản ứng xảy ra theo các sơ đồ sau:

- Khởi đầu:

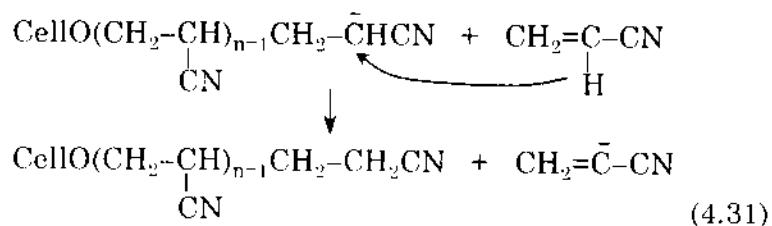


- Quá trình phát triển mạch:

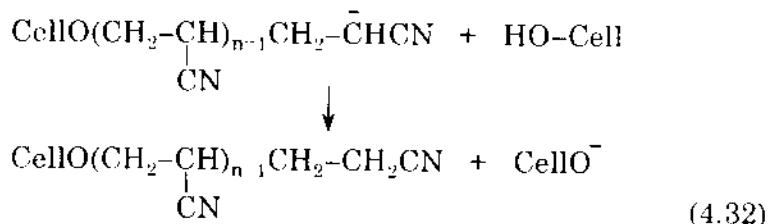


- Quá trình dứt mạch:

- Do chuyển mạch qua monome:

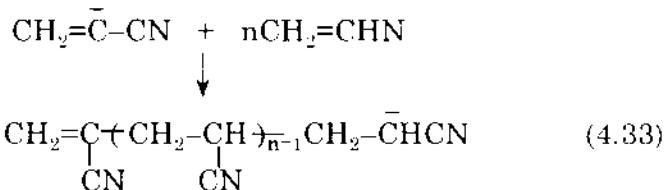


- Dứt mạch do chuyển mạch tới OH của xenluloza:

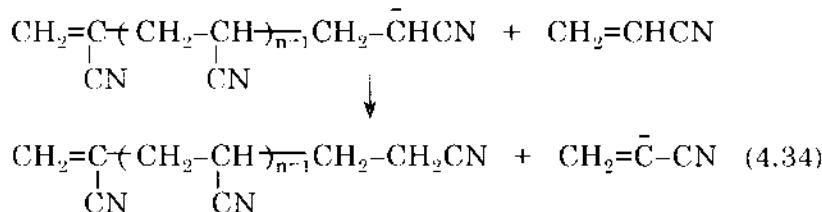


Gốc CellO⁻ vừa hình thành do phản ứng chuyển mạch lại bắt đầu phản ứng để tạo ra copolyme ghép mới.

Ion monome hoạt tính cao dạng $\text{CH}_2=\bar{\text{C}}-\text{CN}$ có thể khởi đầu phản ứng trùng hợp tạo homopolyme:



Phản ứng đứt mạch đối với ion homopolyme xảy ra như sau:



Lượng homopolyme tạo ra khá lớn. Phản ứng đồng trùng hợp ghép chỉ đạt hiệu quả ghép 22%.

Mạch nhánh ghép là polyacrylonitril có khối lượng phân tử không lớn lắm (15.000).

Mức độ thế, tức là số lượng mạch nhánh trên một phân tử xenluloza khá cao.

4.2.2.2. Tạo nhánh ghép theo phương pháp trùng ngưng và cộng hợp mở vòng

Phương pháp này ít được nghiên cứu hơn so với phương pháp đồng trùng hợp vinyl. Đặc điểm của phương pháp này là:

1) sử dụng nhóm hoạt tính trên xenluloza để khởi đầu quá trình trùng ngưng hoặc cộng hợp mở vòng;

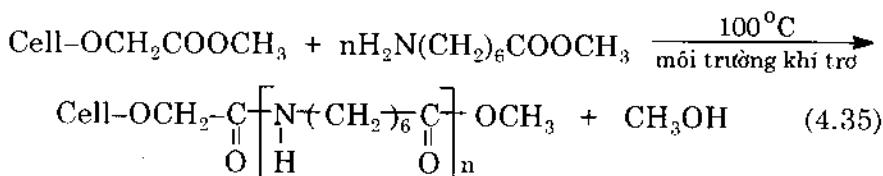
2) đính một polyme đã hình thành vào nhóm chức của xenluloza.

a. Xenluloza chứa nhóm chức thích hợp khởi đầu phản ứng trùng ngưng các monome

Ví dụ cho trường hợp này là copolyme ghép xenluloza - polyamit, trong đó mạch polyamit tạo thành từ monome ω -aminoenantat methyl.

Để phản ứng với ω -aminoenantat methyl thuận lợi, một phần nhóm OH của xenluloza được chuyển thành nhóm este, ví dụ, este methyl-cacboxymetyltenluloza.

Este methylcacboxymetyltenluloza phản ứng với este methyl ω -aminoenantat, tạo thành copolyme ghép theo sơ đồ 4.35.



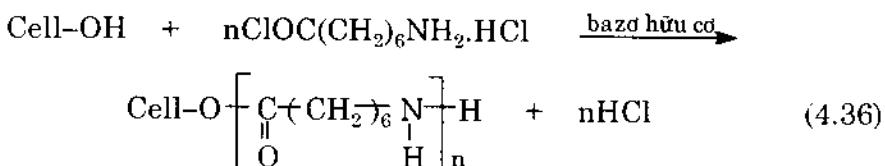
Metanol tạo thành dễ dàng tách khỏi phản ứng (do nhiệt độ sôi thấp hơn nhiều so với nhiệt độ phản ứng) và cân bằng chuyển dịch sang phải, thuận lợi cho quá trình tạo copolyme ghép.

Bên cạnh phản ứng trùng ngưng ghép như đã mô tả ở sơ đồ 4.35, este ω -aminoenantat cũng dễ dàng tham gia phản ứng trùng ngưng riêng rẽ, tạo thành homopolyme, gây tổn thất monome.

Do phản ứng ghép xảy ra trong điều kiện cạnh tranh, độ trùng hợp của mạch ghép chỉ đạt $DP = 4 \div 6$.

Copolyme ghép xenluloza-polyamit cũng hình thành khi xenluloza tác dụng với hydrochlorua cloanhydrit của axit ω -amino-enantic, có mặt bazơ hữu cơ.

Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 4.36.



Khi có mặt bazơ hữu cơ mà độ bazơ cao hơn so với aminoaxit (đặc biệt là triethylamin), trong hỗn hợp phản ứng có cân bằng giữa hydrochlorua cloanhydrit của aminoenantic và cloanhydrit của amino-enantic tự do.

Sự có mặt của nhóm amino tự do bảo đảm cho phản ứng ghép diễn ra, nhưng đồng thời cũng xảy ra phản ứng trùng ngưng riêng rẽ.

Vì vậy, độ trùng hợp của mạch nhánh ghép chỉ đạt $DP = 10 \div 15$.

Quá trình đa tụ ghép xenluloza-polyamit cũng có thể thực hiện trên bề mặt phân chia pha.

Một pha là dung dịch nước của xenluloza xanthat, với DS thấp.

Pha kia là hydrochlorua cloanhydrit ω -aminoenantic trong metylenclorua (không tan trong nước).

Khi dư hydrochlorua cloanhydrit ω -aminoenantic, copolyme xenluloza-xantogenat-polyamit tạo thành trên bề mặt phân chia pha.

Kết tủa từ bề mặt phân chia pha được đưa ra khỏi vùng phản ứng và xử lý bằng dung dịch H_2SO_4 loãng để phân huỷ nhóm dithiocarbonat. Sản phẩm cuối là copolyme xenluloza-polyamit.

Phương pháp này phức tạp và đắt tiền nên ít được áp dụng trong thực tế.

Một ví dụ khác về đa tụ ghép là copolyme của xenluloza với hợp chất hữu cơ silic.

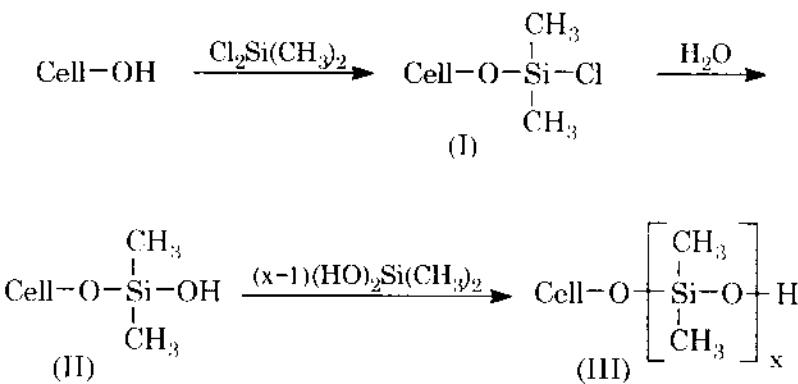
Quá trình phản ứng trải qua một số bước sau:

Cho xenluloza tác dụng với dialkyldiclosilan (chẳng hạn dimetyl-diclosilan), có mặt bazơ hữu cơ, phản ứng xảy ra, ta thu được dẫn xuất xenluloza chứa nhóm dimethylclosilyl (I).

Dạng (I) thuỷ phân tiếp, tạo thành hydroxydimethylsilylxenluloza (II).

Dạng (II) tác dụng với silandiol theo phản ứng trùng ngưng, tạo thành copolyme xenluloza, với mạch nhánh ghép là hữu cơ silic (III).

Các bước phản ứng được thể hiện ở sơ đồ 4.37.



Sơ đồ 4.37. Phản ứng trùng ngưng tạo ra copolyme ghép chứa nhánh hữu cơ silic.

Cũng tương tự như phản ứng tạo ra copolyme ghép xenluloza-polyamit, trong quá trình trùng ngưng tạo nhánh hữu cơ silic này, homo-polyme xuất hiện khá nhiều (có thể tiêu hao 60% monome cho quá trình này). Hơn nữa, phương pháp này cần nhiều dung môi hữu cơ (pyridin), do đó hiệu quả kinh tế không cao, ít được áp dụng.

b) *Trùng ngưng xenluloza với polyme hoặc oligome chứa nhóm chức có khả năng phản ứng*

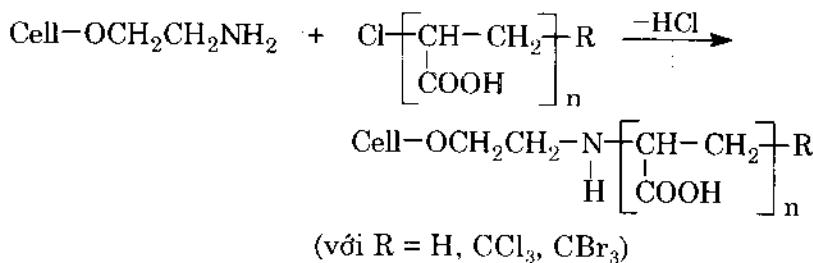
Để xenluloza tác dụng với polyme (hoặc oligome), các cấu tử phản ứng này phải có các nhóm chức tác dụng được với nhau.

Nếu trong xenluloza chưa có nhóm chức thích hợp, ta cần đưa nhóm chức mới vào xenluloza, đáp ứng yêu cầu về khả năng phản ứng.

Polyme hoặc oligome, với tư cách là nhánh ghép tương lai, phải có các nhóm chức ở đầu hoặc cuối mạch phân tử có thể tác dụng với nhóm chức có sẵn hoặc mới đưa vào đại phân tử xenluloza.

- Trùng ngưng xenluloza với oligome:

Oligome của axit acrylic, với DP = 13 ÷ 15, được tạo thành theo phương pháp telome hoá, chứa nguyên tử clo linh động ở đầu hoặc cuối mạch, tác dụng với alcalixenluloza hoặc β -aminoethylxenluloza theo sơ đồ 4.38:



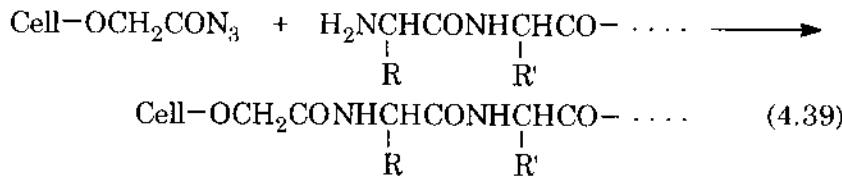
Sơ đồ 4.38. Phản ứng trùng ngưng dẫn xuất xenluloza với oligome acrylic.

Quá trình diễn ra chậm và có khoảng 20% oligome đính vào các mạch xenluloza. Phản ứng chậm có thể do điều kiện dị thể, oligome có kích thước tương đối lớn, khó khuếch tán vào lòng xơ sợi xenluloza.

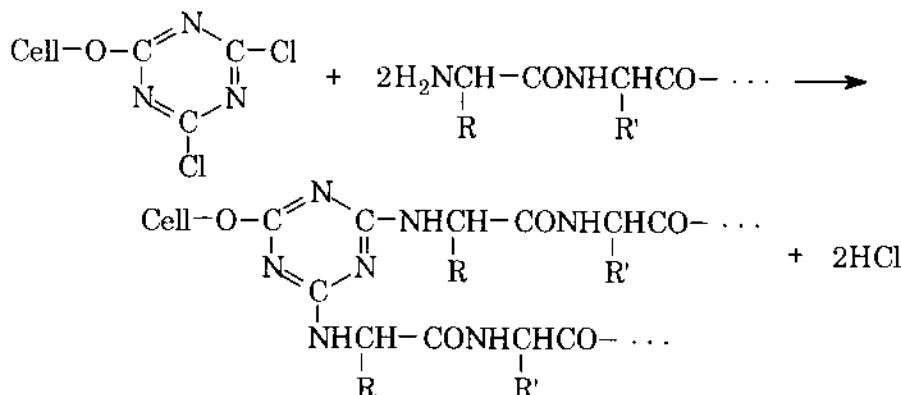
- Trùng ngưng xenluloza với polyme:

Copolyme ghép cũng hình thành khi cho dẫn xuất xenluloza tác dụng với polyme chứa nhóm chức thích hợp.

Khi cho azit của cacboxymetyltenluloza (DS thấp) tác dụng với protein, copolyme ghép tạo thành theo sơ đồ 4.39:



Copolyme ghép của xenluloza chứa nhánh protein cũng thu được khi cho protein tác dụng với dẫn xuất clo ở sơ đồ 4.40.



Sơ đồ 4.40. Phản ứng trùng ngưng dẫn xuất xenluloza chứa clo với protein.

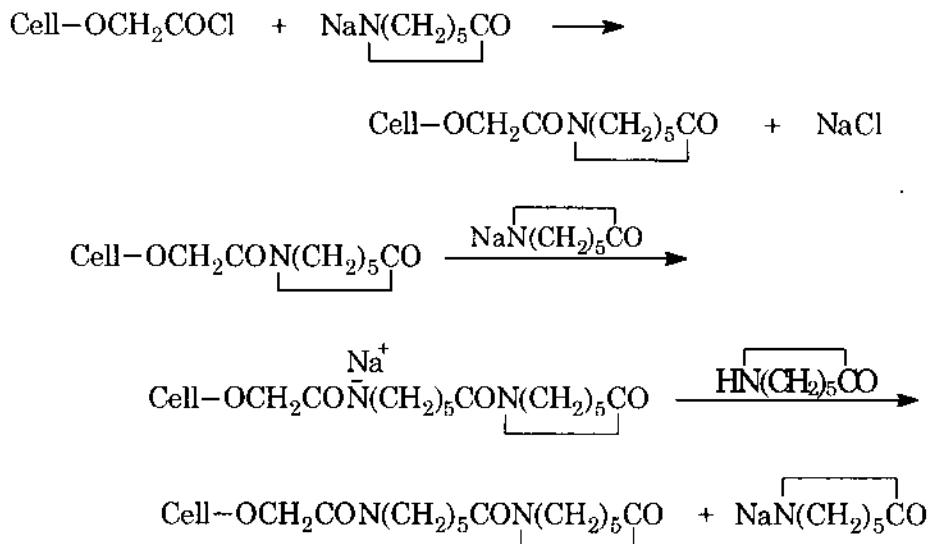
Protein sau khi kết hợp với dẫn xuất của xenluloza vẫn giữ nguyên hoạt tính xúc tác sinh học.

Theo phương pháp này, hoặc các phương pháp tương tự, ta có thể cố định enzym vào chất mang xenluloza, chuyển enzym thành dạng không tan trong nước.

Copolyme ghép của xenluloza cũng thu được theo phương pháp cộng hợp mở vòng.

Etylenoxit, etylenimin hoặc etylensulfua và propylensulfua tác dụng với xenluloza tạo thành copolyme ghép, song nhìn chung các mạch ghép đều có DP thấp.

Mạch nhánh polyamit cũng có thể tạo ra theo phản ứng mở vòng khi cho cloanhydrit của CMC tác dụng với caprolactam. Cloanhydrit (clorua axit) được chuẩn bị bằng cách cho CMC phản ứng với thionylclorua. Phản ứng ghép diễn ra ở 100°C, trong vài giờ, với sự có mặt của natricaprolactam theo sơ đồ 4.41.



Sơ đồ 4.41. Trùng ngưng ghép dựa trên phản ứng
cộng hợp mở vòng caprolactam.

Mạch nhánh tiếp tục phát triển theo cách đã mô tả ở trên.

Độ trùng hợp trung bình của mạch nhánh DP = 6.

Ưu điểm của phương pháp này là hiệu quả ghép cao. Tuy nhiên, quá trình công nghệ phức tạp nên phương pháp này cũng ít được ứng dụng.

4.2.2.3. Đặc trưng của copolyme ghép

Xét về một số phương diện, việc nghiên cứu copolyme ghép của xenluloza thuận lợi hơn so với nhiều hệ copolyme khác, vì khả năng hòa tan của copolyme xenluloza và của homopolyme thường khác nhau.

Hơn nữa, mạch chính xenluloza có đặc trưng glycozit, dễ phân huỷ nhờ thuỷ phân trong môi trường axit.

Do đó, ta có thể tách riêng phần mạch ghép để nghiên cứu tính chất của chúng.

Nhiều công trình nghiên cứu trên lĩnh vực này đã được tiến hành để làm sáng tỏ đặc trưng của đồng trùng hợp ghép lên xenluloza và dẫn xuất.

- Hiệu quả ghép (hiệu suất ghép)

Để đánh giá hiệu quả ghép, ta cần xác định phần polyme ghép tăng thêm so với chất nền ban đầu.

Để có kết quả tin cậy, cần tìm được phương pháp tách triệt để phần homopolyme (tạo thành do trùng hợp riêng rẽ monome) khỏi sản phẩm copolyme ghép.

Thông thường, dù phản ứng trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể, sản phẩm đều chứa một phần homopolyme. Phần này được coi là tạp chất, cần tách ra khỏi copolyme.

Sau khi ghép acrylamit vào xenluloza ở dạng màng theo phương pháp dùng tia tử ngoại, sản phẩm cuối được hòa tan trong phốt đồng - amoniac.

Khi axit hoá, ta thu được kết tủa gồm phần xenluloza chưa phản ứng và phần copolyme xenluloza - polyacrylamit, trong khi đó, polyacrylamit (homopolyme) vẫn ở trạng thái hòa tan trong nước.

Để tìm hiểu sâu hơn về quá trình ghép, ta cần tách riêng phần xenluloza không tham gia phản ứng ghép.

Tuy nhiên, việc tách riêng phần xenluloza đã phản ứng khỏi phần không tham gia phản ứng là việc rất khó. Do đó, nhiều công trình nghiên cứu đều chấp nhận kết quả phân tích khối lượng theo kiểu trên để đánh giá hiệu quả ghép chung cho cả quá trình đồng trùng hợp.

Nhìn chung, hiệu quả ghép phụ thuộc nhiều yếu tố, trong đó có bản chất monome, phương pháp đồng trùng hợp, phương pháp khơi mào, điều kiện phản ứng...

- Khối lượng phân tử của nhánh ghép

Để xác định khối lượng phân tử mạch ghép, ta cần tách riêng phần mạch ghép ra khỏi phần xenluloza.

Dựa vào sự khác biệt về tính chất thủy phân giữa xenluloza và polyme của nhánh ghép, sau khi xử lý mẫu copolyme trong môi trường axit, ta thu được phần mạch nhánh ở dạng kết tủa.

Song, như đã nói ở trên, đa số các mẫu copolyme ghép đều chứa một lượng homopolyme nào đó, sản phẩm của quá trình trùng hợp riêng rẽ. Phần homopolyme này nhiều khi khó trích ly khỏi copolyme.

Nếu tính chất hóa học và vật lý tại mọi điểm trong hệ phản ứng đều như nhau, theo quan điểm động học, ta có thể giả thiết rằng homopolyme có cùng khối lượng với phần nhánh của copolyme.

Tuy vậy, trong trường hợp đó, kết quả xác định khối lượng phân tử vẫn bị sai lệch ít nhiều.

Các phương pháp trích ly có xu hướng hòa tan các phần phân tử thấp dễ hơn so với phần phân tử lượng lớn (xem 3.3.2). Như vậy, phần homopolyme không thể trích ly để tách khỏi copolyme thường có khối

lượng phân tử cao hơn, điều này gây ảnh hưởng tới kết quả thực nghiệm.

Mặc dù phương pháp trích ly còn có nhược điểm, nhưng giá trị lớn bất thường của khối lượng phân tử trong một số điều kiện phản ứng không thể coi là sai số của phép trích ly.

Đó là kết quả của hiệu ứng gel. Điều này chỉ xảy ra đối với quá trình ghép trong hệ dị thể.

Khi nguyên liệu nền là xơ sợi hoặc màng ở trạng thái trương, các mạch nhánh ghép có thể đạt khối lượng phân tử cỡ vài triệu.

Ngược lại, khi phản ứng ghép xảy ra trong dung dịch, khối lượng phân tử của mạch ghép chỉ tương đương giá trị thường gấp đôi với các hệ cao phân tử.

Khối lượng phân tử rất lớn của mạch ghép trong hệ phản ứng dị thể là nguyên nhân dẫn tới hiệu quả ghép cao.

Ta xét quá trình đồng trùng hợp ghép styren lên màng xenluloza axetat thứ cấp để nhận rõ vai trò của hiệu ứng gel.

Mức độ trương của màng được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng pyridin so với monome.

Thực nghiệm đã chỉ ra rằng, khi tỷ lệ dung môi / monome tăng, hiệu quả ghép và khối lượng phân tử tăng dần tới cực đại, sau đó giảm xuống mức bình thường như quá trình đồng trùng hợp trong dung dịch.

Trong styren nguyên chất, màng xenluloza diaxetat chỉ trương rất ít, hầu như không có phản ứng ghép xảy ra, do monome không tiếp cận với các gốc tự do hình thành trong quá trình chiếu tia xạ qua màng.

Khi hàm lượng dung môi tăng, màng ở trạng thái trương, sự khuếch tán của monome vào màng diễn ra thuận lợi, quá trình trùng hợp ghép xảy ra.

Ở một mức độ trương nhất định, hiệu ứng gel xảy ra, hiệu quả ghép và khối lượng phân tử của các nhánh ghép tăng lên đáng kể.

Tiếp đó, khi màng bị trương quá mức, hiệu ứng gel không còn tác dụng, hiệu quả ghép và khối lượng phân tử mạch nhánh lại giảm.

4.2.2.4. Tính chất và ứng dụng copolyme ghép

Gần đây, phương pháp đồng trùng hợp ghép được sử dụng nhiều trong công nghệ cao phân tử để tạo ra vật liệu mới, với nhiều tính chất quý. Phương pháp đồng trùng hợp cũng được áp dụng để biến đổi bề mặt vật liệu cao phân tử vốn có, đem lại nhiều tính chất mới.

Trong phần này, ta xem xét vấn đề trong phạm vi hẹp hơn, đó là ứng dụng copolyme ghép của xenluloza.

Tính chất vật liệu xenluloza thay đổi đáng kể sau khi đồng trùng hợp ghép. Vật liệu trên cơ sở xenluloza thường là bông, bột xenluloza, gỗ, giấy, vải sợi từ xenluloza hoàn nguyên, các dẫn xuất của xenluloza ở dạng màng, xơ sợi...

Đã có nhiều công trình nghiên cứu, tuy chưa thật hoàn thiện nhưng đã góp phần nâng cao tính năng sử dụng của vật liệu xenluloza biến tính theo con đường đồng trùng hợp ghép.

Các tính chất cần quan tâm là: độ bền kéo đứt, khả năng chống chịu tác động của vi sinh vật, khả năng chịu ma sát, chịu axit, khả năng bắt thuốc nhuộm, độ bền của tờ giấy ướt hoặc khô, khả năng tương hợp với polyme khác, khả năng trao đổi ion hoặc khả năng làm chất mang cố định enzym...

Trong phần lớn các trường hợp, sản phẩm thu được sau quá trình ghép thường bao gồm hai phần:

Copolyme ghép (mạch đại phân tử gồm xenluloza và các nhánh ghép tạo thành từ các monome khác), và homopolyme, kết quả của quá trình trùng hợp riêng rẽ.

Tùy theo mục đích, ta có thể sử dụng cả hai phần hoặc trích ly tách bỏ phần homopolyme, sau khi cân nhắc ảnh hưởng của homopolyme đến tính chất vật liệu.

** Đồng trùng hợp ghép lên sợi xenluloza:*

Saunders và Sovish đã nghiên cứu tỉ mỉ ảnh hưởng của quá trình đồng trùng hợp ghép acrylonitril lên xenluloza bông.

Các tác giả nhận thấy có sự thay đổi về tính chất cơ lý - hóa - sinh của vật liệu bông.

Quá trình ghép được thực hiện bằng phương pháp chiếu tia năng lượng cao lên hỗn hợp gồm xơ bông phân tán trong dung dịch nước của acrylonitril. Bông biến tính bằng polyacrylonitril có một số tính chất quý: tăng khả năng chịu tác dụng của nấm mốc, tăng khả năng chịu cọ xát.

Tuy nhiên, khả năng chịu cọ xát chỉ tăng đáng kể khi hàm lượng ghép cao (ghép 16,8% AN, độ bền cọ xát tăng gấp đôi).

Khả năng hút ẩm của polyme cũng thay đổi đáng kể.

Kesting và Stannett nhận thấy khả năng hút ẩm của vật liệu đồng trùng hợp xenluloza - polystyren giảm đi khi tăng hàm lượng polystyren trong copolyme.

Tuy nhiên, nếu tính toán dựa vào xenluloza tinh khiết thì thực tế khả năng hút ẩm lại tăng lên chút ít theo mức độ đồng trùng hợp (trên cơ sở cho rằng polystyren không hút ẩm).

Kết quả tính toán này dẫn tới giả thuyết cho rằng chính quá trình ghép đã phá vỡ một phần trật tự cấu tạo ban đầu của xenluloza, làm cho thể tích vùng vô định hình tăng lên, làm tăng khả năng hút ẩm.

Kết luận tương tự cũng được Yoshitake rút ra khi nghiên cứu quá trình đồng trùng hợp ghép methylacrylat lên xenluloza hoàn nguyên.

Đương nhiên, việc biến tính xenluloza để tạo ra loại sản phẩm có khả năng hút ẩm giảm hay tăng là tuỳ thuộc mục đích sử dụng để lựa chọn loại monome kỵ nước hay ưa nước.

So với xenluloza nguyên gốc, sợi copolyme ghép mở rộng thêm về khả năng nhuộm màu.

Sauders và Sovish đã so sánh mẫu gồm hỗn hợp xenluloza bông và polyacrylonitril với mẫu copolyme ghép thực sự, chứa 10% polyacrylonitril.

Các tác giả nhận thấy, đối với trường hợp mẫu copolyme, màu sắc thuốc nhuộm đồng đều hơn so với mẫu hỗn hợp.

Kết quả thực nghiệm trên chứng tỏ quá trình ghép xảy ra đều khắp trong toàn khói xơ sợi.

Một số tính chất của copolyme ghép xenluloza - polyacrylonitril tương tự như xyanoethylxenluloza (xem 6.2.3).

Bằng phương pháp đồng trùng hợp ghép, ta có thể tăng khả năng tương hợp của chất liệu xenluloza với các vật liệu polyme khác.

Như đã biết, sợi cord được dùng làm vải mành (vải bô) trong lốp ô tô, xe máy, xe đạp.

Do tính chất phân cực của xenluloza và cao su (cả tự nhiên, cả tổng hợp) có khác biệt lớn, các loại vật liệu này không tương hợp với nhau, độ bám dính của cao su vào vải mành kém, dễ bị bong.

Để tăng độ bám dính của cao su lên vải mành, ta cần tiến hành đồng trùng hợp ghép lên sợi cord các mạch nhánh từ các loại monome ít phân cực hoặc không phân cực như styren.

Nhờ đồng trùng hợp ghép, sợi xenluloza - polystyren đáp ứng được yêu cầu về tương hợp.

Nói chung, có nhiều phương pháp để giải quyết vấn đề tương hợp. Theo phương án đồng trùng hợp, ta có thể thu được một hoặc cả hai loại copolyme tương hợp đi từ hai polyme không tương hợp nhau.

Phương pháp này thường được áp dụng trong sản xuất vật liệu tổ hợp.

* *Đồng trùng hợp ghép lên xơ xenluloza và giấy:*

Khi đồng trùng hợp ghép monome vinyl lên xenluloza, giấy thu được có độ bền kéo dứt và độ chịu lực cao hơn, cả ở trạng thái ẩm và

trạng thái khô. Độ chống chịu tác dụng phá hoại của vi sinh vật cũng tăng lên đáng kể.

Etylacrylat, acrylonitril và acrylamit được đồng trùng hợp ghép lên xenluloza nhờ phương pháp chiếu tia xạ tạo gốc tự do. Kết quả là độ bền kéo và độ chịu bục tăng lên đáng kể.

Theo các tác giả, có thể các mạch ghép hình thành trong quá trình đồng trùng hợp đóng vai trò như các liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenluloza.

Quá trình đồng trùng hợp ghép một số loại monome vinyl lên bột giấy và xơ sợi cũng đã được chúng tôi tiến hành nghiên cứu tại Khoa Hoá, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và công bố trên tạp chí Hoá học 1986-1987.

* *Tạo vật liệu composit gỗ - chất dẻo:*

Đồng trùng hợp ghép để tạo ra vật liệu composit từ gỗ là để tài hấp dẫn về ứng dụng quá trình đồng trùng hợp ghép.

Phản ứng đồng trùng hợp ghép lên gỗ đã được nghiên cứu rộng khắp ở nhiều nước, trong đó có cả các quốc gia Đông Nam Á.

Quá trình bao gồm các bước sau:

- Nguyên liệu gỗ trong thiết bị được hút chân không (~ 20 mmHg) trong 30 phút.
- Thổi nitơ qua thiết bị trong 5 phút.
- Hút chân không (20 mmHg) trong 30 phút.
- Đưa hệ monome (hoặc monome - dung môi) (đã đuổi hết không khí từ trước) vào thiết bị tẩm trong 15 phút.
- Tạo áp lực dư vài atmosphe trong 2 ÷ 4 h để gỗ được tẩm đều.
- Chiếu tia phóng xạ $^{60}\text{C}_\text{o}$ vào hệ với liều lượng thấp (~ 0,01 Mrad/h tới liều lượng tổng là 1 Mrad).

Liều lượng phóng xạ phải đủ thấp để ngăn ngừa phản ứng tự xúc tác tỏa nhiệt mạnh, làm tăng nhiệt độ (tới 200°C), vì ở điều kiện đó, tính chất cơ lý của vật liệu composit bị suy giảm.

Quá trình đồng trùng hợp ghép cũng xảy ra dưới tác dụng của chất khởi đầu, kết hợp sử dụng thêm chất làm chậm nếu cần.

Tính chất sử dụng của gỗ phụ thuộc chủ yếu vào loại gỗ dùng cho phản ứng, một phần phụ thuộc bản chất monome và mức độ ghép.

Các monome thường được sử dụng để tạo vật liệu composit gỗ - chất dẻo là: vinylclorua, acrylonitril, styren, vinylacetat, metylmetacrylat, butylmetacrylat, axit acrylic; một số hỗn hợp monome, hỗn hợp gồm polyeste không no và monome styren...

Cũng giống như tác dụng của monome vinyl khi ghép lên bông, quá trình ghép một số loại monome này cũng làm thay đổi khả năng hấp phụ ẩm và tăng khả năng chống chịu đối với tác dụng của vi sinh vật.

Ngoài ra, nhiều tính chất quý khác cũng đạt được qua con đường đồng trùng hợp. Đó là độ ổn định về kích thước, độ cứng, độ bền kéo, độ chịu nén, modun đàn hồi, khả năng chịu uốn, khả năng chống mài mòn...

Có một số loại gỗ, sau khi đồng trùng hợp ghép với hỗn hợp polyeste - monome styren, độ cứng có thể tăng lên mười lần ở mức độ ghép 50%.

4.2.3. Tạo mạng liên kết giữa các phân tử xenluloza

Đối với các hợp chất cao phân tử, để đạt được yêu cầu về tính chất cơ lý, hoá của vật liệu, trong nhiều trường hợp, cần tiến hành tạo mạng không gian giữa các đại phân tử.

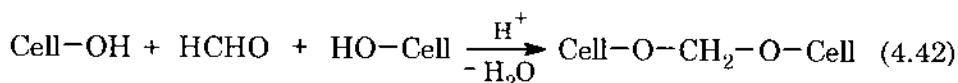
Quá trình tạo mạng được sử dụng đối với xenluloza cũng không ngoài những mục đích trên.

Có thể khâu mạng bằng cách tạo cầu nối nhờ liên kết ete hoặc este. Tuy vậy, liên kết este kém bền hơn, nên thường tạo mạng nhờ liên kết ete.

Trước đây, tác nhân tạo mạng thường dùng là aldehyt.

Từ đầu thế kỷ hai mươi, các nhà công nghệ nhận thấy, khi cho vải xenluloza tác dụng với formaldehyt trong môi trường axit, độ bền ẩm của vải tăng lên. Đó chính là kết quả của quá trình tạo mạng, qua các nhóm hydroxyl của các phân tử xenluloza.

Phản ứng tạo liên kết ete xảy ra theo sơ đồ 4.42:



Tuy vậy, khi tạo mạng bằng formaldehyt, vải xenluloza trở nên kém mềm mại.

Nhược điểm này có thể được khắc phục, khi dùng tác nhân tạo mạng là các aldehyt có mạch cacbon lớn hơn (như aldehyt glutaric) hoặc dialdehyt (như glyoxal).

Tuy vậy, khi dùng tác nhân chứa nhóm aldehyt, mạch xenluloza có thể bị ảnh hưởng ít nhiều.

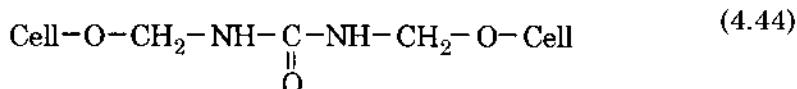
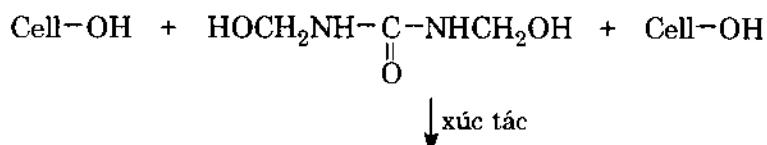
Hiện nay, một trong những tác nhân khâu mạng được sử dụng nhiều là các chế phẩm tiền đa tụ giữa formaldehyt và dẫn xuất amit, gồm ure, triazin, cacbamat.

Ure tác dụng với formaldehyt theo sơ đồ 4.43. Sản phẩm trung ngưng sơ bộ giữa formaldehyt và ure là N,N-dimetylure.

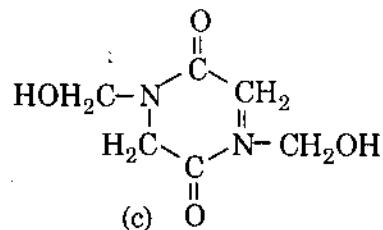
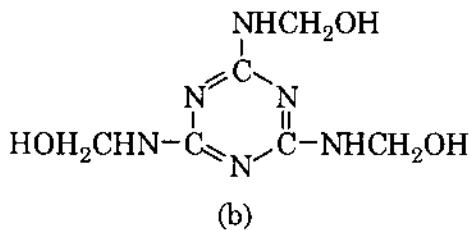
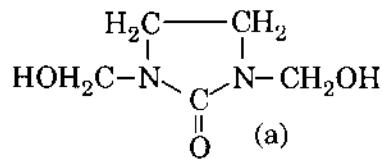
Dung dịch nước của hợp chất này, cùng với chất xúc tác như kẽm nitrat hoặc magie clorua được dùng làm dung dịch tẩm vải.

Sau khi tẩm tác nhân khâu mạng và xúc tác, vải được sấy tới nhiệt độ 160°C trong ba phút.

Ở nhiệt độ cao, phản ứng khâu mạng giữa xenluloza và N,N-dimetylolure xảy ra theo sơ đồ 4.44.

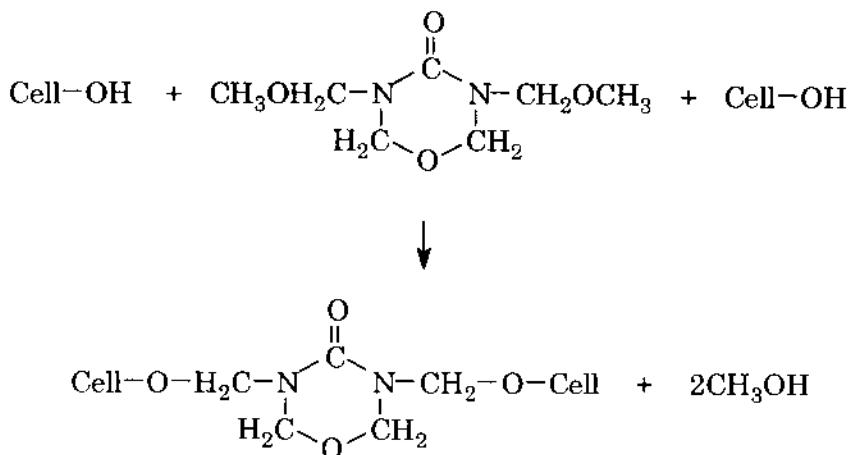


Để tạo mạng, các nhà sản xuất cũng có thể dùng metylol da chúc của dân xuất amit dạng vòng, như cycloetylenure (a), melamin (b), dixetopiperazin (c) (sơ đồ 4.45). Quá trình khâu mạng với các hợp chất trên xảy ra ở 140°C, trong 3 ÷ 4 phút.



Sơ đồ 4.45. Chất tạo mạng dạng vòng chứa nhóm metylol.

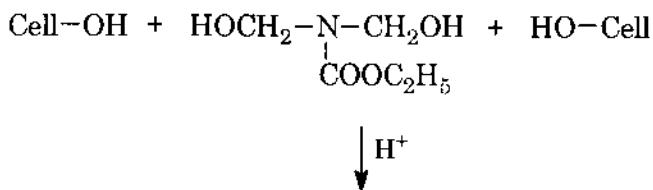
Tác nhân khâu mạng có thể là dân xuất metylol, trong đó nhóm metylol bị methyl hoá, như 3,5-bis-(methoxy methyl)-tetrahydro-1,3,5-oxadiazin-4-on. Khi hợp chất này tác dụng với xenluloza, CH₃OH tách ra và cầu nối giữa các phân tử xenluloza được hình thành theo sơ đồ 4.46.



Sơ đồ 4.46. Phản ứng của xenluloza với chất tạo mạng chứa nhóm methylol methyl hoá.

Dẫn xuất cacbamat như N,N-dimetyloletylcacbamat tác dụng với xenluloza, khi có mặt xúc tác axit, tạo thành cầu nối theo sơ đồ 4.47.

Điều đáng lưu ý là phản ứng này không xảy ra trong môi trường kiềm.



Sơ đồ 4.47. Phản ứng của xenluloza với dẫn xuất cacbamat.

Mạng không gian cũng được hình thành nhờ phản ứng giữa các nhóm thế chứa liên kết không no, như dẫn xuất vinyl.

Liên kết C=C có thể đưa vào xenluloza và dẫn xuất theo phản ứng este hoá, ete hoá, đồng trùng hợp ghép và thế nucleophil.

Ví dụ, khi este hoá xenluloza bằng tác nhân cloanhydrit của axit acrylic hoặc metacrylic, ta thu được dãy xuất chứa nỗi đồi.

Nhờ quá trình tạo mạng, vải xenluloza cải thiện độ ổn định về kích thước, độ chống chịu đồi với giặt giũ, nâng cao chất lượng in hoa...

Sợi trao đổi ion trên cơ sở CMC (loại có dung tích trao đổi ion lớn) cũng cần khâu mạng để tránh hoà tan trong nước.

Quá trình tạo mạng cũng có ý nghĩa quan trọng khi sử dụng sơn trên cơ sở các dãy xuất xenluloza.

Chương 5

ESTE CỦA XENLULOZA

5.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Cũng như este của rượu phân tử thấp, các este của xenluloza có thể tạo ra khi xenluloza tác dụng với axit vô cơ, axit hữu cơ, anhydrit hoặc cloanhydrit của các axit.

Song trong nhiều trường hợp, để este hoá xenluloza, ta phải dùng các tác nhân có khả năng este hoá mạnh, điều kiện phản ứng khắt khe hơn so với este hoá rượu phân tử thấp.

Dựa vào phản ứng thế H của nhóm hydroxyl hoặc thế cả nhóm OH, este của xenluloza có thể được tổng hợp từ nhiều loại tác nhân khác nhau.

Quá trình este hoá xảy ra khi sử dụng tác nhân axit với sự tham gia hoặc vắng mặt chất pha loãng trơ.

Phương pháp này thường được sử dụng để tổng hợp este của xenluloza với axit vô cơ (sulfat, phosphat, nitrat) và este của xenluloza với axit formic.

Este hoá bằng anhydrit của axit, dưới tác dụng của xúc tác, là phương pháp thường dùng để tổng hợp este của xenluloza và axit cacboxylic, với độ dài mạch cacbon tới C₄ hoặc C₅. Quá trình này cũng có thể áp dụng để tổng hợp một số este của xenluloza với axit vô cơ.

Este hoá cũng xảy ra khi dùng cloanhydrit của axit, có mặt bazô hữu cơ làm chất liên kết với HCl tách ra từ phản ứng.

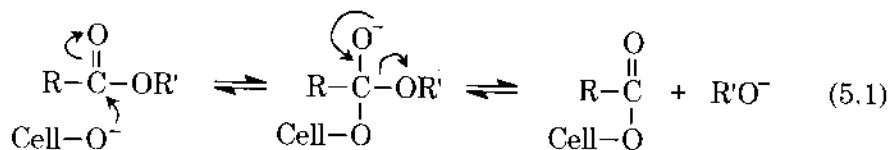
Phương pháp này được áp dụng để tổng hợp este của xenluloza với axit béo mạch dài.

Trong một số trường hợp, tác nhân này cũng được sử dụng để tổng hợp este của xenluloza với axit vô cơ.

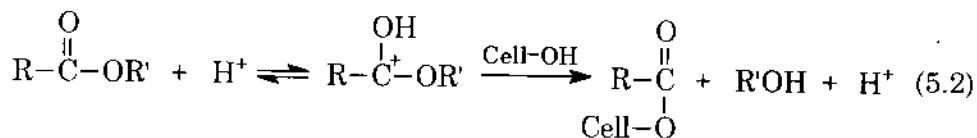
Este của xenluloza cũng hình thành nhờ quá trình chuyển este. Este dùng làm tác nhân để este hóa xenluloza là hợp chất chứa nhóm axyl dự định đưa vào phân tử xenluloza.

Phương pháp dựa trên phản ứng alcol phân este, trong đó xenluloza đóng vai trò của rượu. Phản ứng cũng tương tự như alcol phân các este bằng rượu phân tử thấp. Qua quá trình này, ta có thể tổng hợp các este khó thu được bằng các phương pháp khác như este của axit boric, axit chứa phospho, axit cacboxylic...

Dưới tác dụng của xúc tác bazơ, phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau (với dạng alcolat rút gọn):



Khi sử dụng xúc tác axit, phản ứng tiến hành theo sơ đồ sau:



Bản chất của este dùng làm tác nhân este hóa có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng phản ứng.

Trong quá trình alcol phân este của axit cacboxylic yếu, chỉ có liên kết axyl-oxy phân huỷ để tạo thành este của xenluloza chứa nhóm axyl.

Khi hằng số phân ly của axit cacboxylic tăng, mức độ thế của este xenluloza thu được cũng tăng lên.

Tuy nhiên, khi tăng độ phân cực của liên kết este quá giới hạn nhất định, cơ chế phản ứng thay đổi. Trong trường hợp này, xảy ra phản ứng phân huỷ cả liên kết axyl-oxy và liên kết alkyl-oxy, sản phẩm phản ứng đồng thời chứa nhóm axyl và nhóm alkyl.

Ví dụ, khi xenluloza alcol phản este của metanol với axit perflobutyric (hằng số phân ly $6,8 \cdot 10^{-1}$), sản phẩm là ete methyl-xenluloza, chứa một hàm lượng nhỏ nhóm perflobutryryl liên kết este (nghĩa là xảy ra phản ứng ete hoá thay vì este hoá).

Trên đây là các phương pháp tổng hợp truyền thống, dựa trên phản ứng thế H của nhóm hydroxyl trong xenluloza.

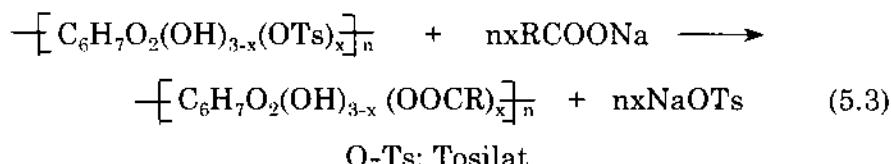
Phương pháp gần đây được áp dụng để tạo ra este xenluloza là thế nucleophil.

Theo phương pháp này, ta thu được sản phẩm este xenluloza khi cho một loại este xenluloza nào đó (chứa gốc axit dễ bị thay thế) làm nguyên liệu đầu để tác dụng với tác nhân nucleophil chứa nhóm thế định đính đưa vào xenluloza (chú ý phân biệt với trường hợp chuyển este đã trình bày ở phần trên).

Gốc axit của este xenluloza ban đầu thường là tosylat (từ axit *p*-toluensulfonic), mesylat (từ axit metansulfonic).

Trong một số trường hợp, este nguyên liệu có thể là xenluloza nitrat, xenluloza sulfat...

Phản ứng tiến hành theo sơ đồ sau:



Ví dụ, phản ứng thế nucleophil xảy ra khi este nguyên liệu là xenluloza tosylat tác dụng với dung dịch muối của axit cacboxylic (tác

nhân nucleophil) trong phenol hoặc DMF.

Sau 6 ÷ 12 h phản ứng ở 100 ÷ 105°C, ta thu được este xenluloza chứa gốc axit cacboxylic, thay cho gốc axit *p*-toluensulfonic.

Theo phương pháp trên, ta có thể tổng hợp được este xenluloza stearat, xenluloza oleat, với mức độ thế DS = 1,45 ÷ 1,5.

Công nghệ thế nucleophil đặc biệt hữu ích đối với một số loại este mà không tổng hợp được theo các giải pháp truyền thống, hoặc thực hiện được nhưng điều kiện quá khắt khe, ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

Cũng như nhiều loại dẫn xuất khác của xenluloza, các este xenluloza có thể được tổng hợp theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể.

Quá trình là đồng thể khi sản phẩm este hòa tan vào môi trường phản ứng.

Ngược lại, quá trình là dị thể khi cả nguyên liệu và sản phẩm đều ở dạng rắn.

Quá trình dị thể bao hàm cả phương án công nghệ đặc biệt, đó là este hoá trên bề mặt phân chia pha.

Thực hiện phản ứng trên bề mặt phân chia pha là phương pháp khá quen thuộc trong quá trình trùng ngưng tạo ra các hợp chất cao phân tử có nguồn gốc tổng hợp.

Phương pháp này cũng được áp dụng để tổng hợp este của xenluloza.

Hệ phản ứng gồm hai pha lỏng không tan lẫn, mỗi pha chứa một cấu tử phản ứng.

Ở ranh giới phân chia pha, các cấu tử phản ứng tác dụng với nhau, tạo thành sản phẩm este, liên tục di ra khỏi vùng phản ứng.

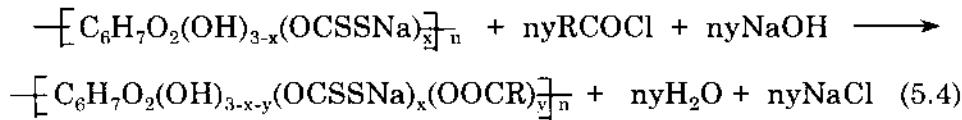
Để quá trình este hoá xenluloza xảy ra trên bề mặt phân chia pha, hệ phản ứng phải gồm hai pha lỏng, ví dụ một pha là nước hoặc dung

dịch kiềm loãng, pha khác là benzen hoặc toluen.

Nguyên liệu đầu là xenluloza xantogenat, với mức độ thế thấp, hòa tan trong dung dịch kiềm loãng.

Tác nhân este hóa là cloanhydrit của axit cacboxylic, hòa tan trong benzen hoặc toluen.

Phản ứng trên bề mặt phân chia pha xảy ra theo sơ đồ 5.4.



Este của xenluloza thu được sau phản ứng chứa cả nhóm chức dithiocarbonat và nhóm chức cacboxylat.

Sau khi cho este hỗn hợp tác dụng với dung dịch axit vô cơ loãng, ở 20°C, nhóm dithiocarbonat bị phân huỷ, ta thu được este của xenluloza với axit cacboxylic.

Theo phương pháp tổng hợp trên bề mặt phân chia pha, ta có thể thu được nhiều loại este của xenluloza, như este chứa nhóm *p*-nitrobenzoat, clocacboxylat, với DS = 1,0 ÷ 1,5.

Tác nhân este hóa dùng trong phương pháp này là cloanhydrit của các axit không bị thuỷ phân nhanh khi tiếp xúc với nước.

Nếu dùng cloanhydrit axetic làm tác nhân este hóa, ta không thu được sản phẩm, vì cloanhydrit axetic tác dụng với nước nhanh hơn với nhóm hydroxyl của xenluloza.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp este hóa trên bề mặt phân chia pha là có thể tiến hành quá trình ở nhiệt độ thấp, thời gian phản ứng ngắn.

Ví dụ, este của xenluloza với axit *p*-nitrobenzoic, với DS = 1,0 ÷ 1,5, hình thành sau 5 ÷ 10 phút phản ứng ở 0°C.

Cùng loại sản phẩm này, nếu tổng hợp theo phương pháp thông thường, ta cần 2 h phản ứng ở 80°C.

Este của xenluloza là loại dẫn xuất xenluloza được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trong thực tế.

Este của xenluloza phân thành hai loại, este của axit vô cơ và este của axit hữu cơ.

Các este của axit vô cơ thường gặp là este của xenluloza với axit nitric, axit dithio cacbonic, axit sulfuric, axit phosphoric, axit boric, axit clohydric, axit titanic...

Trong số các este của axit vô cơ, xenluloza nitrat là dẫn xuất được sản xuất và ứng dụng rộng rãi nhất.

Este của xenluloza với axit dithio cacbonic rất quan trọng, nhưng chỉ được sử dụng làm sản phẩm trung gian.

Este của xenluloza với axit hữu cơ rất phong phú và đa dạng.

Trong số các este của xenluloza với axit hữu cơ, xenluloza axetat được sản xuất và ứng dụng rộng rãi nhất.

Ngoài ra, nhiều loại este khác cũng được sử dụng trong thực tế, như este của xenluloza với axit propionic, butyric, xinnamic, salixylic.

Các este hỗn hợp (thường chứa hai loại nhóm thế), như este chứa axetat và một loại nhóm thế khác cũng là các hợp chất quan trọng trong sản xuất sơn và chất dẻo.

Este xenluloza cũng có loại chứa nitơ như xenluloza dialkyl diamino axetat, xenluloza axetat-N,N-dimetyl amino axetat và xenluloza propionat-3-morpholin butyrat.

Về nguyên liệu xơ, bột xenluloza cho chế biến hóa học cần có chất lượng cao. Điều này dễ nhận thấy khi so sánh yêu cầu về α -xenluloza ở bảng 5.1.

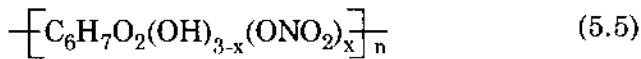
Bảng 5.1. Hàm lượng α -xenluloza trong bột giấy và
bột xenluloza cho chế biến hóa học

Loại bột xenluloza	Hàm lượng α -xenluloza, %
Bột giấy đã tẩy trắng	
Bột sulfit	89
Bột sulfat	70 ÷ 82
Bột xenluloza chế biến hóa học	
Bột sulfit:	
cho sợi viscoza	89 ÷ 93
cho sợi axetat	94 ÷ 95
Bột sulfat:	
cho sợi viscoza	93 ÷ 95
	95 ÷ 98
cho sợi kỹ thuật	96 ÷ 98
cho sợi axetat	98

5.2. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT VÔ CƠ

5.2.1. Xenluloza nitrat

Xenluloza nitrat là este của xenluloza với axit nitric. Công thức tổng quát của este này được thể hiện ở sơ đồ sau:



Qua công thức hoá học, ta có thể dễ dàng nhận ra rằng, nhóm nitro $-NO_2$ không trực tiếp liên kết với nguyên tử cacbon.

Do đó, tên gọi mà trong thực tế hay dùng là nitroxenluloza không phản ánh đúng bản chất liên kết hoá học của nhóm thế.

Thuật ngữ khoa học của este này là xenluloza nitrat.

5.2.1.1. Nitrat hoá xenluloza

Trong hoá học hữu cơ nói chung, hợp chất este có thể tạo thành khi một rượu tác dụng với một axit thích hợp.

Do đó, quá trình phản ứng tạo este từ xenluloza và axit nitric có thể biểu diễn theo sơ đồ sau:



Qua sơ đồ 5.6, ta thấy phản ứng giữa một rượu và một axit là quá trình thuận nghịch.

Nước hình thành trong quá trình este hoá có thể gây ra phản ứng thuỷ phân, phân huỷ nhóm nitrat.

Do đó, khi xenluloza tác dụng với axit nitric có nồng độ nhỏ hơn 63%, không tạo thành sản phẩm nitrat, mà chỉ xảy ra quá trình oxy hoá và thuỷ phân phân hủy liên kết glycozit.

Xenluloza tác dụng với axit nitric nồng độ 63 ÷ 75% chỉ tạo thành hợp chất phân tử có thành phần $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{.HNO}_3$. Hợp chất phân tử này không bền, dễ bị phân huỷ.

Với nồng độ axit cao hơn 75%, quá trình nitrat hoá mới thực sự xảy ra.

Khi tăng nồng độ axit nitric, mức độ thế cũng tăng dần. Với nồng độ axit nitric 96%, hàm lượng nitơ trong sản phẩm đạt 13%.

Tuy vậy, nhược điểm của phương pháp dùng đơn thuần axit nitric là giá thành cao, do axit nitric đắt tiền và lượng dùng lớn. Ứng với tỷ lệ lỏng/rắn là 30 ÷ 50, lượng axit dùng gấp 10 ÷ 20 lần so với lý thuyết.

Để giảm bớt lượng nguyên liệu axit nitric, ta có thể thực hiện phản ứng trong chất pha loãng.

Chất pha loãng có thể dùng là tetraclocacbon, cloroform, metylenclorua.

Khi thêm metylenclorua vào axit nitric, este xenluloza nitrat thu

được khá ổn định và có mức độ thế cao.

Khi dùng tác nhân nitrat hoá là axit nitric, nước luôn được tạo ra trong quá trình phản ứng, làm cân bằng chuyển dịch ngược lại, giảm mức độ thế.

Để ngăn ngừa khả năng này, ta có thể dùng thêm chất hút nước, như anhydrit axetic, anhydrit phosphoric hoặc axit sulfuric, axit phosphoric.

Nhờ hút nước khá triệt để, mức độ thế có thể đạt cao.

Ví dụ, khi dùng hỗn hợp gồm 50% axit nitric, 25% axit axetic băng, 25% anhydrit axetic, phản ứng ở 15°C, 5 h, sản phẩm xenluloza nitrat có mức độ thế DS gần đạt tối 3.

Kết quả tương tự cũng đạt được với chất hút nước là anhydrit phosphoric.

Tác nhân hút nước khác có hiệu quả cao là axit phosphoric.

Axit này không gây phản ứng thuỷ phân hoặc oxy hoá xenluloza, không tạo este với xenluloza.

Do đó, sản phẩm thu được có mức độ thế cao, khối lượng phân tử lớn, độ ổn định cao.

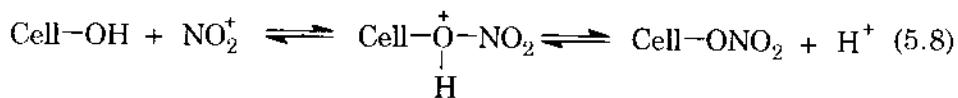
Khi hỗn hợp phân ứng là axit nitric, axit phosphoric và anhydrit phosphoric, phản ứng ở 0°C, độ trùng hợp của xenluloza nitrat tương tự độ trùng hợp của xenluloza ban đầu.

Phản ứng này được dùng trong phòng thí nghiệm để nghiên cứu gián tiếp xenluloza.

Tuy phương pháp hút nước bằng axit phosphoric hoặc anhydrit phosphoric rất hiệu quả, nhưng không kinh tế, nên trong công nghiệp thường dùng chất hút nước là axit sulfuric.

Ngoài tác dụng hút nước tách ra từ phản ứng este hoá, axit sulfuric còn gây trương nở xenluloza và có tác dụng xúc tác cho quá trình tạo tác nhân tấn công là ion NO_2^+ .

Khi dùng xúc tác axit sulfuric, phản ứng nitrat hóa xảy ra theo sơ đồ sau:

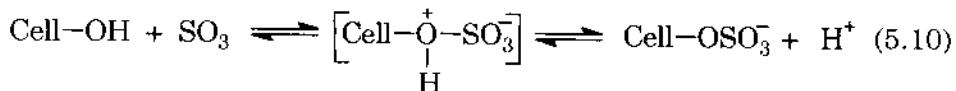
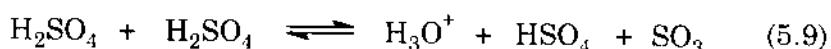


Phản ứng tạo ion nitro là cân bằng axit - bazơ, trong đó axit sulfuric là axit mạnh hơn, đóng vai trò axit, ngược lại, axit nitric là axit yếu hơn, đóng vai trò bazơ.

Ion nitro NO_2^+ có mức độ electrophyl cao, tấn công vào nhóm OH của xenluloza, tạo thành ion oxoni. Ion oxoni không bền, phân huỷ thành xenluloza nitrat và giải phóng proton trả lại môi trường.

Ngoài tác động tích cực đã kể ở trên, axit sulfuric cũng có ảnh hưởng xấu đến quá trình. Đó là khả năng tạo este với xenluloza.

Phản ứng tạo este xenluloza sulfat có thể biểu diễn theo sơ đồ:



Tác nhân tấn công là SO_3 tạo thành từ cân bằng axit - bazơ giữa hai phân tử axit sulfuric. SO_3 là tác nhân có mức độ electrophyl cao, phản ứng với nhóm hydroxyl của xenluloza, tạo thành ion oxoni. Tiếp đó, ion oxoni phân huỷ thành este xenluloza sulfat và giải phóng proton.

Este này không bền, dễ bị phân huỷ trong quá trình bảo quản, tạo thành các chất oxy hoá, dễ gây cháy nổ. Do đó, este này cần được loại bỏ.

Một số thông số công nghệ có ảnh hưởng tới tốc độ este hoá cũng như mức độ thế và chất lượng sản phẩm.

Axit sulfuric đóng vai trò hút nước, chất gây trương và chất xúc tác. Tuy nhiên, lượng dùng quá mức cần thiết sẽ gây ảnh hưởng xấu tới quá

trình nitrat hoá, như giảm tốc độ nitrat hoá, tăng khả năng tạo este xenluloza sulfat, tăng quá trình phân huỷ xenluloza. Do đó, trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng tỷ lệ về lượng axit sulfuric : axit nitric < 3 : 1.

Đối với mức độ thế, yếu tố quyết định là hàm lượng nước có trong hỗn hợp vào giai đoạn cuối của phản ứng.

Khi tăng hàm lượng nước, tốc độ thuỷ phân nhóm este tăng, làm mức độ thế giảm. Hơn nữa, khi tăng hàm lượng nước, quá trình thuỷ phân đứt mạch cũng như quá trình phân huỷ do oxy hoá tăng lên, làm giảm độ trùng hợp của sản phẩm.

Vai trò của mọi cấu tử đều quan trọng đối với quá trình nitrat hoá xenluloza. Do đó, có thể quan niệm hỗn hợp phản ứng nitrat hoá chính là tổ hợp của axit nitric, axit sulfuric và nước.

Thành phần hỗn hợp tối ưu để đạt mức độ thế DS = 2,7 (13,4% N) thể hiện ở bảng 5.2.

Bảng 5.2. Thành phần hỗn hợp nitrat hoá tối ưu

	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O
Tỷ lệ mol	1	2	2
% khối lượng	21,36	66,44	12,20

Với hỗn hợp ba cấu tử trên, khi hàm lượng nước thấp hơn 12%, mức độ thế tăng không đáng kể.

Trong điều kiện sản xuất, để đạt sản phẩm có độ trùng hợp cũng như mức độ thế phù hợp với yêu cầu, ta có thể thay đổi thành phần hỗn hợp nitrat hoá trong phạm vi rộng: axit nitric 15 ÷ 100%, axit sulfuric 0 ÷ 80%, nước 0 ÷ 20%.

Tỷ lệ lỏng / rắn cũng là yếu tố cần lưu ý khi nitrat hoá xenluloza.

Để hạn chế sự biến động lớn về nồng độ axit do nước hình thành trong phản ứng, quá trình este hoá thường được tiến hành với tỷ lệ lỏng / rắn (L/R) cao. Nhưng tỷ lệ L/R quá lớn sẽ ảnh hưởng tới năng

suất của thiết bị. Tỷ lệ I/R = 30 ÷ 50 thường được sử dụng trong công nghiệp.

Cũng có trường hợp đặc biệt, trong đó tỷ lệ I/R là 4 ÷ 5. Đó là phản ứng nitrat hoá xenluloza ở dạng tinh thể (sản phẩm của quá trình thuỷ phân chọn lọc, phá huỷ phần vô định hình, để lại phần tinh thể với mật độ cao).

Phần xenluloza tinh thể mật độ cao này hút ít chất lỏng nên tỷ lệ lỏng / rắn có thể giảm thiểu.

Một mạch phân tử xenluloza thường trải qua nhiều vùng tinh thể và nhiều vùng vô định hình, nên khi bị phá huỷ hết vùng vô định hình, khôi lượng phân tử xenluloza ở các vùng tinh thể khá đồng đều và đủ thấp, thích hợp cho sản phẩm sơn.

Nhiệt độ phản ứng cũng là thông số có thể sử dụng để điều chỉnh mức độ trùng hợp của xenluloza nitrat. Thông thường, quá trình nitrat hoá được thực hiện ở nhiệt độ 25 ÷ 30°C. Khi cần thu xenluloza nitrat độ nhớt thấp, phản ứng có thể tiến hành ở 35 ÷ 40°C, thậm chí 50°C. Trong phòng thí nghiệm, khi cần bảo toàn độ trùng hợp ban đầu của xenluloza, ta tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp, ví dụ ở 0°C.

Như đã đề cập ở trên, khi este hoá tạo xenluloza nitrat, một số phản ứng phụ xảy ra, ít nhiều ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm. Đó là quá trình tạo ra nhóm sulfat xenluloza xen lẫn các nhóm este nitrat, phân huỷ xenluloza do thuỷ phân và oxy hoá.

Các sản phẩm phụ này làm giảm chất lượng của xenluloza nitrat, khi bảo quản cũng như khi sử dụng. Do đó, cần có quá trình ổn định xenluloza nitrat mà mục đích chủ yếu là loại bỏ các sản phẩm có hại kể trên, cũng như loại bỏ các axit vô cơ còn bị xơ hấp phụ.

Để phân huỷ este xenluloza sulfat, tức là phân huỷ nhóm sulfat liên kết dạng este với xenluloza, ta có thể đun nóng xenluloza nitrat trong dung dịch axit sulfuric nồng độ 0,1 ÷ 0,2%. Để hoà tan phần xenluloza nitrat mạch ngắn, kết quả của quá trình thuỷ phân và oxy hoá, sản phẩm được đun sôi trong dung dịch natri cacbonat hoặc natri

hydroxit loãng. Sau đó, xenluloza nitrat được rửa nhiều lần bằng nước nóng để tách hết các chất còn bị hấp phụ bởi sản phẩm dạng xơ.

5.2.1.2. Phương pháp tổng hợp xenluloza nitrat

Xenluloza nitrat có thể thu được theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể. Tuy vậy, trong công nghiệp ta thường áp dụng phương pháp dị thể.

Ở nhà máy công suất lớn, quá trình nitrat hoá tiến hành trong thiết bị liên tục, nằm ngang, có thể quay để khuấy đảo. Với xí nghiệp công suất nhỏ, quá trình thường được thực hiện trong thiết bị gián đoạn, trình độ công nghệ vừa phải.

Nguyên liệu để sản xuất xenluloza nitrat có thể là bông vụn hoặc xenluloza gỗ có độ tinh khiết cao.

Ở phương pháp gián đoạn, quá trình nitrat hoá được thực hiện trong thiết bị đứng, tiết diện elip, có hai hệ máy khuấy, quay ngược chiều nhau.

Thông số công nghệ chủ yếu của quá trình nitrat hoá là thành phần hỗn hợp nitrat hoá, tỷ lệ L/R, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Các thông số công nghệ được lựa chọn tùy theo mục đích sử dụng của sản phẩm. Phương án công nghệ có thể thay đổi, tùy thuộc vào các nhà sản xuất. Một phương án công nghệ được trình bày ở bảng 5.3, với tỷ lệ L/R = 50/1.

Bảng 5.3. Thông số kỹ thuật quá trình nitrat hoá xenluloza bông vụn

Mục đích sử dụng xenluloza nitrat	Thành phần hỗn hợp nitrat hoá			Thời gian phản ứng, phút	Nhiệt độ, °C
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
Chất nổ	22,5	57,0	20,5	60	40
Phim, sơn	20,0	63,0	17,0	60	40 ÷ 50
Chất dẻo	20,0	60,0	20,0	60	40

Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp được đưa qua thiết bị ly tâm. Ở đây chất lỏng tách ra nhờ quay ly tâm. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm xơ được đưa sang thiết bị rửa. Quá trình rửa có thể thực hiện trong thiết bị có đáy lưỡi.

Để bảo đảm tách triệt để các tạp chất, khôi xơ được đưa vào thiết bị nghiền để giảm kích thước hạt. Quá trình được thực hiện trong thiết bị nghiền, giống như các máy nghiền dùng trong công nghệ giấy.

Khi lô dao quay, huyền phù xenluloza nitrat chuyển vào khoảng không gian giữa dao bay và dao đế. Ở đó, xơ bị cắt ngắn, bị đánh rơi, tạo điều kiện để các tạp chất chuyển vào pha lỏng.

Sau khi nghiền, xenluloza nitrat được đưa vào thiết bị rửa - gạn. Ở đây sản phẩm được rửa bằng nước nóng $90 \div 95^{\circ}\text{C}$, rồi gạn phần lỏng. Lặp lại quá trình rửa - gạn bằng nước nóng một số lần, sau đó rửa bằng nước lạnh.

Nhờ quá trình ổn định, hàm lượng axit sulfuric trong xenluloza nitrat giảm từ 1% xuống còn 0,05%.

Sau khi rửa bằng nước, xenluloza nitrat được đưa vào thiết bị ly tâm để tách nước.

Tiếp đó sản phẩm được rửa bằng alcol rồi ly tâm. Quá trình rửa bằng alcol và ly tâm được lặp lại đến khi tách hết nước khỏi sản phẩm. Sau khi ly tâm lần cuối, hàm lượng alcol trong sản phẩm xenluloza nitrat còn $25 \div 30\%$. Xenluloza nitrat ở trạng thái ướt này được đóng thùng để đem đi sử dụng.

Ở Mỹ, các nhà công nghệ đề xuất phương án dùng $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ thay cho H_2SO_4 làm tác nhân dehydrat hoá.

Hỗn hợp nitrat hoá chứa $45 \div 94\%$ HNO_3 , $3,3 \div 34\%$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $2,7 \div 21\%$ H_2O . Các chất thải được xử lý qua trao đổi ion; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ được tái sử dụng.

Phương án này thân thiện với môi trường hơn so với phương pháp dùng H_2SO_4 .

5.2.1.3. Tính chất và ứng dụng xenluloza nitrat

Tính chất của xenluloza nitrat phụ thuộc vào mức độ thế DS, độ trùng hợp DP và độ đa phân tán.

Để hòa tan xenluloza nitrat, ta có thể dùng dung môi một cấu tử hoặc hệ dung môi gồm hai, ba cấu tử (cả chất phân cực và chất không phân cực) để dễ điều chỉnh tính chất của hệ sơn hoặc hệ dung dịch.

Xenluloza nitrat tương đối bền dưới tác dụng của axit loãng. Nhưng trong môi trường axit đậm đặc, xenluloza nitrat bị depolyme hoá và denitrat hoá. Xenluloza nitrat cũng kém bền dưới tác dụng của môi trường kiềm, trong đó, xảy ra quá trình denitrat hoá, oxy hoá, tạo các nitơ oxit, axit formic...

Theo lý thuyết, mononitrat chứa 6,76% nitơ, dinitrat chứa 11,11% nitơ và trinitrat chứa 14,14% nitơ. Các sản phẩm thương mại thường chứa lượng nitơ thấp hơn giá trị lý thuyết của trinitrat, ứng với DS trong khoảng 1,8 ÷ 2,7.

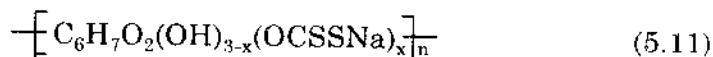
Phạm vi ứng dụng của xenluloza nitrat được tóm tắt ở bảng 5.4.

Bảng 5.4. Phạm vi ứng dụng của xenluloza nitrat

DS	DP	Dung môi	Hoá dẻo	Lĩnh vực ứng dụng
1,8 ÷ 2,0	300 ÷ 600	etanol	campho	chất dẻo
1,9 ÷ 2,3	180 ÷ 300	axeton, MEK este ete + etanol	dibutylphthalat tricresylphosphat	sơn
2,0 ÷ 2,3	400 ÷ 800	este axeton ete + etanol	campho	Phim
2,4 ÷ 2,8	1000 ÷ 2000	axeton		Chất nổ

5.2.2. Xenluloza xanthat

Xenluloza xanthat (hoặc xenluloza xanthogenat) có công thức tổng quát như sau:



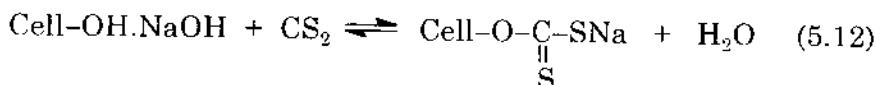
Xenluloza xanthat là muối của axit xenluloxanthogenic.

Axit xenluloxanthogenic là este của rượu (trong trường hợp này là xenluloza) với axit dithiocacbonic.

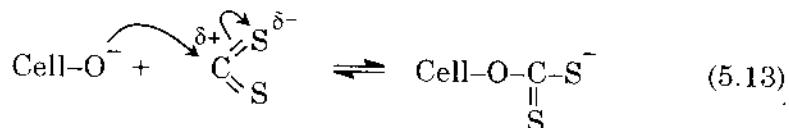
Trong thực tế, dạng axit không bền nên các nhà công nghệ phải chuyển chúng thành dạng muối natri bền vững hơn, làm sản phẩm trung gian cho quá trình sản xuất sợi hoặc màng.

5.2.2.1. Xanthogenat hóa

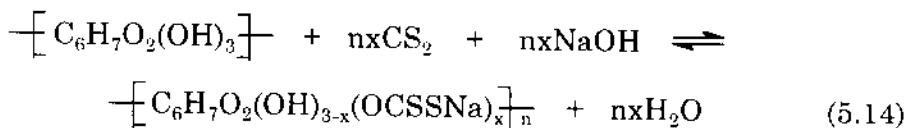
Khi cho cacbondisulfua tác dụng với alcalixenluloza (dạng hợp chất phân tử hoặc dạng alcolat), phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



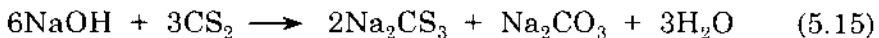
Cơ chế phản ứng viết theo dạng alcolat rút gọn:



Dạng tổng quát của phản ứng có thể biểu diễn theo phương trình 5.14.



Khi cacbondisulfua tác dụng với alcalixenluloza, ngoài hướng chính tạo thành xenluloza xanthogenat, luôn xảy ra một loạt phản ứng phụ, tiêu hao tác nhân CS_2 . Chẳng hạn, cacbondisulfua tổn hao theo phản ứng sau:



Tuỳ điều kiện phản ứng, có thể xuất hiện hàng loạt sản phẩm phụ khác nhau. Xenluloza xanthogenat vốn không màu hoặc phớt vàng, nhưng vì có mặt các sản phẩm phụ, dung dịch xenluloza xanthogenat trở nên có màu da cam.

Cacbondisulfua càng tiêu hao mạnh, khi trong nguyên liệu xơ còn có hemixenluloza, ví dụ xylan. Hiện tượng này được giải thích như sau: xylan chứa các nhóm hydroxyl, nên cũng bị xanthogenat hoá. Tuy vậy, hợp chất xylanxanthogenat này kém bền, nhóm dithiocacbonat dễ bị phân huỷ, giải phóng ra cacbondisulfua. Cacbondisulfua lại tác dụng với natri hydroxit tự do, tạo thành trithiocacbonat.

Mục đích của quá trình xanthogenat hoá xenluloza là tạo ra sản phẩm trung gian chứa nhóm dithiocacbonat, hòa tan được trong dung dịch kiềm. Do đó, không nhất thiết phải có sản phẩm mức độ thế thật cao, vì với mức độ thế DS = 0,5 ÷ 0,6 (hoặc $\gamma = 50 \div 60$), xenluloza xanthogenat đã hòa tan tốt trong dung dịch kiềm.

Trong quá trình tạo ra alcalixenluloza cho xanthogenat hoá, nồng độ NaOH ảnh hưởng rất lớn đến mức độ thế của xanthogenat.

Ở nồng độ kiềm thích hợp, quá trình phân huỷ liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza xảy ra mạnh, tạo khả năng thu xenluloza xanthogenat có mức độ thế đủ cao.

Nếu dùng dung dịch kiềm có nồng độ quá cao để tạo ra alcalixenluloza, sau khi ép kiềm dư, lượng NaOH còn lại lớn cũng có tác dụng phân huỷ mạnh xenluloza xanthogenat, làm giảm mức độ thế.

Ngược lại, nếu dùng dung dịch kiềm nồng độ quá thấp để gia công xenluloza, liên kết hydro giữa các mạch phân tử xenluloza ít bị phân huỷ, sự phân bố nhóm thế không đều, đồng thời mức độ thế cũng giảm.

Hiệu quả sử dụng cacbondisulfua cho phản ứng chính cũng phụ thuộc vào số lượng kiềm tự do còn lại trong alcalixenluloza. Khi giảm

hàm lượng kiềm tự do, tiêu hao cacbondisulfua cho phản ứng phụ giảm.

Cũng như đa số các phản ứng este hoá, trong quá trình xanthogenat hoá xenluloza, các nhóm hydroxyl rượu bậc một và bậc hai đều có khả năng tham gia phản ứng. Tuy nhiên, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl thường khác nhau.

Trong quá trình este hoá, dưới tác dụng của xúc tác axit, để thu xenluloza axetat, các nhóm hydroxyl rượu bậc một ở C₆ thường dễ bị este hoá hơn so với hydroxyl rượu bậc hai.

Ngược lại, trong quá trình este hoá để thu xenluloza xanthogenat, ở điều kiện bình thường trong công nghiệp, chỉ có 20% số nhóm thế dithiocacbonat nằm ở C₆, 80% số nhóm thế còn lại nằm ở cacbon rượu bậc hai, đặc biệt là C₂.

Nhóm OH ở C₂ phản ứng este hoá nhanh nhất, nhưng ở vị trí này nhóm thế dithiocacbonat lại kém bền hơn so với vị trí C₆.

Nhiệt độ phản ứng este hoá không những ảnh hưởng tới sự phân bố nhóm thế trong đơn vị mắt xích của xenluloza, mà còn ảnh hưởng tới tốc độ quá trình cũng như mức độ thế cực đại.

Khi các điều kiện khác nhau, nhiệt độ tăng, phản ứng xảy ra nhanh, sớm đạt tới giá trị cực đại của mức độ thế, nhưng mức độ thế đó lại thấp hơn so với phản ứng ở nhiệt độ thấp.

Trong suốt quá trình tạo ra dung dịch viscoza, độ trùng hợp của xenluloza nguyên liệu liên tục giảm.

Tại các khâu kiềm hoá, đánh太极, ủ chín sơ bộ, xanthogenat hoá, độ trùng hợp đều giảm đi với mức độ nào đó. Nhưng độ trùng hợp giảm mạnh nhất là ở công đoạn ủ chín sơ bộ.

Nguyên liệu xenluloza ban đầu với độ trùng hợp khoảng 800 ÷ 1100, sau khi đi qua các công đoạn trên, độ trùng hợp giảm xuống còn 200 ÷ 450 (giá trị DP cao là dành cho sản xuất sợi kỹ thuật).

Để tạo sợi hoặc màng, quá trình được tiến hành theo phương pháp dung dịch, do đó độ nhớt dung dịch không được phép quá cao.

Độ nhớt dung dịch lớn sẽ cản trở quá trình tạo sợi hoặc màng. Vì vậy, các nhà sản xuất đã chủ động tiến hành depolyme hoá xenluloza để giảm độ nhớt dung dịch.

5.2.2.2. Tính chất của dung dịch xenluloza xanthogenat

Dung dịch xenluloza xanthogenat trong môi trường kiềm loãng là dung dịch nhớt, nên được gọi là viscoza. Sợi được tạo thành từ dung dịch nhớt này là sợi viscoza, một loại sợi nhân tạo.

Thông số quan trọng của dung dịch nhớt dùng để tạo sợi là hàm lượng xenluloza xanthogenat và nồng độ NaOH.

Hàm lượng các cấu tử này có thể thay đổi trong giới hạn rộng, tùy thuộc vào loại sản phẩm cuối cùng và công nghệ tạo sợi hoặc màng.

Thông thường, dung dịch để tạo sợi chứa 7 + 10% xenluloza xanthogenat và 5 + 8% natri hydroxit cùng nhiều hợp chất lưu huỳnh và cacbonat. Để cải thiện tính chất dung dịch, các nhà sản xuất còn bổ sung chất hoạt động bề mặt như amin béo, polyglycol, với hàm lượng 1 ppm.

Cũng như các chất điện ly cao phân tử khác, độ nhớt của dung dịch xenluloza xanthogenat phụ thuộc nồng độ kiềm.

Trong dung dịch kiềm, xenluloza xanthogenat kém bền về hóa học. Theo thời gian, quá trình phân huỷ nhóm dithiocacbonat dần dần xảy ra, DS liên tục giảm, tính chất hóa lý, đặc biệt độ nhớt và độ ổn định đổi với chất điện ly thay đổi đáng kể. Quá trình giữ hỗn hợp, trong đó, xảy ra biến đổi hóa học và hóa lý, gọi là ủ chín viscoza. Do mức độ thế luôn luôn giảm trong quá trình ủ chín, nên phản ứng xanthogenat hoá alcalixenluloza thường được tiến hành với DS cao hơn mức cần thiết.

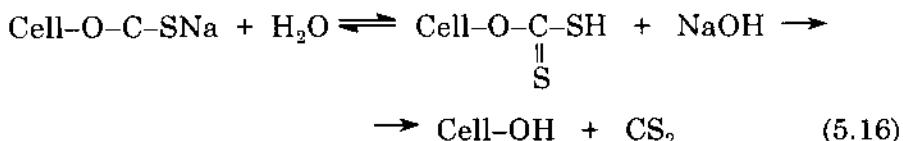
Trong quá trình ủ chín, tốc độ thuỷ phân các nhóm dithiocacbonat khác nhau đối với các liên kết este ở các nguyên tử cacbon bậc một và bậc hai. Hằng số tốc độ thuỷ phân ở C₂ và C₃ lớn hơn 10 lần so với thuỷ phân liên kết este ở C₆.

Hơn nữa, tỷ lệ vận tốc thuỷ phân còn phụ thuộc vào nồng độ natri hydroxit trong dung dịch nhớt. Mức độ khác nhau lớn chỉ xảy ra khi

nồng độ natri hydroxit nhỏ. Nếu tăng nồng độ kiềm trong dung dịch nhớt, mức độ chênh lệch về vận tốc giảm đi. Khi nồng độ kiềm lớn hơn 20%, tốc độ tách nhóm dithiocacbonat ở C₆ lại cao hơn ở C₂ và C₃.

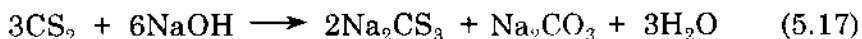
Tuy nhiên, trong thực tế sản xuất, quá trình ủ chín không bao giờ thực hiện ở nồng độ này.

Trong quá trình thuỷ phân tách bột nhom dithiocacbonat, cacbon-disulfua được giải phóng trở lại theo sơ đồ 5.16:



Một phần cacbondisulfua vừa được giải phóng có thể lại tham gia phản ứng este hoá xenluloza. Nhờ đó, sau khi ủ chín, mức độ thế của xenluloza xanthogenat tuy giảm, nhưng sự phân bố nhóm thế trở nên đồng đều hơn trên toàn bộ dài mạch phân tử xenluloza xanthogenat.

Cacbondisulfua và natri hydroxit tạo ra khí thuỷ phân dithiocacbonat có thể lại tác dụng với nhau, tạo thành muối và nước theo sơ đồ sau:



Tốc độ thuỷ phân tách nhóm dithiocarbonat phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và nồng độ dung dịch kiềm.

Khi tăng nồng độ kiềm đến 7 ÷ 8%, tốc độ thuỷ phân chậm lại, sau đó, tốc độ thuỷ phân lại tăng, khi tiếp tục tăng nồng độ kiềm.

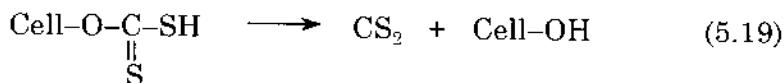
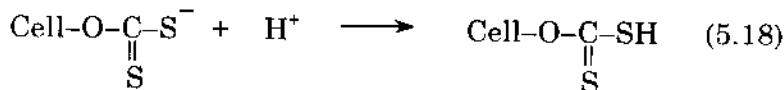
Khi tăng nhiệt độ, tốc độ quá trình ủ chín tăng. Tuỳ theo các quy trình công nghệ, nhiệt độ ủ chín và thời gian ủ chín thay đổi trong giới hạn rộng. Ở nhiệt độ $16 \div 18^{\circ}\text{C}$, quá trình ủ chín kéo dài trong khoảng $40 \div 80$ h. Để tăng tốc, giảm thời gian ủ chín và nâng cao năng suất thiết bị, nhiệt độ ủ chín có thể là $20 \div 25^{\circ}\text{C}$ hoặc cao hơn.

Trong quá trình ủ chín, hàm lượng nhóm dithiocacbonat giảm, dẫn đến giảm mức độ solvat hoá, tương ứng giảm độ ổn định của dung dịch xanthuloza xanthogenat dưới tác dụng của chất dien ly.

Độ ổn định của dung dịch xenluloza xanthogenat dưới tác dụng của chất điện ly đặc trưng cho độ chín của viscoza. Độ chín là thông số quan trọng trong quá trình sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan.

Mức độ este hoá càng thấp, lượng chất điện ly dùng để đông tụ xenluloza từ dung dịch xenluloza xanthogenat càng thấp, độ chín của viscoza càng cao.

Xenluloza xanthogenat dễ bị phân huỷ dưới tác dụng của axit. Khi cho dung dịch axit sulfuric tác dụng với dung dịch xenluloza xanthogenat (trong môi trường kiềm), nhóm dithiocacbonat bị phân huỷ, hoàn nguyên xenluloza và giải phóng cacbondisulfua. Quá trình phân huỷ xảy ra theo các sơ đồ sau:

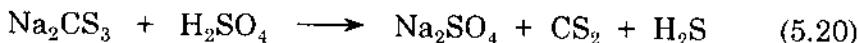


Dưới tác dụng của axit sulfuric, dạng muối dithiocacbonat chuyển thành axit. Dạng axit dithiocacbonic kém bền, phân huỷ tiếp, hoàn nguyên xenluloza dưới dạng kết tủa, đó là xenluloza II.

Tốc độ phân huỷ xenluloza xanthogenat phụ thuộc nồng độ axit sulfuric và nhiệt độ.

Phản ứng hoàn nguyên xenluloza dưới tác dụng của axit sulfuric được áp dụng để sản xuất sợi viscoza từ dung dịch xenluloza xanthogenat.

Axit sulfuric còn có tác dụng trung hoà natri hydroxit có trong dung dịch xenluloza xanthogenat và tham gia một loạt phản ứng khác, trong đó có phản ứng ở sơ đồ 5.20.

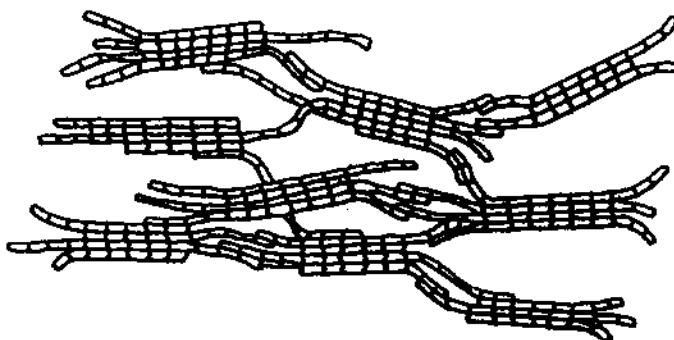


Các chất hình thành do các phản ứng trên đây khuếch tán từ tia gel ra môi trường của bể đông tụ.

Một số chất thoát ra ngoài dưới dạng khí, gây ô nhiễm môi trường.

Một phần các chất tạo ra theo các phương trình hoá học trên còn nằm lại trong sợi, được tách ra ở các công đoạn tiếp theo.

Nói chung các sợi hoàn nguyên có hình thái cấu trúc như ở hình 5.1.



Hình 5.1. Hình thái cấu trúc của xenluloza trong sợi hoàn nguyên.

5.2.2.3. Phương pháp sản xuất sợi viscoza

Quá trình sản xuất sợi viscoza hoặc màng xenlophan được tiến hành qua nhiều công đoạn.

Nguyên liệu xenluloza gỗ, với hàm lượng α -xenluloza $90 \div 95\%$ (hoặc $96 \div 98\%$ cho sợi kỹ thuật), hàm lượng tro thấp, độ trùng hợp $800 \div 1100$, khá đồng đều về khối lượng phân tử, được dùng để sản xuất sợi viscoza dân dụng và sợi kỹ thuật.

Xenluloza qua kiềm hoá để tạo ra alcalixenluloza.

Sau khi tách bớt kiềm dư, alcalixenluloza được đánh太极拳 rồi ủ chín sơ bộ để giảm bớt độ trùng hợp, dưới tác dụng của oxy trong môi trường kiềm.

Tiếp đó alcalixenluloza được xanthogenat hoá bằng cacbon-disulfua. Xenluloza xanthogenat tạo ra do quá trình este hoá hòa tan trong dung dịch kiềm loãng và được lọc tách các phần không tan.

Sau khi tách tạp chất, dung dịch nhớt (viscoza) được đem đi ủ chín để giảm bớt mức độ este hoá và phân bố nhóm thế đều hơn trên mạch xenluloza xanthogenat.

Dung dịch xenluloza xenthogenat tiếp đó được nén qua bộ phận tạo sợi (là đĩa kim loại với nhiều lỗ nhỏ, kích thước tùy thuộc từng loại sợi), hình thành các tia dung dịch dì trong bể kết tủa (đồng tụ).

Dưới tác dụng của axit và một số loại muối, tia dung dịch xenluloza xenthogenat dần dần bị kết tủa thành sợi.

Qua một số công đoạn tiếp theo, ta thu được sợi xenluloza hoàn nguyên, gọi là sợi viscoza.

* Kiềm hóa tạo alcalixenluloza

Xenluloza được ngâm trong dung dịch NaOH, nồng độ 18 ÷ 22%. Dưới tác dụng của kiềm, alcalixenluloza hình thành, đồng thời xảy ra quá trình tách hemixenluloza và một số tạp chất khác ra khỏi nguyên liệu sơ.

Theo phương pháp gián đoạn, lượng dung dịch kiềm gấp 20 lần lượng xenluloza. Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ 17 ÷ 45°C hoặc ở nhiệt độ cao hơn tùy theo giấy chuyên công nghệ và thiết bị.

Sau khi kiềm hóa, dung dịch kiềm dư được ép tách ra, đến khi xenluloza ướt có khối lượng gấp 2,65 ÷ 2,85 lần so với xenluloza ban đầu. Dung dịch kiềm dư được tách ra có chứa hemixenluloza với hàm lượng khoảng 16 ÷ 18 g/l. Phần dung dịch này được đưa trở lại chu trình sản xuất nên cần tách bỏ lượng hemixenluloza hòa tan.

Alcalixenluloza, sau khi ép tách dịch, được đưa vào thiết bị đánh hơi và nghiền nhỏ để tạo điều kiện cho xơ tiếp xúc với oxy, thực hiện quá trình depolyme hóa trong công đoạn tiếp theo.

* Ủ chín sơ bộ

Sau khi nghiền hơi, alcalixenluloza được đưa vào thiết bị ủ chín sơ bộ. Tại đây độ trùng hợp của xenluloza giảm mạnh, do tác dụng của oxy trong môi trường kiềm.

Thiết bị ủ chín sơ bộ có thể là hệ thống băng chuyên hoặc thiết bị hình trụ nằm ngang.

Các thông số như nhiệt độ, thời gian, được lựa chọn phù hợp với yêu cầu về độ trùng hợp của từng loại sản phẩm.

Quá trình ủ chín sơ bộ trong thiết bị gián đoạn thường được tiến hành ở $20 \div 30^{\circ}\text{C}$, 16 \div 20 h.

Tăng năng suất thiết bị và giảm thời gian phản ứng bằng cách tăng nhiệt độ ủ chín sơ bộ.

Ví dụ, có thể thực hiện quá trình trong hai thiết bị hình trụ nằm ngang, đặt nối tiếp. Trong thiết bị đầu tiên, thực hiện quá trình ở $50 \div 60^{\circ}\text{C}$. Ở thiết bị hình trụ nằm ngang thứ hai, nhiệt độ của khói bột là $24 \div 30^{\circ}\text{C}$, phù hợp với nhiệt độ quá trình xanthogenat hoá ở công đoạn tiếp theo.

Phương pháp khác để giảm thời gian ủ chín sơ bộ alcalixenluloza là dùng xúc tác để tăng vận tốc phản ứng oxy hoá - depolyme hoá.

Xúc tác thường dùng là muối của kim loại đa hoá trị, như mangan, coban, hoặc một số kim loại khác.

* Xanthogenat hoá xenluloza

Quá trình xanthogenat hoá xenluloza thực hiện trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục, phương pháp khô hoặc phương pháp ướt.

Ở các xí nghiệp cũ, quá trình tạo xenluloza xanthogenat thường được tiến hành trong thiết bị gián đoạn. Đó là thiết bị hình trụ nằm ngang, quay với tốc độ $2 \div 4$ vòng/phút để khuấy đảo hỗn hợp phản ứng.

Sau khi nạp alcalixenluloza, thiết bị được đóng kín. Tiếp đó, cacbondisulfua được nạp vào qua trực rỗng của thiết bị. Phản ứng tiến hành ở 30°C . Với lượng cacbondisulfua là $22 \div 55\%$ so với xenluloza (thông thường là $28 \div 35\%$), mức độ thế của xenluloza xanthogenat có thể đạt $0,5 \div 0,6$.

Để tăng mức độ đồng đều của sản phẩm, quá trình có thể thực hiện

qua hai giai đoạn.

Ở giai đoạn đầu, nạp cacbondisulfua, hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ thấp. Nhờ khuấy trộn tốt, cacbondisulfua phân bố đều trong khói bột.

Trong giai đoạn tiếp theo, nhiệt độ được nâng lên để tiến hành phản ứng este hoá. Tiếp đó, hỗn hợp đi vào thiết bị hòa tan.

Quá trình xanthogenat hoá cũng có thể tiến hành trong thiết bị liên tục. Thiết bị phản ứng là tháp đứng, có hệ thống khuấy trộn và vận chuyển bột từ trên xuống dưới.

Alcalixenluloza và cacbondisulfua nạp vào từ phía trên của thiết bị. Khối phản ứng được liên tục khuấy đảo và chuyển dần xuống phần dưới của thiết bị để ra ngoài. Để tăng tốc độ phản ứng, giảm thời gian lưu, quá trình xanthogenat hoá được tiến hành ở nhiệt độ cao.

Trong quá trình gián đoạn cũng như liên tục, khi tăng nhiệt độ, năng suất thiết bị tăng. Nhưng tốc độ phản ứng giữa cacbondisulfua với kiềm cũng tăng, tiêu hao nhiều cacbondisulfua cho phản ứng phụ.

Ngoài ra, khi nhiệt độ tăng, sản phẩm phản ứng kém đồng đều trên toàn bộ mạch phân tử xanthogenat, vì quá trình được rút ngắn, chưa đủ thời gian để phân bố lại nhóm thế (este hoá - thuỷ phân tách bớt nhóm dithiocacbonat - este hoá trở lại).

Do đó, để thu xenluloza xanthogenat cho loại sợi có độ bền cơ học cao, chất lượng tốt, quá trình este hoá thường được tiến hành ở nhiệt độ thấp.

Phản ứng xanthogenat hoá xenluloza cũng có thể được tiến hành theo phương pháp ướt, trong đó pha lỏng là hệ nhũ tương.

Khi dùng dung dịch kiềm với số lượng lớn hơn và dùng thêm chất hoạt động bề mặt để bảo vệ hệ nhũ tương của cacbon disulfua trong dung dịch kiềm, phản ứng xảy ra đồng đều hơn trong toàn khói bột.

* Ủ chín

Sau khi xanthogenat hoá xenluloza đến mức độ thế cần thiết, hỗn hợp phản ứng được đưa vào thiết bị hòa tan (hoặc quá trình hòa tan

thực hiện ngay trong thiết bị xanthogenat hoá).

Dung dịch xenluloza xanthogenat trong kiềm được lọc để tách bỏ tạp chất cơ học và phần xenluloza không tan.

Sau khi tách tạp chất, dung dịch nhớt (viscoza) được ủ chín.

Dung dịch xenluloza xanthogenat thường chứa khoảng 7 ÷ 10% xenluloza, 5 ÷ 8% NaOH. Tỷ lệ giữa natri hydroxit và xenluloza thay đổi tuỳ theo yêu cầu của từng loại sợi.

Trong quá trình ủ chín, các chất khí cũng được tách ra ngoài.

Như đã trình bày ở trên, trong một số trường hợp, quá trình ủ chín cần tiến hành với tốc độ chậm. Để làm chậm quá trình ủ chín, có thể dùng natri sulfit để điều chỉnh tốc độ oxy hoá khử.

Quá trình ủ chín dung dịch xenluloza xanthogenat cho sợi dùng trong kỹ thuật có thể tiến hành ở 20 ÷ 25°C, 16 ÷ 20 h hoặc lâu hơn.

Trong quá trình ủ chín, độ nhớt của dung dịch biến đổi mạnh. Lúc đầu độ nhớt giảm nhanh xuống cực tiểu, sau đó tăng dần và sau một giai đoạn, độ nhớt đột ngột tăng lên.

Trong thực tế, thời điểm đưa dung dịch xanthogenat đi tạo sợi ứng với giai đoạn độ nhớt thấp.

* Quá trình đông tụ tạo sợi viscoza

Dung dịch xenluloza xanthogenat được nén qua phin tạo sợi, dưới áp lực khoảng $3 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Phin tạo sợi là đĩa kim loại chống ăn mòn, trên đó có hệ thống lỗ nhỏ, đường kính khoảng 50 ÷ 250 μm tuỳ từng loại sợi.

Khi đi qua các lỗ nhỏ, tia dịch xanthogenat đi vào bể đông tụ. Tại đây, dưới tác dụng của axit sulfuric, liên kết este trong xenluloza xanthogenat bị phân huỷ, hoàn nguyên xenluloza.

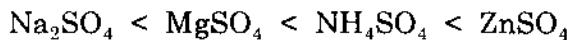
Thành phần của bể đông tụ phụ thuộc vào loại sợi viscoza.

Đối với loại sợi bình thường, dung dịch xanthat (7 ÷ 10% xenluloza với 25 ÷ 35% CS₂, 5 ÷ 7% NaOH) đi qua bể đông tụ chứa trên 80 g/l axit sulfuric.

Nếu trong bể đông tụ chỉ có dung dịch axit sulfuric, quá trình phân huỷ este sẽ xảy ra quá nhanh. Trong trường hợp đó, tốc độ phản ứng ở phần ngoài của tia dung dịch lớn hơn nhiều so với phản ứng trong lòng tia dịch.

Tốc độ kết tủa xenluloza ở phần ngoài và phần trong của sợi, do vậy, cũng không đồng nhất. Điều này gây ảnh hưởng xấu đến tính chất cơ lý của sợi viscoza.

Để khắc phục nhược điểm trên, cần cho thêm vào bể đông tụ cầu từ thứ hai là muối. Muối có tác dụng làm cho quá trình đông tụ xảy ra êm đềm hơn. Khả năng làm chậm quá trình kết tủa được xếp theo trật tự sau:

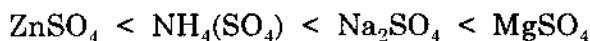


1 1,1 1,4 4,5

Trong dãy so sánh trên, muối kẽm có tác dụng làm chậm mạnh hơn cả, vì ion có khả năng tạo hợp chất dạng muối với hai nhóm thế dithiocacbonat. Dạng muối này chuyển về dạng axit dithiocacbonic chậm hơn, do đó, quá trình phân huỷ liên kết este êm đềm hơn.

Thực tế, các máng đông tụ thường chứa 150 ÷ 300 g/l natri sulfat, 10 ÷ 20 g/l kẽm sulfat.

Để chuyển tia dung dịch thành gel rồi thành sợi ở pha rắn, cần tách nước ra khỏi tia dịch. Muối cũng có tác dụng tách nước, giảm độ trương của gel. Khả năng làm giảm độ trương hoặc tách nước từ tia dịch được xếp theo trật tự sau:



Như vậy, nồng độ các muối sulfat cùng với axit sulfuric là thông số kỹ thuật quan trọng của quá trình tạo sợi viscoza từ xenluloza xanthogenat.

Một thông số công nghệ quan trọng khác là nhiệt độ của quá trình đông tụ. Thông thường, quá trình kết tủa diễn ra ở 45° ÷ 50°C. Một số trường hợp, có thể tăng nhiệt độ bể kết tủa lên 55°C.

Sau khi kết tủa, sợi được rửa sạch khỏi các tạp chất, được tẩy trắng bằng hypoclorit hoặc hydroperoxit. Tiếp đó, sợi được làm bóng bằng glyxerin, natri axetat... rồi sấy khô.

Để sợi có độ bền cao hơn, sau khi ra khỏi bể đông tụ, sợi còn được kéo căng để tăng mức độ định hướng của các đại phân tử.

Để sản xuất sợi bền cao dùng trong kỹ thuật, dung dịch xanthat thường chứa 7,5% xenluloza với $38 \div 40\%$ CS_2 , 7% NaOH.

Để làm chậm quá trình đông tụ, lượng kẽm sulfat được dùng nhiều hơn, có thể tới 40 g/l. Trong quá trình sản xuất một số loại sợi kỹ thuật, bể đông tụ còn chứa thêm formaldehyt (làm tác nhân khâu mạng giữa các đại phân tử xenluloza).

Nói chung tốc độ kéo sợi kỹ thuật chậm hơn sợi thông thường, nhưng mức độ kéo căng cao hơn, có thể tới 100%.

Gần đây sợi viscoza được biến tính theo nhiều phương pháp để đáp ứng yêu cầu về kỹ thuật và dân dụng, ví dụ, sản xuất sợi phản quang, sợi chống cháy...

Đồng trùng hợp ghép là một trong những hướng biến tính quan trọng. Phản ứng đồng trùng hợp ghép được thực hiện ngay trong quá trình sản xuất sợi hoặc tiến hành xử lý trên vải.

Các phương pháp khởi đầu (khởi mào) tuỳ thuộc vào loại monome sử dụng (ví dụ styren hoặc acrylonitril). Đó là các phương pháp $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, phương pháp chuyển mạch, với sự hỗ trợ của UV và chất nhạy với ánh sáng, phương pháp dùng tia γ và electron... Phương pháp đồng trùng hợp ghép chỉ mới bắt đầu được sử dụng trong công nghiệp sản xuất sợi nhân tạo.

Màng xenlophan là vật liệu được sản xuất từ dung dịch xenluloza xanthogenat.

Dung dịch nhớt (viscoza) được nén qua khe hẹp, đi vào bể đông tụ chứa dung dịch axit sulfuric và natri sulfat. Sản phẩm dạng màng, với độ dày $0,02 \div 0,04$ mm, được rửa sạch tạp chất và sấy khô tới độ ẩm $< 9\%$.

Chất hoá dẻo thường dùng là glyxerin, với hàm lượng 13 ÷ 15%. Đây là loại màng không thấm dầu mỡ. Dung môi hữu cơ hoặc hơi nước cũng khó thấm qua loại màng này. Màng xenlophan được sử dụng để bao gói...

Dung dịch xenluloza xanthogenat cũng được sử dụng để sản xuất vật liệu bọt, vật liệu xốp.

Hiện nay, nhiều tiến bộ kỹ thuật đã được áp dụng trong lĩnh vực sản xuất sợi và màng, cả về thiết bị cũng như thông số công nghệ, tạo ra các sản phẩm có chất lượng cao.

Tuy nhiên, ô nhiễm môi trường trong nhà máy sản xuất viscoza là vẫn đề khó khắc phục triệt để. Do đó, các nhà khoa học và công nghệ đang tìm kiếm những phương pháp hòa tan xenluloza khác ít độc hại hơn. Như đã trình bày ở mục 3.2, nhiều hệ dung môi trên cơ sở DMSO, DMF, DMA... đã được nghiên cứu. Dung dịch xenluloza trong các dung môi này được sử dụng để tạo sợi, nhưng chất lượng sợi chưa cao như mong muốn.

5.3. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT HỮU CƠ

5.3.1. Xenluloza axetat

Xenluloza axetat hoặc axetyl xenluloza là este của xenluloza với axit axetic.

Công thức tổng quát của xenluloza axetat được biểu diễn ở sơ đồ sau:



Xenluloza axetat có nhiều tính chất quý như khá bền cơ học, bền ánh sáng, không bị cháy... Do đó, sản xuất này được dùng trong nhiều lĩnh vực, như tơ nhân tạo, phim ảnh, sơn, chất dẻo, màng lọc, sợi lọc...

5.3.1.1. Phương pháp axetyl hóa

Có thể sử dụng nhiều phương pháp để đưa nhóm axetyl vào xenluloza.

Tuy axetylxenluloza là este của xenluloza với axit axetic, nhưng nếu dùng axit axetic làm tác nhân axetyl hoá, ta không thu được sản phẩm có mức độ thế cao.

Khi tiến hành phản ứng chậm chí ở nhiệt độ $95 \div 100^{\circ}\text{C}$, sản phẩm thu được chỉ có mức độ thế DS = $0,25 \div 0,36$, không có ứng dụng thực tế.

Sản phẩm thu được có thể đạt mức độ thế cao hơn, khi axetyl hoá bằng xeten. Xeten cộng hợp vào xenluloza, tạo thành xenluloza axetat theo sơ đồ sau:



Quá trình phản ứng xảy ra khi khí xeten được sục vào huyền phù xenluloza trong benzen hoặc môi trường phân tán khác. Phương pháp này có nhược điểm lớn là tiêu hao nhiều xeten cho phản ứng phụ, ví dụ, phản ứng trùng hợp.

Một tác nhân khác có khả năng axetyl hoá xenluloza là axetyl-chlorua. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ:



HCl tách ra từ phản ứng được hấp thụ bởi pyridin hoặc bazơ hữu cơ khác. Pyridin khá độc nên phương pháp này ít được áp dụng trong thực tế.

Phương pháp được áp dụng rộng rãi trong công nghiệp là axetyl hoá bằng anhydrit axetic.

Khi dùng đơn thuần anhydrit axetic làm tác nhân axetyl hoá, tốc độ phản ứng chậm, phải tiến hành ở nhiệt độ cao, ví dụ, ở 180°C . Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, mạch xenluloza bị phân huỷ do chính tác nhân axetyl hoá, đó là quá trình axeto phân.

Để giảm nhiệt độ axetyl hoá và đưa phản ứng đi theo chiều hướng có lợi, ta cần dùng thêm xúc tác.

Xúc tác cho quá trình axetyl hoá bằng anhydrit axetic là axit vô cơ, như HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Một số loại muối cũng có tác dụng xúc tác,

như $ZnCl_2$, muối của kim loại kiềm với axit hữu cơ như natri, kali axetat. Bazơ như pyridin cũng có tác dụng xúc tác cho quá trình este hoá này.

Axit percloric có hoạt tính xúc tác mạnh nhất trong số các xúc tác axit được sử dụng. Lượng xúc tác thường dùng là 0,5 ÷ 1% so với xenluloza.

Xúc tác $HClO_4$ có ưu điểm là không tạo este với xenluloza như axit sulfuric, do đó, không cần có thêm công đoạn phân huỷ nhom este của axit này để tăng độ ổn định của sản phẩm.

Song, nhược điểm của phương pháp dùng xúc tác axit percloric là khả năng gelatin hóa dung dịch có thể xuất hiện khi este hoá trong điều kiện đồng thể, gây khó khăn cho quá trình công nghệ tiếp theo.

Axit phosphoric H_3PO_4 có thể dùng làm xúc tác cho quá trình axetyl đồng thể và dị thể.

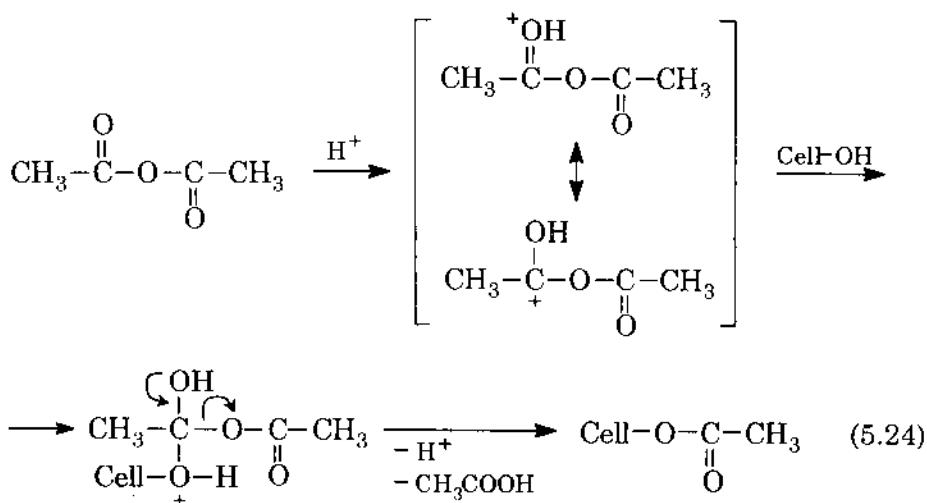
Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác của axit này thấp hơn rất nhiều so với axit sulfuric hoặc percloric. Do đó, lượng xúc tác dùng thường lớn hơn nhiều (10 ÷ 15% so với bột xenluloza) và phản ứng ở nhiệt độ cao hơn ($80 \div 100^\circ C$).

Ưu điểm của xúc tác axit phosphoric là hầu như không gây phản ứng phân huỷ xenluloza.

Tác dụng xúc tác của kẽm clorua, có lẽ dựa trên khả năng tạo thành dạng phức $H[ZnCl_2OCOCH_3]$, có hằng số phân ly tương tự axit vô cơ.

Song, lượng xúc tác phải lớn (100 ÷ 200% so với xenluloza) và cũng khó hoàn nguyên để dùng lại. Do đó, xúc tác này cũng ít được dùng trong công nghiệp.

Xúc tác thường dùng hơn cả là axit sulfuric. Lượng axit sulfuric thường là 4 ÷ 5%, khi axetyl hoá đồng thể trong dung môi axit axetic và 1% khi dùng dung môi metylenclorua. Cơ chế phản ứng xúc tác được thể hiện ở sơ đồ 5.24.



Đầu tiên proton kết hợp với tác nhân anhydrit axetic, tạo thành ion. Do hiện tượng cộng hưởng, hình thành ion dương cacbonion. Cacbonion tấn công vào nhóm hydroxyl của xenluloza, tạo thành ion oxoni. Ion này kém bền, phân huỷ thành xenluloza axetat.

Một số tác giả khác lại cho rằng, lúc đầu, axit sulfuric tác dụng với anhydrit axetic tạo hợp chất trung gian. Sau đó hợp chất trung gian này tác dụng với xenluloza, tạo thành xenluloza axetat.

Axit sulfuric vừa có tác dụng xúc tác, vừa có tác dụng gây trương nở xenluloza, tạo điều kiện tốt cho phản ứng dị thể, do đó, được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

Tuy vậy, nhược điểm của xúc tác này là tạo este với xenluloza, sản phẩm xenluloza axetat chứa một lượng nhỏ nhóm sulfat. Các nhóm này cần được phân huỷ để tách khỏi sản phẩm.

Ngoài ra, khi dùng xúc tác axit sulfuric, xenluloza có thể bị phân huỷ mạnh. Quá trình phân huỷ xảy ra càng mạnh nếu nhiệt độ phản ứng càng cao và hàm lượng xúc tác càng lớn.

Quá trình axetyl hóa cũng có thể tiến hành bằng cách phối hợp xúc tác H_2SO_4 và HClO_4 để tận dụng ưu điểm của cả hai loại xúc tác này.

Phản ứng axetyl hóa có thể xảy ra trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Trong quá trình đồng thể, xenluloza axetat tạo thành hòa tan hoàn toàn trong môi trường phản ứng.

Khi tiến hành axetyl hoá đồng thể, với tác nhân axetyl hoá là anhydrit axetic và xúc tác axit sulfuric, dung môi có thể là axit axetic, metylenclorua hoặc dicloetan.

Nhược điểm khi dùng dung môi axit axetic là hoàn nguyên phức tạp.

Ưu điểm của các dẫn xuất clo của hydrocacbon là không chứa nước, đỡ tiêu hao anhydrit axetic, loại hoá chất đắt tiền. Hơn nữa, các dung môi này dễ hoàn nguyên nhờ tinh luyện hoặc chưng theo hơi nước.

Ngoài ra, khi dung môi là các dẫn xuất clo như đã kể ở trên, hiện tượng gelatin hoá không xảy ra khi dùng xúc tác axit percloric.

Trong số các dẫn xuất clo, metylenclorua có nhiều ưu điểm. Đặc biệt, metylenclorua có nhiệt độ sôi là 40°C, phù hợp với khoảng nhiệt độ phản ứng.

Khi nhiệt phản ứng tỏa ra nhiều, dung môi tăng cường bốc hơi, nhờ đó điều chỉnh được nhiệt độ, không gây quá nhiệt cục bộ, ngay cả khi tiến hành quá trình với lượng lớn nguyên liệu xenluloza.

Khi tiến hành phản ứng trong axit axetic hoặc dẫn xuất clo của hydrocacbon, quá trình bắt đầu trong điều kiện dị thể, chỉ khi kết thúc mới là đồng thể.

Quá trình đồng thể ngay từ đầu được thực hiện với dung môi H_3PO_4 . Trước tiên, hòa tan xenluloza trong axit phosphoric 100%, sau đó cho thêm anhydrit axetic. Phản ứng xảy ra dưới tác dụng xúc tác của chính axit phosphoric.

Axetyl hoá dị thể là quá trình trong đó môi trường phản ứng không hoà tan xenluloza và cũng không hoà tan sản phẩm xenluloza axetat. Chất hữu cơ đưa vào làm môi trường phân tán thường là benzen,toluen, xylen, heptan, hexan, dầu hoả, ete etylic, allylaxetat, cacbon-tetraclorua... Sản phẩm phản ứng còn giữ được cấu trúc xơ sơi ban đầu. Do đó, quá trình còn được gọi là axetyl hoá cấu trúc.

Dù phản ứng là đồng thể ở giai đoạn cuối hoặc phản ứng dị thể, cả hai phương pháp đều cần có giai đoạn hoạt hóa.

Xenluloza có cấu trúc tinh thể và vô định hình, nên khả năng phản ứng không đồng đều.

Phản ứng vô định hình dễ tham gia phản ứng. Ngược lại, vùng tinh thể có kết cấu chặt chẽ và tương tác hydro giữa các đại phân tử khá mạnh, khả năng phản ứng kém.

Hơn nữa trong quá trình tổng hợp xenluloza axetat, xenluloza ít bị trao đổi nở hơn so với quá trình tạo xenluloza nitrat, nên tốc độ phản ứng cũng chậm hơn.

Tốc độ chung của quá trình axetyl hóa được quyết định bởi tốc độ khuếch tán hỗn hợp axetyl hóa vào trong lòng xơ sợi.

Do đó, việc gây trao đổi nở để tăng khả năng phản ứng của xenluloza là rất cần thiết.

Quá trình gây trao đổi nở xenluloza để phá vỡ liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza, tạo điều kiện cho giai đoạn axetyl hóa, gọi là hoạt hóa xenluloza.

Để hoạt hóa xenluloza, ta có thể sử dụng nhiều loại hợp chất, như nước, rượu, axit hoặc các hợp chất chứa nitơ.

Nước trong xơ xenluloza, dưới dạng ẩm, có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng axetyl hóa. Nước trong xơ giúp cho xơ ở trạng thái trao đổi nở để phản ứng thuận lợi hơn. Song nước có trong xơ sợi cũng gây tổn hao anhydrit axetic, do anhydrit axetic dễ dàng tác dụng với nước, tạo thành axit axetic.

Trong công nghiệp, axit axetic được dùng để hoạt hóa xenluloza.

Nhờ hoạt hóa, tốc độ axetyl hóa có thể tăng 8 ÷ 10 lần so với trường hợp không hoạt hóa. Hiệu quả hoạt hóa phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ axit axetic dùng để hoạt hóa. Trong chừng mực nào đó, nước trong axit axetic càng nhiều, hiệu quả hoạt hóa càng cao, tức là phản ứng este hóa càng thuận lợi.

Nhưng khi tăng quá mức lượng nước ngấm tẩm vào xơ, tiêu hao anhydrit axetic cũng tăng lên, ảnh hưởng đến chỉ tiêu về kinh tế. Do đó, lượng nước trong axit axetic dùng để hoạt hóa cần được khống chế chặt chẽ.

Hiệu quả hoạt hóa ứng với các chất khác nhau được thể hiện ở bảng 5.5.

Qua hàm lượng nhóm axetyl đưa vào xenluloza ứng với các chất hoạt hóa khác nhau, ta thấy, hiệu quả hoạt hóa phụ thuộc vào tính chất vật lý, bản chất hoá học của chất hoạt hóa. Tương tác giữa chất hoạt hóa và xenluloza dẫn tới phá vỡ mạng liên kết hydro giữa các phân tử xenluloza, hoặc ở mức độ cao hơn, biến đổi hẳn cấu trúc trên phân tử của xenluloza.

Chất hoạt hóa có hiệu quả cao, bảo đảm phá hủy tối đa các liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza là ure.

Khi sử dụng dung dịch chứa 38% ure và 2% amoni sulfat, phản ứng axetyl hóa ở giai đoạn tiếp đó xảy ra rất nhanh, sau một phút, đạt tới DS=3.

Bảng 5.5. Hiệu quả hoạt hóa ứng với các chất hoạt hóa khác nhau

Chất hoạt hóa	Hàm lượng nhóm axetyl, %
Xenluloza không hoạt hóa	0,56
Pyridin	5,16
Axit axetic	5,70
Metanol	5,76
Nước	6,14
Dimethylformamit	6,33
Etanolamin	7,22
Etylendiamin	13,10
Propylendiamin	15,06

Một số tác giả cho rằng khi hoạt hóa, xenluloza ở vùng vô định hình chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái dẻo cao, ở đó hoạt tính của xenluloza tăng lên.

Tác dụng hoạt hóa cũng đạt được nhờ phản ứng hóa học.

Chẳng hạn, cho xenluloza tác dụng trước với etylen oxit, tạo thành hydroxyethyl xenluloza (xem 6.2.4). Với DS = 0,2, dẫn xuất này được sử dụng làm nguyên liệu axetyl hóa. Trong trường hợp này, tốc độ axetyl hóa lớn hơn nhiều so với phương pháp hoạt hóa bằng axit axetic bằng và không thua kém nhiều so với hoạt hóa bằng etylencloramin.

5.3.1.2. Axetat sơ cấp và axetat thứ cấp

Khi tiến hành phản ứng axetyl hóa đến cùng, sản phẩm thu được là xenluloza triacetat, còn gọi là axetat sơ cấp. Axetat sơ cấp chỉ hòa tan trong một số dung môi như axit axetic bằng, metylenclorua, etylenclorua, cloroform.

Đa số tính chất của triacetat thu được trong phương pháp đồng thể hay dị thể đều tương tự nhau. Song, cũng có một số tính chất hóa lý không như nhau, ví dụ, độ đa phân tán của xenluloza axetat trong phương pháp đồng thể cao hơn phương pháp dị thể.

Xenluloza triacetat được sử dụng để sản xuất phim nhựa. Loại phim này không cháy nên được dùng để thay thế cho phim từ xenluloza nitrat. Xenluloza triacetat cũng được dùng để sản xuất sợi triacetat cũng như các vật liệu cao phân tử khác.

Xenluloza triacetat chỉ hòa tan trong một số loại dung môi. Trong dung môi công nghiệp thông thường như axeton, triacetat không hòa tan.

Để sản phẩm xenluloza axetat hòa tan trong các loại dung môi kỹ thuật thông thường, cần thuỷ phân tách bớt nhóm axetyl từ triacetat.

Sau khi thuỷ phân, xenluloza axetat có mức độ thế DS = 2 ÷ 2,6. Đó là axetat thứ cấp.

Theo quy ước, axetat thứ cấp được gọi là diaacetat.

Đối với các dẫn xuất có DS gần bằng 3, ta dùng thuật ngữ triaxetat thuỷ phân một phần.

Ngoài ưu điểm hoà tan tốt trong dung môi thông thường, diaxetat còn có ưu điểm khác là dễ tương hợp với nhiều loại hoá dẻo hơn triaxetat. Tính chất này rất quan trọng đối với sản xuất chất dẻo.

Trong quá trình este hoá xenluloza bằng axit nitric, ta có thể dựa vào hàm lượng nước trong hệ phản ứng để điều chỉnh mức độ thế của sản phẩm ngay trong quá trình este hoá. Đối với quá trình este hoá bằng anhydrit axetic, phương pháp điều chỉnh mức độ thế như trên không thích hợp. Trong trường hợp này, mức độ thế không điều chỉnh ngay trong quá trình este hoá mà được điều chỉnh trong một công đoạn riêng, đó là thuỷ phân.

Các thông số kỹ thuật của quá trình thuỷ phân được điều chỉnh tùy theo yêu cầu về chất lượng của sản phẩm.

Quá trình thuỷ phân bột một phần nhóm axetyl từ axetat sơ cấp để thu axetat thứ cấp thường được tiến hành trong môi trường axit.

Các thông số kỹ thuật của quá trình thuỷ phân, như nồng độ xúc tác, nồng độ axit axetic, nhiệt độ, thời gian, có thể thay đổi tùy thuộc từng quy trình công nghệ. Ví dụ, khi thuỷ phân ở 21°C , cần $65 \div 75$ h; khi thuỷ phân ở $40 \div 45^{\circ}\text{C}$, cần $8 \div 10$ h.

Trong quá trình thuỷ phân, dưới tác dụng của xúc tác axit, một phần liên kết este giữa xenluloza với axit axetic bị phân huỷ. Mức độ thế giảm dần, tính chất hoá lý của hệ dung dịch cũng thay đổi. Nếu quá trình thuỷ phân xảy ra quá mạnh, chẳng hạn, khi hàm lượng nước trong hỗn hợp thuỷ phân quá lớn, độ nhớt của hệ sirô tăng nhanh, có thể dẫn tới gelatin hoá dung dịch.

Khả năng hoà tan của xenluloza axetat phụ thuộc vào mức độ thế DS.

Với $\text{DS} = 1,8 \div 1,9$, axetat hoà tan trong hỗn hợp dung môi gồm nước, propanol, cloroform. Axetat với mức độ thế này có thể sử dụng trong vật liệu composit.

Khi DS = 2,2 ÷ 2,6, axetat thứ cấp hòa tan trong axeton, tuỳ theo mức độ thế, được dùng trong linh vực sơn, chất dẻo, sợi nhân tạo, màng lọc, sợi lọc, phim không cháy, phim chụp X quang...

Với DS = 2,8 ÷ 2,9, axetat được dùng trong sản xuất tấm cách điện. Dung môi của axetat với mức độ thế này là hỗn hợp metylenclorua và etanol.

Khi DS = 2,9 ÷ 3,0, axetat hòa tan trong metylenclorua, etylenclorua... và được dùng trong sản xuất nhiều loại vật liệu.

Một đặc điểm đáng lưu ý là diaxetat với DS = 2,2 ÷ 2,6, thu được do thuỷ phân từng phần axetat sơ cấp, hòa tan được trong axeton. Ngược lại, axetat với DS tương tự, tạo trực tiếp nhờ axetyl hoá không hoàn toàn, không hòa tan được trong axeton.

Hơn nữa, các axetat thứ cấp, thu được nhờ thuỷ phân tách bớt nhóm axetyl từ axetat sơ cấp, nhưng với các phương pháp thuỷ phân khác nhau, cũng có khả năng hòa tan khác nhau.

Một số công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khả năng hòa tan của xenluloza axetat có liên quan tới vị trí của nhóm OH trong xenluloza axetat cũng như số lượng nhóm hydroxyl còn lại trong đơn vị mắt xích β -D-glucopyranoza.

Khi axetyl hoá xenluloza tới mức diaxetat, sản phẩm diaxetat thu được không còn chứa nhóm hydroxyl rượu bậc một, vì nhóm rượu bậc một có khả năng phản ứng cao hơn.

Ngược lại, khi thuỷ phân từng phần triaxetat, nhóm este ở C₆ cũng dễ bị thuỷ phân, giải phóng nhóm OH rượu bậc một trở lại trạng thái tự do (không liên kết). Thực nghiệm chỉ ra rằng, có tới 30% số lượng nhóm OH rượu bậc một ở C₆ trở lại tự do, sau khi thuỷ phân từng phần triaxetat.

Do vậy, khả năng hòa tan của hai loại diaxetat có thể liên quan tới trạng thái của nhóm HO-C₆, tự do hay bị chiếm.

Điều kiện để diaxetat hòa tan được trong axeton là phải chứa một số lượng đủ lớn nhóm hydroxyl tự do, thường là một nhóm OH trên 2 ÷

3 đơn vị mắt xích, đồng thời phải chứa một lượng nhóm hydroxyl rượu bậc một, thường là một nhóm OH bậc một trên 5 ÷ 8 đơn vị mắt xích.

Phương pháp thuỷ phân triacetat cũng ảnh hưởng tới vị trí các nhóm hydroxyl được giải phóng, do đó cũng ảnh hưởng tới khả năng hòa tan của axetat thứ cấp.

Khi tăng hàm lượng nước trong hỗn hợp thuỷ phân, số nhóm hydroxyl rượu bậc một được giải phóng nhiều hơn so với khi thuỷ phân trong điều kiện axit đậm đặc hơn.

Hiện tượng này có thể giải thích như sau: Khi thuỷ phân trong điều kiện ít nước (axit đậm đặc hơn), xảy ra quá trình este hoá bổ sung, làm giảm hàm lượng nhóm hydroxyl rượu bậc một. Ngược lại, khi tăng hàm lượng nước, quá trình este hoá bổ sung ít xảy ra. Do đó, hàm lượng nhóm hydroxyl rượu bậc một cao hơn, sản phẩm axetat thứ cấp dễ hòa tan hơn trong axeton.

5.3.1.3. Phương pháp tổng hợp xenluloza axetat

Xenluloza axetat có thể được sản xuất theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể, trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn. Phương pháp đồng thể được áp dụng rộng rãi hơn phương pháp dị thể.

a) Phương pháp dị thể

*** Axetyl hoá trong thiết bị gián đoạn**

• Quá trình diễn ra trong thiết bị kiểu ly tâm

Thiết bị phản ứng có lô luzzi hình trống. Trục của lô này gồm hai phần. Phần trục rỗng có các lỗ xuyên qua thành trục để phân phối chất lỏng. Phần khác là trục đặc, nối với bộ phận truyền động, giúp cho lô luzzi quay với tốc độ 1 ÷ 400 vòng/phút.

- Hoạt hoá xenluloza:

Nguyên liệu xenluloza, với độ ẩm đã xác định trước, được đưa vào lô luzzi của thiết bị phản ứng. Tiếp đó, hỗn hợp chất lỏng hoạt

hoá, ở nhiệt độ $50 \div 55^{\circ}\text{C}$, được nạp vào thiết bị, bảo đảm tỷ lệ L/R = 10 ÷ 14.

Hỗn hợp hoạt hoá gồm axit axetic và một ít nước. Nếu tính cả nước do nguyên liệu xơ mang vào mà vượt quá 5%, ta cần bổ sung anhydrit axetic để giảm hàm lượng nước.

Khi nạp hỗn hợp hoạt hoá cũng như khi hoạt hoá, thiết bị quay với tốc độ $12 \div 14$ vòng/phút.

Giữ khối phản ứng ở $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ trong một giờ. Sau đó, ta nâng tốc độ quay của thiết bị lên 400 vòng/phút.

Nhờ tác dụng ly tâm, chất lỏng dư được tách ra khỏi thiết bị.

Sau khi tách phần lỏng dư, chất lỏng còn lại trong xơ tương đương với khối lượng xơ khô.

- Axetyl hoá:

Sau khi hoạt hoá, hỗn hợp axetyl hoá được nạp vào thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp axetyl hoá gồm 45 ÷ 47% anhydrit axetic, 33 ÷ 35% benzen, 18 - 20% axit axetic.

Trong thiết bị phản ứng, tỷ lệ L/R = 14 ÷ 15.

Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh xuống 23°C , bằng cách cho tuần hoàn chất lỏng qua thiết bị trao đổi nhiệt nối với thiết bị phản ứng. Chất lỏng được rút ra, đi vào thiết bị trao đổi nhiệt, sau đó, qua trực rỗng để vào phía trong của lô lưới chứa nguyên liệu xơ.

Sau khi khôi bột được làm lạnh xuống nhiệt độ cần thiết, xúc tác bắt đầu được nạp vào thiết bị phản ứng. Dung dịch axit perchloric trong axit axetic đi vào thiết bị với tốc độ xác định trước, sao cho quá trình nạp xúc tác diễn ra trong 50 phút.

Phản ứng este hoá xảy ra, nâng nhiệt độ dần lên $35 \div 37^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ này được duy trì đến cuối quá trình.

Chế độ nhiệt theo thời gian phản ứng được khống chế nhờ tuần hoàn chất lỏng qua thiết bị trao đổi nhiệt.

Sau khi duy trì nhiệt độ khôi phản ứng ở $35 \div 37^{\circ}\text{C}$, trong $2 \div 2,5\text{h}$, ta thu được xenluloza triacetat.

Để giảm độ trùng hợp của dẩn xuất xenluloza, ta có thể sử dụng thêm xúc tác axit sulfuric. Lượng axit sulfuric thường bằng một nửa xúc tác perchloric.

Khi sản phẩm đã đạt yêu cầu về chất lượng, xúc tác được trung hoà để ngừng phản ứng.

Dung dịch kali axetat trong axit axetic được nạp vào thiết bị phản ứng để tác dụng với axit vô cơ.

Thiết bị quay tiếp 30 phút để khuấy đảo hỗn hợp, sau đó, ta cho lô lưới quay nhanh. Sản phẩm ở dạng xơ sợi ép vào mé trong của lô lưới, tạo thành lớp lọc.

Chất lỏng được rút ra, tuần hoàn qua trục rỗng rồi đi vào phía trong của lô lưới.

Nhờ tuần hoàn nhiều lần qua lớp lọc, các xơ lơ lửng bị lớp lọc giữ lại, chất lỏng được làm sạch để sử dụng lại.

Xenluloza triacetat trong khoang lưới tiếp đó được rửa bằng benzen...

- Rửa bán thành phẩm xenluloza axetat bằng benzen:

Để tách hết hỗn hợp axetyl hoá dư khỏi sản phẩm dạng xơ, ta cần tiến hành rửa $3 \div 4$ bậc bằng benzen.

Quá trình rửa được tiến hành theo phương pháp ngược chiều để tiết kiệm benzen.

Tỷ lệ L/R = $6 \div 7$, thời gian rửa cho mỗi bậc là 1h.

Sau đó, benzen được tách khỏi xenluloza axetat nhờ chưng theo hơi nước.

Cho một lượng nước vào thiết bị phản ứng rồi sục hơi nước để mang benzen đi vào thiết bị ngưng tụ. Tại đây, benzen tách khỏi nước và được đưa trở lại chu trình sản xuất.

Benzen cần được tách triệt để khỏi xơ xenluloza axetat, nếu không, benzen sẽ cản trở quá trình thẩm nước khi thuỷ phân từng phần để phân huỷ nhóm este sulfat.

- Thuỷ phân, phân huỷ este của axit vô cơ:

Quá trình thuỷ phân từng phần được thực hiện dưới tác động của axit nitric loãng, nhằm phân huỷ este của axit vô cơ.

Sau khi chưng tách hết benzen, xenluloza axetat được rửa sơ bộ bằng nước ở nhiệt độ $40 \div 45^{\circ}\text{C}$, trong 20 phút. Sau đó, cho thiết bị quay ly tâm để tách nước.

Tiếp đó, nạp vào thiết bị một lượng dung dịch axit nitric loãng, đã được đun nóng trước tới $40 \div 45^{\circ}\text{C}$. Ta cần tính toán sao cho nồng độ axit nitric trong hỗn hợp lỏng là 10%.

Quá trình thuỷ phân xảy ra, trong khi thiết bị liên tục quay với tốc độ chậm. Thời gian thuỷ phân khoảng 1h.

Sau đó cho thiết bị quay ly tâm để tạo lớp lọc nằm ở mé trong của lưỡi hình trống.

Chất lỏng được rút ra, qua trực rỗng, trở lại thiết bị, rồi lại đi qua lớp lọc để ra ngoài.

Quá trình tuần hoàn diễn ra cho đến khi đạt được dung dịch axit nitric trong suốt, không chứa các hạt lơ lửng.

Axit nitric được sử dụng lại cho mẻ sau, do đó, cần làm sạch các hạt xenluloza axetat lơ lửng bằng một công đoạn lọc bổ sung.

Nếu trong dung dịch axit nitric còn sót các hạt xenluloza axetat, phản ứng thuỷ phân và phân huỷ sẽ xảy ra tiếp, tạo thành các tạp chất bám vào sản phẩm trong các quá trình thuỷ phân từng phần ở mẻ sau.

- Rửa xenluloza axetat:

Sau khi thuỷ phân phân huỷ nhóm este sulfat, xơ xenluloza axetat được rửa bằng nước ở nhiệt độ thường.

Quá trình rửa tiến hành theo năm bậc, mỗi bậc 50 ÷ 60 phút.

- Sấy khô xenluloza axetat:

Xenluloza triaxetat sau khi rửa sạch, được ly tâm tách nước, đến độ ẩm 50%.

Tiếp đó, sản phẩm được sấy khô đến độ ẩm không quá 2%.

Quá trình sấy diễn ra trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Khi sấy ở áp suất thường, nhiệt độ sấy không quá 135°C. Nếu sấy chân không, nhiệt độ sấy dao động trong khoảng 65 ÷ 70°C, thời gian 6 ÷ 8 h.

• Axetyl hoá dị thể trong lớp tinh

Xenluloza bông hoặc xenluloza gỗ được sấy tới độ ẩm 3% bằng không khí nóng.

Sau khi sấy, xenluloza được nạp vào thiết bị hoạt hoá.

Trong thiết bị này, xơ xenluloza được khuấy trộn với axit axetic.

Sau khi hoạt hoá, xenluloza đi vào thiết bị phản ứng cùng với hỗn hợp axetyl hoá và xúc tác axit sulfuric trong axit axetic.

Thiết bị axetyl hoá có dạng hình trụ đứng, với đáy lưới dùng để đỡ lớp nguyên liệu cao khoảng 3m.

Hỗn hợp axetyl hoá gồm anhydrit axetic, axit axetic và xylen làm chất pha loãng. Xúc tác là axit sulfuric.

Hỗn hợp lỏng được rút ra từ phía dưới đáy lưới, đi qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi tươi đều lên lớp xơ sơi.

Nhờ tuần hoàn chất lỏng theo phương pháp trên, khói phản ứng có nhiệt độ đồng đều.

Quá trình phản ứng kết thúc khi đạt được mức độ este hoá và độ nhớt theo yêu cầu.

Để kết thúc phản ứng, ta không áp dụng phương pháp trung hoà xúc tác mà rút chất lỏng ra khỏi vùng phản ứng.

Lượng chất lỏng còn lại trong xơ sợi được đẩy ra bằng xylen theo phương pháp ngược chiều.

Ở bậc rửa đầu, xylen giàu axit sulfuric và anhydrit axetic.

Ở bậc rửa cuối cùng hỗn hợp xylen chỉ chứa một ít axit sulfuric và anhydrit axetic.

Sau đó, phần xylen còn lại trong sản phẩm dạng xơ sợi được tách ra bằng phương pháp chưng theo hơi nước. Sau khi ngưng tụ và phân lớp, xylen được đưa vào bể chứa để dùng lại.

Khi chưng bốc xylen theo hơi nước, phản ứng phân huỷ este của axit sulfuric với xenluloza cũng xảy ra, vì quá trình được tiến hành trong môi trường axit, ở nhiệt độ sôi.

Sau đó xenluloza triacetat được rửa bằng nước đến môi trường trung tính.

Do phản ứng tiến hành trong điều kiện dị thể nên sản phẩm không hoàn toàn đồng nhất.

Để tăng độ đồng đều của sản phẩm, khói bột xenluloza acetat được đưa vào thiết bị trộn. Sau đó, hỗn hợp được ly tâm để tách nước. Cuối cùng, sản phẩm đi vào công đoạn sấy.

* *Axetyl hoá dị thể trong thiết bị liên tục:*

Với xí nghiệp có công suất lớn, quá trình axetyl hoá thường tiến hành trong thiết bị liên tục.

Xơ sợi xenluloza, nhò bộ phận nạp liệu, được đưa vào thiết bị hoạt hoá. Đây là thiết bị kín, hình trụ đứng với chiều cao lớn, có vỏ áo cho hơi vào dốt nóng để bảo đảm nhiệt độ hoạt hoá.

Sau khi nạp nguyên liệu xơ, ta cho máy khuấy hoạt động và nạp axit axetic với số lượng khoảng 20% so với xenluloza. Quá trình hoạt hoá diễn ra trong 40 - 50 phút ở $40 \div 45^{\circ}\text{C}$.

Sau đó, xơ xenluloza cùng với hỗn hợp hoạt hoá qua bộ phận nạp liệu và đi vào thiết bị axetyl hoá. Phần xenluloza mới lại được đưa vào thiết bị và quá trình hoạt hoá xảy ra theo chế độ công nghệ đã nêu ở trên.

Thiết bị axetyl hoá là hệ thống kín, nằm ngang, bên trong có băng tải dạng lưới.

Phía trên băng tải có hệ thống phun chất lỏng. Phía dưới hệ thống băng tải là các bồn để hứng dung dịch.

Thiết bị được chia thành hai vùng: vùng phản ứng và vùng rửa băng benzen.

Vùng phản ứng gồm ba khu vực I, II và III.

Ở khu vực I và II, hỗn hợp axetyl hoá đi vào cùng với xúc tác percloric. Trong khu vực III, axit sulfuric được bổ sung vào hỗn hợp.

Bồn hứng dung dịch ở khu vực I và II được nối với nhau và biệt lập đối với bồn hứng ở khu vực III.

Trong vùng rửa benzen, các bồn hứng tách biệt nhau.

Chất lỏng từ các bồn hứng được dẫn ra ngoài, rồi được đưa trở lại thiết bị, phun vào các vị trí thích hợp của băng tải.

Xenluloza đã hoạt hoá được chuyển vào băng tải, đi qua vùng axetyl hoá trong 5 h.

Phản ứng toả nhiệt nên hỗn hợp axetyl hoá phải được làm lạnh

đến nhiệt độ thích hợp.

Hỗn hợp phản ứng tăng nhiệt độ mạnh ở khu vực I, nên chất lỏng sau khi qua lớp xơ, chảy xuống bồn hứng, được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt để làm lạnh.

Nhiệt độ phản ứng ở khu vực I cần giữ trong khoảng $27 \div 29^{\circ}\text{C}$. Nếu nhiệt độ quá cao, trên mặt xơ sẽ hình thành lớp nhầy, cản trở quá trình thẩm hoá chất.

Trong khu vực II của vùng axetyl hoá, nhiệt phản ứng tỏa ra ít hơn nhưng xơ sợi trương mạnh. Ở khu vực này, nhiệt độ có thể cao hơn so với khu vực I khoảng $1 \div 2^{\circ}\text{C}$.

Sau 3 giờ phản ứng, xơ đi vào khu vực III. Tại khu vực này hầu như không có phản ứng este hoá.

Vai trò chủ yếu của axit sulfuric là xúc tác cho quá trình phân huỷ mạch để giảm bớt độ trùng hợp của dãy xuất xenluloza.

Hệ thống hứng chất lỏng ở khu vực này không được lẫn với khu vực phía trước để tránh tạo thành este giữa xenluloza với axit sulfuric ở các khu vực phản ứng I và II.

Chế độ nhiệt, thành phần hỗn hợp axetyl hoá và số lượng xúc tác được điều chỉnh sao cho ở cuối vùng axetyl hoá, ta thu được xenluloza triacetat có khả năng hòa tan tốt và có độ nhớt đạt yêu cầu.

Sau khu vực phản ứng, xơ xenluloza axetat đi vào khu vực trung hoà và rửa bằng benzen.

Để trung hoà xúc tác, kali axetat được nạp vào khu vực đầu tiên. Sau khâu xử lý này, hỗn hợp lỏng chứa khoảng 50% benzen đi vào công đoạn hoàn nguyên.

Tại các bậc rửa phía sau, sản phẩm được rửa bằng benzen, theo phương pháp ngược dòng: Dung dịch rút ra từ bậc rửa phía sau được dùng để rửa xơ xenluloza axetat ở bậc rửa phía trước.

Sau công đoạn rửa, hỗn hợp xơ đi sang thiết bị tách benzen nhờ chưng theo hơi nước.

Quá trình này được thực hiện biệt lập để không cho hơi nước xâm nhập vào thiết bị phản ứng.

Sau khi đuối hết benzen bằng phương pháp chưng theo hơi nước, hỗn hợp sản phẩm được tách nước tới độ ẩm 85%.

Tiếp đó, xenluloza axetat đi vào thiết bị thuỷ phân dạng băng tải, tương tự thiết bị axetyl hoá.

Dưới tác dụng của dung dịch axit nitric nồng độ 10%, ở 32 + 34°C, nhóm este sulfat bị phân huỷ.

Tiếp đó, xơ được tách khỏi chất lỏng và rửa bằng nước theo phương pháp ngược chiều.

Sau khi tách nước đến độ ẩm 60%, sản phẩm được sấy ở 130°C, đến khi độ ẩm nhỏ hơn 2%.

b) Phương pháp đồng thể

Quá trình đồng thể được áp dụng nhiều trong công nghiệp. Theo phương pháp này, có thể sản xuất được triaxetat hoặc axetat thứ cấp.

Quá trình axetyl hoá đồng thể diễn ra trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn.

* Quá trình đồng thể trong thiết bị gián đoạn:

Xenluloza được đưa vào thiết bị hoạt hoá. Thiết bị hoạt hoá đặt hơi nghiêng về phía tháo sản phẩm. Trục khuấy cũng nằm theo chiều dọc của thiết bị. Khi hoạt động, xơ xenluloza được đẩy dần từ đầu nạp liệu đến phần cuối của thiết bị để ra ngoài.

Chất hoạt hoá là axit axetic, được đun nóng trước đến 110°C rồi nạp vào thiết bị với số lượng sao cho đạt tỷ lệ L/R = (0,4 ÷ 0,8) : 1. Quá trình hoạt hoá tiến hành trong 20 ÷ 30 phút, đồng thời khuấy trộn mạnh. Sau đó, nguyên liệu đã hoạt hoá được đưa vào thiết bị axetyl hoá.

Thiết bị axetyl hoá có dạng hình trụ nằm ngang. Trục của hệ thống khuấy cũng nằm theo chiều dọc của thiết bị.

Sau khi nạp xenluloza đã hoạt hoá, anhydrit axetic được đưa vào thiết bị để tác dụng với nước trong xơ xenluloza. Quá trình này tiến hành ở $19 \div 25^{\circ}\text{C}$.

Sau khi gia công bằng anhydrit axetic, xơ xenluloza tiếp tục di vào vùng phản ứng. Vùng phản ứng gồm ba khu vực, mỗi khu vực có các điều kiện khác nhau về thành phần hỗn hợp axetyl hoá, tỷ lệ L/R, thời gian phản ứng, nhiệt độ.

Phản ứng tỏa nhiệt, nên cần làm lạnh để duy trì nhiệt độ thích hợp cho từng khu vực của thiết bị. Ở khu vực cuối của thiết bị, nhiệt độ phản ứng tăng lên $40 \div 50^{\circ}\text{C}$. Khối phản ứng ở khu vực này là dung dịch nhớt (sirô). Sau khi tạo thành sirô, nhiệt độ ở phần cuối của thiết bị giảm xuống còn $30 \div 40^{\circ}\text{C}$.

Khi đạt yêu cầu về chất lượng, ta kết thúc phản ứng bằng cách cho vào thiết bị một lượng axit axetic, nồng độ $50 \div 75\%$. Lượng dung dịch được tính toán sao cho, sau khi anhydrit axetic dư tác dụng với nước, hàm lượng nước còn lại trong thiết bị là 15%. Đây là dung dịch triaxetat, còn gọi là axetat sơ cấp.

Để chuyển về axetat thứ cấp, khối phản ứng cần đi qua giai đoạn thuỷ phân từng phần.

Mục đích quá trình này là phá huỷ nhóm sulfat trong sản phẩm, đồng thời phân huỷ bớt nhóm axetyl trong triaxetat để thu axetat có mức độ thế thấp hơn.

Sau khi nạp một lượng dung dịch axit axetic vào thiết bị, nhiệt độ nâng lên $57 \div 58^{\circ}\text{C}$.

Để thu nhận diaxetat, thời gian gia công ở giai đoạn này là 3h. Để có xenluloza triaxetat thuỷ phân một phần (tức là DS gần bằng 3), thời gian thuỷ phân là $1,5 \div 2$ h.

Sau khoảng thời gian đó, một lượng dung dịch axit axetic nữa được bổ sung vào thiết bị. Tiếp đó, khối phản ứng di vào thiết bị kết tủa.

Thiết bị kết tủa có dạng hình trụ đứng, với hệ thống khuấy và vỏ áo để thực hiện quá trình truyền nhiệt. Thiết bị này nối với bộ phận ngưng tụ, phục vụ cho chưng tách metylenclorua.

Tại thiết bị kết tủa, sirô được đun nóng tới $55 \div 56^{\circ}\text{C}$ để kết hợp thực hiện quá trình thuỷ phân tách nhóm este sulfat và một phần nhóm axetyl. Ở nhiệt độ trên, dung môi metylenclorua cũng bốc hơi, đi vào thiết bị ngưng tụ.

Sau khi đạt yêu cầu về chất lượng, quá trình thuỷ phân kết thúc nhờ phản ứng trung hoà axit sulfuric. Dung dịch để trung hoà chứa axetat kim loại, như Na, K, Mg, hoặc dung dịch amin, như trietanolamin. Tiếp đó, phần metylenclorua còn sót lại được tách ra nhờ nâng nhiệt độ lên $80 \div 85^{\circ}\text{C}$ và tiếp tục chưng cất dưới chân không.

Sau khi tách hết metylenclorua, sirô còn chứa xenluloza axetat, axit axetic, nước, muối sulfat. Xenluloza axetat được tách ra khỏi hỗn hợp nhờ phương pháp kết tủa.

Quá trình kết tủa xảy ra khi pha loãng sirô bằng dung dịch nước của axit axetic đến khi nồng độ axit axetic đủ nhỏ để xenluloza axetat không bị hoà tan.

Công đoạn kết tủa được thực hiện sao cho các hạt sản phẩm có độ xốp và độ mịn cần thiết, thuận lợi cho quá trình rửa.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa là nồng độ axit axetic, tốc độ cấp dịch và cường độ khuấy trộn.

Các hạt kết tủa sau đó được đưa vào thiết bị nghiền thô rồi nghiền tinh.

Tiếp đó, sản phẩm được đưa vào thiết bị rửa, có hệ thống khuấy và có đáy lười. Xenluloza axetat được rửa lần đầu bằng dung dịch axit axetic có nồng độ nhỏ hơn 4%, sau đó được rửa bằng nước.

Xenluloza axetat được tách nước đến độ ẩm $50 \div 60\%$, và đi vào thiết bị sấy.

Độ ẩm của xenluloza axetat sau khi sấy không vượt quá 3%.

***Quá trình đồng thể trong thiết bị liên tục**

• Hoạt hóa:

Nguyên liệu xenluloza được đánh tươi, tạo thành huyền phù 5% trong axit axetic nồng độ 90 - 95%.

Sau khi khuấy trộn 7 ÷ 8 phút, hỗn hợp được pha loãng để hình thành huyền phù 2,5% xenluloza.

Sau 20 phút khuấy đảo, hỗn hợp được đưa vào bể chứa. Các bể chứa đều có khuấy để xenluloza không sa lắng.

Từ hệ thống bể chứa, huyền phù bột được đưa qua bể trung gian, tới hộp cấp bột và vào thiết bị tách lọc hoạt động theo phương pháp thay thế.

Tại đây, axit axetic nồng độ thấp được tách ra, thay thế bằng axit axetic nồng độ đậm đặc hơn, cuối cùng là axit axetic băng.

Thiết bị có băng tải lưới kim loại. Phía trên băng tải có các vòi phun chất lỏng. Phía dưới băng tải có các bồn thu gom chất lỏng. Tất cả các bộ phận này nằm trong hộp kín, có lỗ thoát hơi axetic.

Khi huyền phù xenluloza chảy vào băng tải dạng lưới, chất lỏng thoát ra, lớp xơ nằm lại trên băng tải. Chiều dày lớp xơ phụ thuộc vào lưu lượng huyền phù xenluloza chảy vào lưới.

Axit axetic băng được phun vào phía cuối của băng tải. Nhờ hút chân không, axit axetic thẩm qua lớp xơ sợi, đi vào bồn chứa. Từ đó axit được hút ra rồi đưa trở lại thiết bị, dội vào lưới ở khu vực phía trước, theo phương pháp ngược chiều.

Để tăng hiệu quả tách chất lỏng, một số lô kim loại được đặt trên lưới, có tác dụng ép lớp bột.

Sau khi ra khỏi băng chuyền, bột xenluloza có nồng độ 40%.

Tiếp đó hỗn hợp xơ được đánh tươi và đi vào thiết bị axetyl hoá.

Thời gian lưu của xenluloza trên băng tải là 20 phút, nhiệt độ $20 \div 24^{\circ}\text{C}$.

• *Phản ứng axetyl hoá:*

Quá trình este hoá diễn ra trong thiết bị hình trụ nằm ngang, có máy khuấy kiểu vít tải.

Thiết bị chia thành các khu vực phản ứng khác nhau, có chế độ nhiệt riêng cho từng khu vực.

Trục của vít tải rỗng để nước làm lạnh đi qua.

Khối phản ứng được khuấy trộn và chuyển dần tới cửa tháo sản phẩm.

Xenluloza đã hoạt hoá đi vào phần đầu của thiết bị cùng với hỗn hợp axit và xúc tác axit sulfuric. Hàm lượng axit sulfuric là 1,5%.

Nhờ khuấy trộn, hỗn hợp axit thẩm đều vào sơ sợi.

Khối bột được vít tải đưa qua khu vực hai, ở đó, anhydrit axetic được nạp vào và phản ứng bắt đầu diễn ra. Nhiệt tỏa ra từ phản ứng được nước làm lạnh trong vỏ áo mang đi. Nhiệt độ được điều chỉnh tăng dần theo tiến trình phản ứng, từ $23 \div 26^{\circ}\text{C}$ đến $63 \div 65^{\circ}\text{C}$.

Khi đạt yêu cầu về chất lượng sản phẩm, anhydrit axetic được phân huỷ để ngừng phản ứng.

Ở giai đoạn cuối của quá trình axetyl hoá, xenluloza triacetat hòa tan vào dung dịch tạo thành sirô.

Sirô được đưa sang thiết bị khác để kết thúc phản ứng.

Đầu tiên, sirô hòa tan trong axit axetic nồng độ 60%.

Tỷ lệ giữa sirô và axit axetic được điều chỉnh sao cho sau khi anhydrit axetic dư tác dụng hết với nước, hàm lượng nước còn lại trong dung dịch là 3÷4 %.

Sau đó, axit axetic 60% được bổ sung vào hỗn hợp để hàm lượng nước tăng lên 8 ÷ 9 %.

Tiếp đó, triacetat được kết tủa từ dung dịch.

Dung dịch dạng sirô trên đây cũng có thể được đưa sang thiết bị thuỷ phân từng phần để chuyển hoá thành diaacetat (acetat thứ cấp).

• **Thuỷ phân tách bột nhóm axetyl:**

Thiết bị thuỷ phân dạng trực đứng, có hệ thống khuấy và vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt.

Để thu được sản phẩm có mức độ thế mong muốn, ta cần điều chỉnh nhiệt độ thật chính xác.

Sản phẩm xenluloza acetate được đưa vào hệ thống rửa theo phương pháp ngược dòng.

Sau khi ép tách nước, xenluloza acetate đi vào thiết bị sấy.

Thời gian tổng cộng của quá trình thuỷ phân là 6 ÷ 7 h. Để kết thúc phản ứng thuỷ phân, các nhà sản xuất thường dùng natri acetate hoặc etanolamin để liên kết với axit sulfuric. Các chất trung hoà được đưa vào thiết bị cùng với axit axetic nồng độ 30%.

• **Kết tủa - rửa - sấy sản phẩm:**

Thiết bị kết tủa có tiết diện elip, được trang bị hai hệ máy khuấy.

Sirô và axit axetic 16% được nạp vào thiết bị kết tủa. Xenluloza acetate kết tủa dưới dạng xo.

Axit axetic 16% được sử dụng với số lượng sao cho huyền phù acetate có nồng độ 3%.

Từ thiết bị kết tủa, hỗn hợp qua thiết bị lắng.

Tiếp đó, sản phẩm xenluloza acetate được đưa vào hệ thống rửa

hoạt động theo phương pháp ngược dòng.

Sau khi ép tách nước, xenluloza axetat được đưa vào thiết bị sấy.

5.3.1.4. Ứng dụng đặc biệt của axetat thứ cấp

Ngoài các ứng dụng dựa trên các ưu điểm của xenluloza diaxetat được nêu qua ở trên, axetat thứ cấp còn được sử dụng để tạo màng, dùng trong quá trình phân riêng các chất.

Một trong những phương pháp phân riêng các chất bằng thiết bị màng là phương pháp thẩm thấu ngược.

Thiết bị màng loại này dùng để tách muối và thu nước ngọt từ nước biển. Công nghệ sử dụng màng để làm ngọt nước đang được sử dụng ở nhiều nước trên thế giới.

Hoạt động của thiết bị dựa trên đặc điểm của màng bán thẩm.

Nếu ngăn cách dung dịch muối (ngăn A) với nước nguyên chất (ngăn B) bằng một màng bán thẩm, sau một thời gian nào đó, cột chất lỏng ở ngăn A dâng cao lên, do nước từ ngăn B chuyển sang ngăn A nhiều hơn từ A chuyển sang B.

Nhờ tính chất đặc biệt của màng bán thẩm, muối vẫn nằm lại ở ngăn A, không đi sang được ngăn B. Cân bằng động được thiết lập, cột chất lỏng chênh lệch được giữ yên.

Áp suất tạo ra chênh lệch cột nước giữa hai ngăn được gọi là áp suất thẩm thấu π .

Nếu chủ động đặt một lực nào đó lên ngăn A, sao cho áp suất do lực đó tạo ra lớn hơn áp suất thẩm thấu, nước từ ngăn A sẽ đi qua màng bán thẩm để sang ngăn B, trong khi đó muối vẫn bị giữ lại, không đi được qua màng.

Quá trình chuyển chất qua màng bán thẩm theo kiểu trên được gọi là thẩm thấu ngược, tức là quá trình di ngược với thẩm thấu tự nhiên.

Nếu ngăn A là nước biển và quá trình được thực hiện liên tục, thì ở ngăn B sẽ là nước ngọt.

Một số loại polyme có thể sử dụng để tạo màng bán thẩm.

Một trong những loại màng có hiệu quả tách muối cao là xenluloza diaxetat.

Khả năng lọc còn phụ thuộc vào cấu tạo của hệ thống mao quản của màng.

Để tăng diện tích bề mặt lọc, ta có thể bố trí màng ở dạng xoáy ốc hoặc tốt nhất là dùng màng ở dạng sợi rỗng. Sợi tổng hợp hay sợi nhân tạo dùng cho may mặc là sợi đặc. Sợi để lọc tách chất là sợi rỗng, tức là các ống thu nhỏ như sợi, trong đó thành ống đóng vai trò màng bán thẩm.

Nước biển di chuyển ở một phía của thành ống, chừng hạn phía ngoài ống, phía trong của ống sẽ là nước ngọt.

Thiết bị lọc bao gồm rất nhiều sợi rỗng nên bề mặt lọc tổng cộng rất lớn, năng suất thiết bị lớn, có thể đáp ứng nước cho sinh hoạt hoặc cho công nghiệp.

Sợi lọc cũng được tạo ra theo nguyên lý chung về tạo sợi tổng hợp hay sợi nhân tạo từ dung dịch.

Để tạo sợi thông thường, dung dịch polyme được nén qua bộ phận phun tia đặt trong bể đông tụ. Bộ phận phun tia là một đĩa kim loại, có nhiều lỗ nhỏ.

Dung dịch được nén qua các lỗ, tạo thành tia dịch. Tia dịch dần dần bị mất dung môi, khi đi qua bể đông tụ, chuyển dần thành dạng gel, rồi dạng sợi.

Để thu được sợi lọc, bộ phận phun tia có cấu tạo đặc biệt để hình thành sợi rỗng.

Qua các lỗ phun, dung dịch xenluloza diaxetat được phóng ra. Đồng thời từ tâm của các lỗ phun cũng có các dòng khí phóng ra, tạo thành ruột của sợi sau khi đông tụ.

Thay thế cho dòng khí, ta có thể sử dụng một dung dịch polyme khác loại so với dung dịch diaxetat.

Dung dịch polyme này được lựa chọn sao cho không hoà tan vào dung dịch diaxetat.

Sau khi đông tụ, sợi bao gồm xenluloza diaxetat ở phía ngoài, còn phía trong là polyme khác loại. Tiếp đó, ta sử dụng dung môi thích hợp hoà tan polyme khác loại này, để lại khoảng trống trong lòng xơ sợi, hình thành sợi rỗng.

Hệ thống mao quản trong thành ống sợi (để nước đi qua) có thể được tạo ra như sau:

Đưa vào dung dịch xenluloza diaxetat một hợp chất không hoà tan, thường là chất phân tử thấp. Chất này phân tán đều khắp dung dịch và nằm lại trong thành ống sợi khi đông tụ.

Sau đó, chất phân tán này được hoà tan bằng một dung môi thích hợp, để lại các khoảng trống, tạo thành hệ thống mao quản cho nước đi qua trong quá trình tách nước ngọt từ nước biển.

Để tăng cường tốc độ của quá trình tách chất, áp lực đặt vào phía dung dịch muối phải lớn hơn nhiều so với áp suất thẩm thấu của dung dịch nước biển.

Nhờ kích thước ngang của mao quản nhỏ nên loại màng thẩm thấu ngược cũng có thể cản được vi trùng, virus. Do đó, loại màng này cũng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác.

5.3.2. Este hỗn tạp của xenluloza

Tổng hợp este hỗn tạp, trong đó nhóm thế bao gồm nhiều loại gốc axit, là một trong những phương pháp hoá học nhằm biến đổi tính chất của este xenluloza.

Các este hỗn hợp được sản xuất nhiều hơn cả là este chứa nhóm axetyl và một loại nhóm thế khác, như este axetobutyrat, axetopropionat, axetostearat, axetophthalat, axetovalerat và một số dẫn xuất khác.

Khi đưa thêm vào xenluloza khoảng 5 ÷ 15% tổng số nhóm thế loại gốc axit thứ hai, tính chất của xenluloza axetat thay đổi một cách đáng kể.

Như đã trình bày ở các phần trên, xenluloza triaxetat là loại este được sử dụng nhiều trong thực tế. Tuy nhiên, loại polyme này có một số nhược điểm, như khả năng hòa trộn với hoá dẻo kém, bám dính kém lên các vật liệu khác, độ đàn hồi thấp...

Các vật liệu trên cơ sở xenluloza triaxetat thường giòn, vì phân tử xenluloza triaxetat có mức độ điều hoà không gian cao. Để giảm bớt độ giòn của vật liệu, cần phá vỡ tính điều hoà không gian cao của xenluloza triaxetat.

Khi một phần nhóm thế axetyl bị phân huỷ, giải phóng trở lại nhóm hydroxyl, độ đàn hồi của vật liệu axetat tăng lên.

Một biện pháp nữa để phá vỡ cấu trúc điều hoà không gian là thay thế một phần nhóm axetyl bằng gốc của axit khác, có độ dài mạch lớn hơn.

Ngoài khả năng phá vỡ tính điều hoà không gian, các nhóm thế với độ dài mạch lớn hơn axetyl còn có tác dụng như chất hoá dẻo. Đó chính là quá trình nội hoá dẻo.

Sự có mặt của loại nhóm thế thứ hai đem lại cho xenluloza axetat những tính chất mới. Tính chất của vật liệu mới phụ thuộc vào mức độ thế chung, bản chất của nhóm thế thứ hai và tỷ lệ về lượng giữa các loại nhóm thế trong sản phẩm este hỗn tạp.

5.3.2.1. Axetobutyrat và axetopropionat

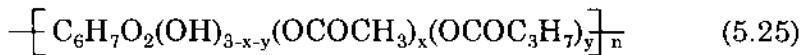
Xenluloza axetobutyrat (CAB) là este của xenluloza với axit axetic và axit butyric.

Xenluloza axetopropionat là este của xenluloza với axit axetic và axit propionic.

Phương pháp sản xuất hai loại este hỗn hợp này tương tự phương pháp sản xuất xenluloza axetat. Hai tác nhân este hoá trên có khả năng gần như nhau về este hóa nhóm hydroxyl và depolyme hoá mạch xenluloza.

Dưới đây là phương pháp sản xuất CAB.

Xenluloza axetobutyrat có công thức như sau:



Tính chất của sản phẩm phụ thuộc vào tỷ lệ về lượng của hai loại nhóm thế.

Hàm lượng nhóm thế butyrat càng cao, tính chất của CAB càng khác nhiều so với xenluloza axetat.

Chỉ cần đưa vào 5% nhóm butyrat, không cần hoá dẻo, CAB đã tạo màng có độ đàn hồi tương đương triaxetat thuỷ phân một phần axetyl.

Ở đây, nhóm butyrat đóng vai trò nội hoá dẻo.

CAB hòa tan trong metylenclorua và cũng hòa tan tốt trong axeton.

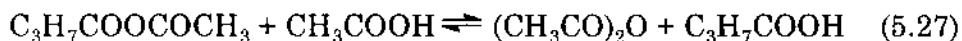
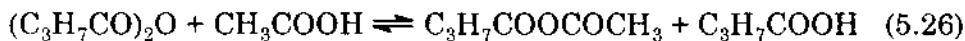
CAB dùng để sản xuất chất dẻo, phim, sơn...

Cũng như xenluloza axetat, CAB có thể được tổng hợp theo phương pháp gián đoạn hoặc liên tục, đồng thể hay dị thể. Dưới đây trình bày phương pháp đồng thể.

Quá trình đồng thể được tiến hành trong dung môi metylenclorua.

Xúc tác thường dùng là axit percloric, axit sulfuric hoặc cả hai loại xúc tác.

Tác nhân este hoá là anhydrit axetic và anhydrit butyric. Thực tế, khi dùng đơn thuần anhydrit butyric, anhydrit axetic cũng được tạo ra theo phản ứng sau:



Tốc độ phản ứng este hoá của xenluloza với anhydrit axetic mạnh hơn nhiều so với anhydrit butyric.

Quá trình hoạt hoá xenluloza bằng axit axetic được tiến hành như trong quá trình sản xuất xenluloza axetat.

Xenluloza sau hoạt hoá được đưa vào thiết bị este hoá. Thiết bị phản ứng gồm ba khu vực, có các thông số công nghệ khác nhau. Để thu CAB dùng cho sản xuất chất dẻo, quá trình phản ứng được thực hiện như sau:

Ở khu vực đầu tiên, xenluloza sau hoạt hoá được xử lý bằng hỗn hợp chứa anhydrit axetic, anhydrit butyric, dung môi metylenclorua và xúc tác axit sulfuric, với số lượng bằng 0,5% so với xenluloza.

Nhiệt độ đầu là $20 \div 22^{\circ}\text{C}$, tăng dần lên 28°C , sau đó giảm xuống $22 \div 24^{\circ}\text{C}$. Thời gian phản ứng trong khu vực này là 2,5 h.

Ở khu vực thứ hai, hỗn hợp chứa cấu tử tương tự như ở khu vực đầu tiên, nhưng xúc tác dùng cho khu vực này là axit percloric.

Nhiệt độ đầu là $22 \div 24^{\circ}\text{C}$; ở cuối khu vực, nhiệt độ giảm xuống 20°C .

Sau một giờ phản ứng, quá trình este hoá xảy ra hầu như hoàn toàn, sản phẩm hòa tan trong dung môi tạo thành sirô.

Ở khu vực thứ ba, hỗn hợp este hoá giống như ở giai đoạn hai. Tổng tiêu hao axit percloric ở giai đoạn hai và ba là 0,2% so với xenluloza.

Nhiệt độ tăng dần lên 25°C và nhiệt độ này được duy trì đến khi kết thúc phản ứng.

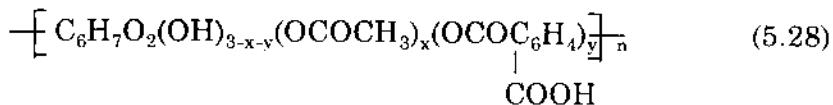
Trong giai đoạn này, các nhà sản xuất chủ động giảm độ trùng hợp của CAB để đạt yêu cầu về độ nhớt.

Để thu CAB cho sản xuất sơn, trong giai đoạn hai và ba không dùng anhydrit axetic. Nhiệt độ ở khu vực đầu và thứ hai được nâng lên 87°C , ở khu vực ba là 35°C .

Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp đi qua các khâu gia công như trong quá trình sản xuất xenluloza axetat, phương pháp đồng thể.

5.3.2.2. Axetophthalat

Xenluloza axetophthalat (CAP) có công thức tổng quát như sau:



Dẫn xuất chứa 18 ÷ 23% axit axetic liên kết, 30 ÷ 38% axit pthalic liên kết thường được sử dụng trong thực tế.

CAP hoà tan trong dung môi hữu cơ như axit axetic, metyletylketon, dioxan, pyridin, hỗn hợp axeton - rượu... CAP hoà tan trong dung dịch kiềm, nhưng không tan trong dung dịch axit yếu.

Este hỗn tạp này được dùng trong công nghệ dược, công nghệ in và một số mục đích đặc biệt khác.

Theo phương pháp este hoá xenluloza bằng anhydrit và xúc tác axit vô cơ, ta không thu được sản phẩm chứa nhóm phtalat, vì trong điều kiện phản ứng như vậy, este phtalat bị phân huỷ.

Do đó, trong thực tế, quá trình sản xuất CAP được tiến hành với xúc tác natri axetat. Nguyên liệu đầu là xenluloza axetat, hàm lượng nhóm axetyl khoảng 43 ÷ 45%, độ trùng hợp DP = 220 ÷ 390.

Xenluloza axetat và axit axetic bằng được nạp vào thiết bị phản ứng, khuấy mạnh để tạo thành dung dịch chứa 12 ÷ 13% xenluloza axetat trong axit axetic.

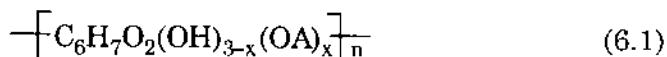
Sau đó, anhydrit pthalic được đưa vào thiết bị, với số lượng gấp 2,5 lần so với xenluloza axetat.

Xúc tác natri axetat được sử dụng với số lượng bằng 50 ÷ 60% so với xenluloza axetat. Phản ứng diễn ra ở 80 ÷ 90°C, 2 ÷ 3 h. Sau đó, sản phẩm được kết tủa, rửa sạch và sấy ở 70 ÷ 80°C trong chân không.

CAP có độ dẻo khá cao, trong đó các nhóm thế phtalat đóng vai trò nội hoá dẻo. CAP được sử dụng làm nguyên liệu tạo màng và phim.

Chương 6 **ETE XENLULOZA**

Dẫn xuất ete của xenluloza được biểu diễn dưới dạng công thức tổng quát ở đồ sau:



trong đó: x là chỉ số biểu diễn mức độ thế DS;

A là gốc của tác nhân tham gia phản ứng tạo ete với xenluloza.

A có thể là alkyl, dẫn xuất vòng của alkyl hoặc dẫn xuất alkyl mang các nhóm chức khác nhau như OH, COOH, CN, halogen, liên kết C=C, C≡C...

Tùy thuộc bản chất của nhóm thế đưa vào xenluloza, tùy thuộc mức độ thế DS cũng như độ trùng hợp DP, các sản phẩm có thể có các tính chất khác nhau, đáp ứng yêu cầu sử dụng, như khả năng hòa tan trong nước, khả năng chống thấm nước, khả năng hòa tan trong dung môi hữu cơ, khả năng cách điện, khả năng trao đổi ion...

Cũng như các hợp chất cao phân tử khác, ete xenluloza không đồng đều về khối lượng phân tử. Hơn nữa, các phản ứng ete hóa thường tiến hành trong điều kiện dị thể nên sản phẩm không đồng nhất về hoá học.

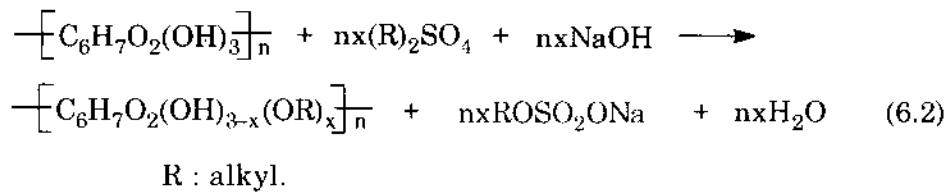
Do đó, tùy yêu cầu về chất lượng sản phẩm, các nhà sản xuất cần chọn phương án công nghệ thích hợp để đạt được mục đích đề ra về kinh tế và chất lượng sản phẩm.

6.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ETE XENLULOZA

Dẫn xuất ete của xenluloza rất phong phú và đa dạng. Tuỳ thuộc vào bản chất của nhóm thế định đưa vào xenluloza, ta có thể lựa chọn phương pháp ete hoá thích hợp để đạt hiệu quả mong muốn.

6.1.1. Ete hoá xenluloza bằng alkylsulfat và alkylhalogenua

Phản ứng O-alkyl hoá (hay ete hoá) bằng alkylsulfat xảy ra theo sơ đồ 6.2:

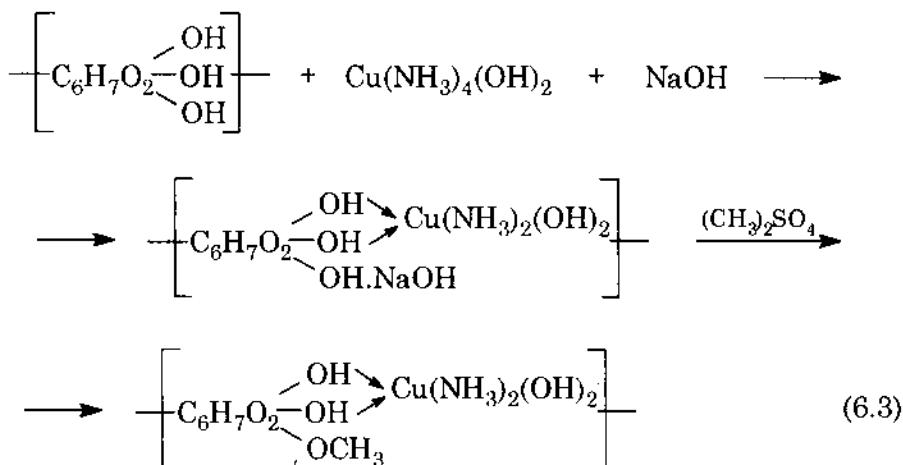


Phụ thuộc điều kiện phản ứng, ta có thể thu được các sản phẩm với mức độ thế khác nhau.

Alkylsulfat có thể sử dụng để tổng hợp methyl- và etylxenluloza. Đối với các alkyl khác có mạch lớn hơn, phương pháp này không thích hợp vì hoạt tính của alkylsulfat giảm nhanh khi độ dài mạch alkyl tăng.

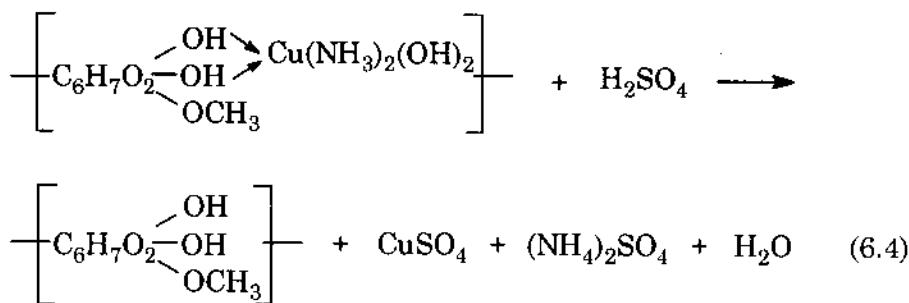
Quá trình tổng hợp methyl hoặc etylxenluloza theo phương pháp dùng alkylsulfat thường tiến hành trong môi trường đồng thể, như trong dung dịch phèn đồng - amoniac hoặc trong bazơ amin bậc bốn.

Quá trình O-metyl hoá bằng dimethylsulfat trong dung dịch đồng - amoniac diễn ra theo sơ đồ 6.3 biểu diễn cho một đơn vị măt xích:



Kết quả phân tích cho thấy, trong điều kiện dư kiềm, hai nhóm rượu bậc hai của đơn vị mắt xích xenluloza tham gia tạo phức cùng với ion đồng và amoniac, còn lại nhóm OH rượu bậc một tham gia tạo hợp chất phân tử với NaOH.

Sau khi tác dụng với dimethylsulfat, ete xenluloza hình thành nhưng vẫn tồn tại trong dung dịch dưới dạng phức đồng - amoniac. Cho dung dịch trên tác dụng với H_2SO_4 loãng, phức chất bị phá huỷ, ta thu được methylxenluloza theo sơ đồ 6.4.



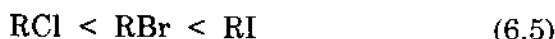
Ete methylxenluloza

Cần lưu ý rằng trong dung dịch phức đồng - amoniac, xenluloza có thể bị oxy hoá đứt mạch, giảm độ trùng hợp.

Tuy quá trình alkyl hoá tiến hành thuận lợi, nhưng phương pháp này hạn chế sử dụng vì tính độc hại của dimethylsulfat. Trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng alkylhalogenua để tiến hành O-alkyl hoá.

Phương pháp alkylhalogenua rất thích hợp để tổng hợp methyl- và etylxenluloza. Đối với các dẫn xuất alkyl lớn hơn, phương pháp này vẫn có thể sử dụng, nhưng mức độ hạn chế hơn và điều kiện phản ứng khắt khe hơn, như nhiệt độ cao hơn, thời gian phản ứng dài hơn.

Các halogenua có khả năng phản ứng khác nhau và tăng theo trật tự sau:



Tuy dẫn xuất clo có hoạt tính kém hơn dẫn xuất brom hay iod, nhưng hợp chất clo rẻ tiền hơn nên thường được sử dụng trong thực tế.

Về khả năng phản ứng của alkylhalogenua, các nhà nghiên cứu nhận thấy, khi tăng độ lớn của mạch alkyl, hoạt tính ete hoá của alkyl-halogenua giảm.

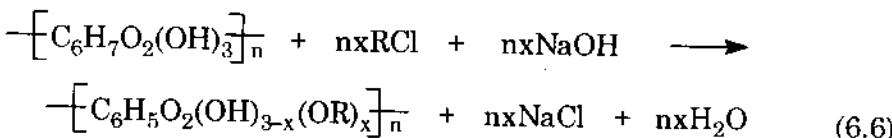
Ngoài ra, alkyl mạch thẳng cho sản phẩm ete có mức độ thế cao hơn so với mạch iso.

Quá trình O-alkyl hoá xenluloza bằng tác nhân alkylchlorua có thể thực hiện trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Để tiến hành O-alkyl hoá đồng thể, xenluloza được hòa tan trong bazơ amin bậc bốn. Phản ứng ete hoá xảy ra với tốc độ cao, sản phẩm đồng đều hơn so với quá trình dị thể. Ứng với một giá trị DS trung bình như nhau, sản phẩm theo phương pháp đồng thể dễ hòa tan hơn so với phương pháp dị thể.

Tuy vậy, trong thực tế sản xuất, quá trình dị thể thường được áp dụng nhiều hơn.

Phản ứng O-alkyl hoá xảy ra theo sơ đồ sau:



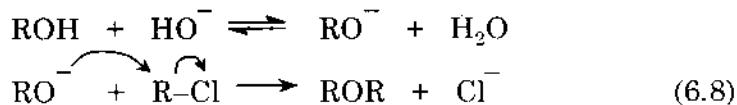
R: gốc alkyl như CH_3 , C_2H_5 .

Trong quá trình O-alkyl hoá, nồng độ NaOH trong hệ lỏng có ảnh hưởng rất lớn đến mức độ trương của xenluloza, nên ảnh hưởng đến khả năng khuếch tán tác nhân phản ứng vào lòng xơ sợi, quyết định mức độ thế của sản phẩm.

Ngoài hướng chính tạo alkylxenluloza, dưới tác dụng của môi trường kiềm, alkylsulfat hoặc alkylhalogenua còn bị thuỷ phân. Ví dụ, trong phản ứng O-alkyl hoá bằng alkylchlorua, tác nhân phản ứng tiêu hao cho phản ứng phụ theo sơ đồ sau:



Rượu ROH tạo thành do phản ứng trên có thể tiếp tục tác dụng với RCl, tạo ra ete dialkyl theo sơ đồ 6.8.



Quá trình thuỷ phân (hay xà phòng hoá) alkylhalogenua cũng như alkylsulfat phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ NaOH.

Khác với este hoá xenluloza, phản ứng tạo ra ete xenluloza không thuận nghịch.

Trong quá trình tạo este, mức độ thế được điều chỉnh bằng cách thay đổi thành phần hỗn hợp este hoá (khi nitrat hoá) hoặc thay đổi thành phần dung dịch thuỷ phân để tách bớt nhóm thế (khi axetyl hoá và xanthogenat hoá).

Trái lại, trong quá trình O-alkyl hoá, mức độ thế không thể điều chỉnh theo phương pháp trên.

Do đó, để đạt mức độ thế cần thiết, cần tính đến những yếu tố sau:

- Tỷ lệ giữa tác nhân và xenluloza, tính theo số mol trên đơn vị mặt xích xenluloza.
- Tiêu hao tác nhân cho phản ứng chính và phản ứng phụ.
- Khả năng tiếp cận của tác nhân O-alkyl hoá tới các đại phân tử và đơn vị mặt xích, thể hiện qua mức độ trương của xơ xenluloza.

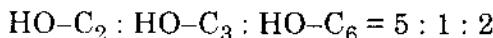
Khi các yếu tố trên được lựa chọn một cách hợp lý, dẫn xuất có thể đạt mức độ thế cao, DS = 2,9 ÷ 2,95.

Trong quá trình ete hoá bằng tác nhân alkylsulfat hoặc alkylhalogenua, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl thường khác nhau, trong đó hoạt tính cao nhất là nhóm hydroxyl ở C₂.

Khi O-metyl hoá xenluloza bằng dimethylsulfat, hoạt tính của các nhóm hydroxyl tuân theo tỷ lệ sau:

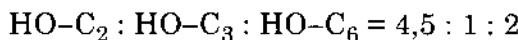
$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 3,5 : 1 : 2$$

Khi methylchlorua tác dụng với xenluloza, tỷ lệ khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl là:



Khả năng phản ứng theo trật tự trên đều nhận thấy trong cả quá trình đồng thể và dị thể.

Trong trường hợp O-etyl hoá xenluloza bằng etylchlorua, ta cũng nhận thấy HO-C₂ có hoạt tính cao hơn:



Ngoài methyl- và etylxenluloza, các dẫn xuất clo khác cũng được dùng làm tác nhân trong quá trình tổng hợp các dẫn xuất ete xenluloza.

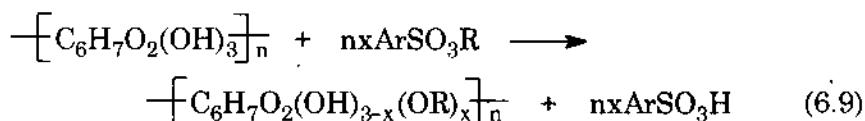
Một số ví dụ được nêu ra ở bảng 6.1.

Bảng 6.1. Một số dẫn xuất ete xenluloza đi từ hợp chất halogenua

Tác nhân	Dẫn xuất ete xenluloza
Metylchlorua CH ₃ Cl	Metylxenluloza
Etylchlorua C ₂ H ₅ Cl	Etylxenluloza
Benzylchlorua C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	Benzylxenluloza
Cloaxetic ClCH ₂ COOH	Cacboxymetylxenluloza (CMC)
α-monoclohydrin của glyxerin	Ete của xenluloza với glyxerin
Epcyclohydrin	Phát triển thành nhiều dẫn xuất ete khác nhau

6.1.2. O-alkyl hoá bằng este của axit thơm chứa gốc alkyl

Xenluloza có thể tác dụng với este của axit thơm, ví dụ, este của axit sulfonic, tạo thành ete của xenluloza theo sơ đồ sau:



Trong phản ứng này, tác nhân O-alkyl hoá là este của axit thơm phân huỷ thành axit sulfonic, đồng thời gốc alkyl được đưa vào xenluloza để tạo thành hợp chất ete.

Ar có thể là gốc của benzen,toluen, naphtalen.

Phản ứng có thể đồng thể hoặc dị thể. Tốc độ O-alkyl hoá lớn nhất khi tiến hành phản ứng trong bazơ hữu cơ.

Độ lớn của gốc R trong este của axit sulfonic cũng có ảnh hưởng tới tốc độ ete hoá. Gốc R càng lớn, tốc độ phản ứng càng chậm.

Tuy vậy, nhiều dẫn xuất ete với nhóm thế alkyl tương đối lớn có thể thu được nhờ phương pháp trên, ví dụ, các ete của xenluloza, với DS = 1,5 ÷ 2,0 mang các nhóm thế hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl.

Ngoài ra, theo phương pháp này ta cũng tổng hợp được các ete xenluloza có nhóm thế là mạch iso, như isopropyl, isobutyl, khó thu được bằng phương pháp dùng alkylhalogenua hoặc alkylsulfat.

Một điểm đáng lưu ý là, khi nồng độ NaOH cao, ta không thu được sản phẩm ete xenluloza, nếu dùng tác nhân là este của axit benzen- hoặc *p*-toluensulfonic.

Tuy vậy, với nồng độ NaOH = 8 ÷ 10%, phản ứng lại xảy ra, sản phẩm tạo thành là ete alkylxenluloza.

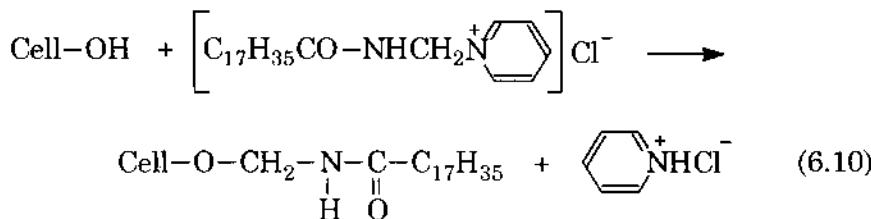
Có lẽ trong môi trường kiềm xảy ra hai quá trình phản ứng cạnh tranh nhau: phản ứng ete hoá xenluloza và phản ứng phân huỷ tác nhân este của axit sulfonic.

Khi nồng độ NaOH cao, tác nhân O-alkyl hoá khó khuếch tán vào xơ sợi nên phản ứng thuỷ phân chiếm ưu thế. Kết quả là tác nhân phản ứng bị phân huỷ.

6.1.3. Ete hoá nhờ muối oni

Oni là dạng muối, trong đó N⁺ kết hợp với anion.

Nhóm hydroxyl của xenluloza là tác nhân nucleophil, phản ứng với muối oni diễn ra theo sơ đồ sau:



Dẫn xuất ete xenluloza, với nhóm thế mạch cacbon dài, có tính ky nước cao. Bằng phương pháp này, các nhà sản xuất có thể tạo ra vải không thấm nước.

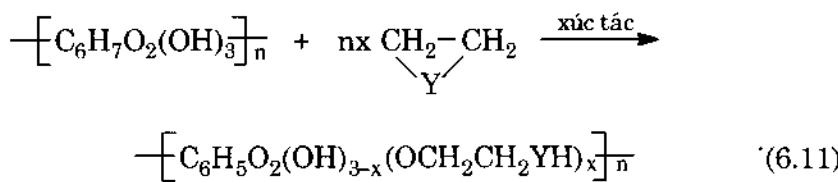
6.1.4. Ete hoá bằng hợp chất dị vòng

Xenluloza có thể tạo thành dẫn xuất ete khi tác dụng với hợp chất dị vòng.

Các vòng ba hoặc bốn cạnh chứa O, S, N, có sức căng vòng lớn, có thể mở vòng và kết hợp khi tác dụng với các hợp chất chứa nguyên tử hydro linh động, như rượu, amin, axit...

Xenluloza là polyhydroxy, có thể tác dụng với hợp chất vòng ba hoặc bốn cạnh để tạo thành dẫn xuất ete.

Phản ứng ete hoá với vòng ba cạnh tiến hành theo sơ đồ sau:



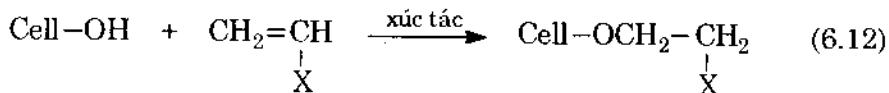
Quá trình ete hoá có thể tiến hành với xúc tác bazơ hoặc xúc tác axit.

Thông thường sản phẩm cuối cùng thu được có chứa một phần copolyme, trong đó các vòng có thể tham gia phản ứng cộng hợp với nhau, tạo thành các mạch nhánh.

6.1.5. Ete hoá bằng hợp chất vinyl

Xenluloza có thể tạo dãy xuất ete, khi tác dụng với hợp chất vinyl.

Một số hợp chất không no, đặc biệt là hợp chất vinyl, có thể tác dụng với xenluloza, tạo thành ete theo sơ đồ 6.12.



Do ảnh hưởng của nhóm thế trong hợp chất vinyl, đặc biệt là nhóm thế hút điện tử, hiệu ứng điện tử xảy ra, xuất hiện điện tích dương phần trên phân tử vinyl.

Nguyên tử C mang điện tích dương phần sẽ phản ứng với nguyên tử mang điện tích âm trên xenluloza, tạo thành liên kết ete.

Các hợp chất vinyl có thể tạo thành ete với xenluloza là acrylonitril, acrylamit, vinylsulfonic...

Trong số các dãy xuất ete tổng hợp theo phương pháp này, ete xyanoethylxenluloza là một trong những hợp chất quan trọng nhất. Dãy xuất này được tạo ra khi acrylonitril phản ứng với xenluloza, dưới tác dụng của xúc tác.

Đối với các hợp chất vinyl, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl đã được nghiên cứu.

Với tác nhân ete hoá là acrylonitril, nhóm hydroxyl rượu bậc một và bậc hai có khả năng phản ứng tương tự nhau.

Trường hợp acrylamit, nhóm hydroxyl rượu bậc một có khả năng phản ứng cao hơn hydroxyl rượu bậc hai, với tỷ lệ:

$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 0,47 : 0,05 : 1,0.$$

Với methylvinylsulfon, tương tự như đối với acrylamit, nhóm hydroxyl bậc một có khả năng phản ứng cao hơn hydroxyl bậc hai, với tỷ lệ:

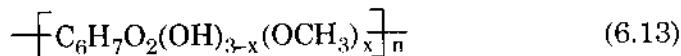
$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 0,20 : 0,03 : 1,0.$$

6.2. MỘT SỐ DẤN XUẤT ETE XENLULOZA

6.2.1. Metylxenluloza

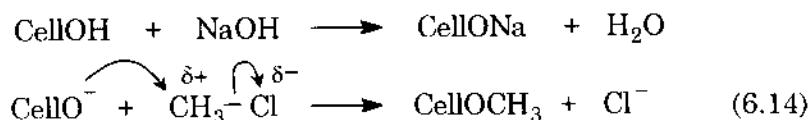
Metylxenluloza là ete của xenluloza với rượu metylic.

Công thức tổng quát của methylxenluloza được biểu diễn ở sơ đồ sau:



Metylxenluloza có thể tổng hợp theo phương pháp O-alkyl hoá bằng diazometan, dimethylsulfat hoặc methylchlorua. Trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng tác nhân methylchlorua.

Cơ chế phản ứng dưới dạng alcolat rút gọn thể hiện ở sơ đồ sau:



6.2.1.1. Phương pháp tổng hợp methylxenluloza

Nguyên liệu thường dùng là bông xơ ngắn hoặc xenluloza gỗ, thu được theo phương pháp sulfit hoặc sulfat.

Để thu được methylxenluloza có độ nhót cao, nguyên liệu thường dùng là bông xơ ngắn; để thu sản phẩm có độ nhót thấp hoặc trung bình, các nhà sản xuất thường dùng xenluloza gỗ.

Một số trường hợp đặc biệt, nguyên liệu bông thuỷ phân (DP = 200 ± 250) được dùng để sản xuất loại methylxenluloza có khả năng hòa tan tốt và độ nhót thấp.

Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau:

Cho nguyên liệu xenluloza vào dung dịch NaOH nồng độ 40% để tạo alcalixenluloza. Sau đó, ép khói bột đến tỷ lệ L/R = 1,6 ± 2.

Nếu dùng nguyên liệu xơ dài, tỷ lệ L/R là 2,8 ± 3.

Tiếp theo, alcalixenluloza được nghiền trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn. Trong công đoạn này, mạch xenluloza bị cắt ngắn dưới tác dụng cơ học và oxy hoá đứt mạch.

Quá trình kiềm hoá và nghiền tiến hành đến khi đạt được độ trùng hợp theo yêu cầu đối với từng loại sản phẩm.

O-metyl hoá được tiến hành trong thiết bị phản ứng có khuấy và có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt. Sau khi nạp alcalixenluloza, thiết bị được sục khí nitơ.

Metylclorua từ thùng chứa được nạp vào thiết bị phản ứng. Để đạt DS = 1,6 ± 1,8, lượng methylclorua không được ít hơn 8 mol trên 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích). Sau đó, thiết bị được đóng kín và khuấy trộn liên tục.

Sau 1 ± 2 h, khối phản ứng được nâng lên 60°C. Phản ứng tỏa nhiệt, nhiệt độ tiếp tục tăng lên 65°C. Thời gian phản ứng là 6 ± 7 h.

Để đạt mức độ thế cao, thực hiện phản ứng ở 80°C, 2 h, sau đó giảm nhiệt độ xuống 60°C và giữ ở nhiệt độ này đến cuối phản ứng.

Khi phản ứng kết thúc, các chất dễ bay hơi được tách ra, đi vào thiết bị ngưng tụ để thu hồi.

Nhờ sục khí nitơ, methylclorua, metanol, dimetyl ete được đuổi ra khỏi thiết bị phản ứng.

Thành phần hỗn hợp khí tách ra phụ thuộc vào hàm lượng nước có trong alcalixenluloza.

Khối phản ứng, sau khi tách chất dễ bay hơi, còn lại methylxenluloza, muối và natri hydroxit.

Trước khi rửa, kiềm cần được trung hoà, nếu không, một phần sản phẩm sẽ mất mát do hoà tan trong dung dịch kiềm.

Để trung hoà, ta nạp nhanh vào thiết bị một lượng dung dịch H_3PO_4 nồng độ 5%, ở 90°C.

Sau công đoạn trung hoà, methylxenluloza được rửa trên phin rửa hoặc trong thiết bị ly tâm. Nhiệt độ nước rửa không được thấp hơn 90°C vì methylxenluloza tan tốt trong nước lạnh.

Sau khi rửa sạch, methylxenluloza được sấy trong chân không ở 90°C, 6 h, đến độ ẩm thấp hơn 5%.

Các sản phẩm phụ được đưa đi hydroclo hoá. Dimetyl ete có nhiệt độ sôi gần với metylchlorua, do đó hai chất khó tách khỏi nhau. Trong thực tế, hỗn hợp chứa dimetyl ete và metanol đều được hydroclo hoá thành metylchlorua.

Để tăng hiệu quả quá trình O-metyl hoá, ta có thể áp dụng công nghệ tiên tiến hơn, với hệ thống tuần hoàn metylchlorua. Phản ứng được thực hiện trong thiết bị chịu áp lực, có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt. Hệ thống khuấy cấu tạo đặc biệt, có đường dẫn dễ tuần hoàn metylchlorua. Alcalixenluloza được nạp vào thiết bị phản ứng, sau đó là metylchlorua.

Bột xenluloza được liên tục khuấy đảo, phản ứng ete hoá xảy ra ở 60°C.

Metylchlorua chưa phản ứng cùng với sản phẩm phụ bốc hơi qua van điều chỉnh của thiết bị, đi vào hệ thống ngưng tụ. Tại đây, metanol tách ra, còn lại metylchlorua, qua máy nén được đưa vào thiết bị bốc hơi gia nhiệt, rồi đi vào trực của máy khuấy, sục vào phần sát đáy của thiết bị phản ứng.

Metylchlorua tiếp xúc với alcalixenluloza, phản ứng ete hoá xảy ra. Phần metylchlorua chưa phản ứng lại được tách ra, và chu trình lặp lại như đã trình bày ở trên.

Theo phương pháp đã mô tả ở trên, metylchlorua dư bốc hơi, mang theo metanol tạo ra trong phản ứng. Do đó, ngăn ngừa được phản ứng phụ tạo thành dimetyl ete theo sơ đồ 6.8.

Nhờ đó, tại thiết bị ngưng tụ, metylchlorua dễ dàng tách khỏi sản phẩm phụ duy nhất là metanol.

Sau 5 – 6 h phản ứng, khói phản ứng được trung hoà, rửa và sấy theo phương pháp đã trình bày ở phần trên.

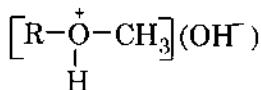
6.2.1.2. Tính chất của metylxenluloza và ứng dụng

Metylxenluloza thường được dùng dưới dạng dung dịch. Do đó, cần xác định độ không đồng nhất về hoá học, độ trùng hợp và độ đa phân tán của methylxenluloza.

Metylxenluloza với DS = 1,4 ÷ 2,0 hoà tan trong nước lạnh. Với DS = 2,4 ÷ 2,8, methylxenluloza chỉ hoà tan trong dung môi hữu cơ. Tuỳ mục đích sử dụng, thông số công nghệ cần thay đổi để đạt giá trị DS thích hợp.

Metylxenluloza hoà tan tốt trong nước lạnh, nhưng không tan trong nước nóng.

Có thể, trong nước lạnh, methylxenluloza liên kết với nước thành hydroxonium



Nhờ đó methylxenluloza dễ hoà tan. Ở nhiệt độ cao, hợp chất này bị phân huỷ. Do đó, methylxenluloza không tan trong nước nóng.

Độ hoà tan của methylxenluloza phụ thuộc vào sự phân bố nhóm thế trong phân tử xenluloza, mức độ thế và độ trùng hợp. Đặc biệt, độ trùng hợp ảnh hưởng rất lớn tới nhiệt độ gelatin hóa của dung dịch methylxenluloza trong nước.

Khi tăng nhiệt độ, độ nhớt của dung dịch methylxenluloza giảm. Nhưng khi đạt tới một nhiệt độ nào đó, độ nhớt của dung dịch đột ngột tăng lên và sau đó xảy ra quá trình gelatin hoá.

Nhiệt độ tại đó bắt đầu xảy ra gelatin hoá phụ thuộc vào sự phân bố nhóm thế, độ trùng hợp và nồng độ dung dịch.

Cùng độ trùng hợp trung bình, nồng độ methylxenluloza càng cao, nhiệt độ gelatin hoá càng giảm.

Có thể tăng nhiệt độ gelatin hoá bằng cách đưa thêm vào xenluloza nhóm thế hydroxyethyl hoặc hydroxypropyl.

Metylxenluloza được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Trong công nghiệp thực phẩm, methylxenluloza được dùng làm chất ổn định và chất làm đặc.

Trong công nghiệp gốm sứ, methylxenluloza được sử dụng để tăng độ nhớt và chống co ngót.

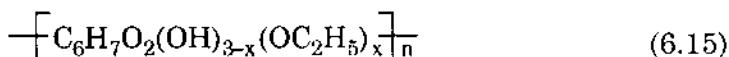
Metylxenluloza có tác dụng bảo vệ hệ huyền phù, nhũ tương, nên được dùng trong công nghệ các hợp chất cao phân tử.

Trong ngành dược, dẫn xuất này cũng được dùng để làm chất kết dính cho thuốc viên, dùng làm chất bảo vệ cho hệ thuốc huyền phù, nhũ tương.

Metylxenluloza được dùng nhiều trong công nghiệp sợi dệt để hồ sợi, vải và cũng được dùng trong công nghiệp giấy.

6.2.2. Etylxenluloza

Etylxenluloza là ete của xenluloza, có công thức tổng quát như sau:

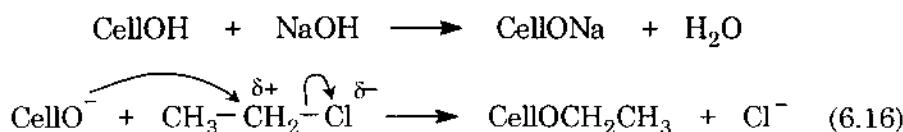


Etylxenluloza là một trong số các dẫn xuất ete của xenluloza được sử dụng rộng rãi nhất. Nhờ có độ bền cơ học cao, tương đối bền nhiệt, tương đối bền về hoá học, nên dẫn xuất này được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

6.2.2.1. Phương pháp tổng hợp etylxenluloza

Etylxenluloza có thể được tổng hợp theo phương pháp dùng diethylsulfat, trong môi trường bazơ amin bậc bốn. Tuy nhiên do độc hại nên phương pháp này ít được áp dụng ở quy mô công nghiệp.

Tác nhân alkyl hoá thường dùng là etylclorua. Cơ chế phản ứng dưới dạng alcolat rút gọn được biểu diễn ở sơ đồ 6.16:



Trong quá trình ete hoá, mức độ thế được điều chỉnh bằng cách thay đổi số lượng etylclorua đưa vào phản ứng. Khi tăng lượng etylclorua, mức độ thế tăng.

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng nhiều tới phản ứng. Để đạt DS = 2,5, nếu tăng nhiệt độ phản ứng từ 80°C lên 120°C, thời gian phản ứng có thể

giảm từ 45 h xuống còn 5 h.

Trong quá trình O-etyl hoá bằng etylchlorua, etylchlorua không những tiêu hao cho phản ứng chính tạo etylxenluloza, mà còn tốn thất do các phản ứng phụ tạo etanol, dietyl ete.

Mức độ tiêu hao etylchlorua phụ thuộc vào nồng độ kiềm trong hệ phản ứng, lượng dư etylchlorua, nhiệt độ, thời gian phản ứng và phương pháp tiến hành O-etyl hoá.

Nguyên liệu dùng để sản xuất etylxenluloza có thể là bông xơ ngắn, bông thuỷ phân, xenluloza gỗ sản xuất theo phương pháp sulfit hoặc sulfat.

Nguyên liệu xenluloza loại có hàm lượng tro thấp hơn 0,05% + 0,1%, trong đó các nguyên tố Si, Fe, Ca ở mức tối thiểu.

Phản ứng O-etyl hoá có thể tiến hành trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Tính chất của etylxenluloza phụ thuộc rất nhiều vào mức độ thế. Tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng, ta có thể điều chỉnh các thông số công nghệ để thu được sản phẩm mong muốn.

a) Quá trình đồng thể

Etylxenluloza có thể hòa tan trong benzen cũng như trong hỗn hợp phản ứng gồm etylchlorua và các sản phẩm phụ là etanol, dietyl ete.

Do đó, quá trình đồng thể có thể diễn ra trong dung môi benzen hoặc trong chính hỗn hợp phản ứng, với tỷ lệ các cấu tử thích hợp.

Quá trình O-etyl hoá đồng thể trong dung môi benzen được tiến hành như sau:

Alcalixenluloza có thể được chuẩn bị trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Trong thiết bị gián đoạn, alcalixenluloza hình thành nhờ gia công xenluloza với dung dịch NaOH nồng độ 47,5 ÷ 49,5%.

Sau khi kiềm hoá xenluloza, alcalixenluloza chứa 25% xenluloza, 36,37% NaOH, còn lại là nước.

Để thu được etylxenluloza với DS = 2,5 ÷ 2,6, nồng độ kiềm cần lớn hơn 60%. Để có sản phẩm với DS = 2,65 ÷ 2,75, nồng độ kiềm cần lớn hơn 66%. Nồng độ kiềm cao như vậy có thể đạt được bằng cách bổ sung xút rắn vào thiết bị phản ứng.

Trường hợp kiềm hoá xenluloza trong thiết bị liên tục, nồng độ kiềm thường dùng là 60 ÷ 62%. Nhiệt độ xử lý kiềm là 60°C.

Trong quá trình kiềm hoá, độ trùng hợp của xenluloza cũng được điều chỉnh theo yêu cầu, nhờ lựa chọn chế độ công nghệ thích hợp.

O-etyl hoá tiến hành trong thiết bị đứng, hoạt động gián đoạn.

Nạp vào thiết bị alcalixenluloza, xút rắn và hỗn hợp etyl hoá gồm benzen và etylchlorua.

Hỗn hợp etyl hoá thường chứa một lượng nhỏ dietyl ete và etanol.

Muốn thu được etylxenluloza chất lượng cao, hàm lượng etylchlorua trong hỗn hợp cần duy trì ở mức 50 ÷ 56%, tổng tạp chất thấp hơn 8%.

Để thu được sản phẩm với DS = 2,5 ÷ 2,6 ta cần dùng 10 mol etylchlorua trên 1 mol xenluloza (tính theo đơn vị mắt xích); để đạt DS = 2,65 ÷ 2,75, cần 12 mol etylchlorua trên 1 mol xenluloza.

Sau khi nạp liệu, đóng kín thiết bị, cho máy khuấy hoạt động và nâng nhiệt độ lên 80 ÷ 85°C.

Phản ứng toả nhiệt, đưa nhiệt độ lên 105 ÷ 110°C. Khi nhiệt độ đạt 130 ÷ 140°C, áp suất trong thiết bị có thể lên tới $2 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$.

Sau khi kết thúc phản ứng, khôi phản ứng được làm lạnh xuống 70°C, ứng với áp lực $6 \cdot 10^5 \div 7 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Tiếp tục giảm áp suất rồi đưa sản phẩm sang công đoạn kết tủa.

Dung dịch etylxenluloza được tháo ra từ thiết bị phản ứng, sang thiết bị kết tủa có chứa nước nóng 92°C.

Nhiệt độ trong thiết bị kết tủa tăng lên 99 ÷ 100°C. Quá trình tiếp tục cho đến khi tách hết các chất bay hơi như etylchlorua, dietyl ete, etanol và benzen.

Sau khi tách hết các chất dễ bay hơi, dung dịch nước còn chứa

NaOH. Huyền phù etylxenluloza được axit hoá bằng dung dịch axit clohydric 0,2% ở 80 ÷ 90°C.

Tiếp đó, etylxenluloza được tẩy trắng bằng dung dịch kali permanganat 0,5% (hoặc dung dịch natri hypoclorit).

Etylxenluloza được xử lý bằng dung dịch HCl 1% ở 80°C, rồi được rửa bằng nước ở 80°C. Để loại bỏ HCl trong kết tủa etylxenluloza, quá trình ổn định được thực hiện bằng dung dịch NaOH, nồng độ 0,2% ở 50°C.

Sau khi ổn định, bột etylxenluloza đi vào khâu rửa.

Quá trình rửa rất quan trọng, đặc biệt khi dùng etylxenluloza làm vật liệu điện.

Để thuận lợi cho quá trình rửa, các thông số của quá trình kết tủa phải được lựa chọn sao cho hạt đủ mịn, xốp và dễ rửa.

Etylxenluloza kém bền nhiệt. Do đó, sản phẩm này thường được sấy trong thiết bị chân không, ở 80°C, đến độ ẩm nhỏ hơn 2%.

Quá trình sấy cũng có thể thực hiện trong thiết bị tầng sôi.

Khi tiến hành quá trình đồng thể với dung môi là benzen, thiết bị và hệ thống khuấy đơn giản hơn phương pháp dị thể.

Tuy vậy, phương pháp dùng benzen cũng có một số nhược điểm như tăng thời gian phản ứng, công đoạn hoàn nguyên phức tạp...

Để khắc phục các nhược điểm trên, ta có thể tiến hành quá trình đồng thể trong hỗn hợp etylchlorua, ete etylic, rượu etylic, trong đó etylchlorua được dùng dư nhiều so với phương pháp benzen.

Quá trình phản ứng tương tự như phương pháp dùng benzen.

Alcalixenluloza được nạp vào thiết bị phản ứng.

Lượng etylchlorua dùng theo tỷ lệ 19,5 ÷ 20,5 mol trên 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích). Etylchlorua có thể chứa 10% dietyl ete và 3% etanol.

Mức độ thế của sản phẩm phụ thuộc nồng độ kiềm trong thiết bị phản ứng.

Khi phản ứng xảy ra, nhiệt độ tăng từ 80°C lên 115 ÷ 118°C sau 9 h.

Khi phản ứng kết thúc, etylxenluloza được kết tủa trong nước lạnh.

Từ thiết bị kết tủa, chất dễ bay hơi cũng được tách ra như trong phương pháp dùng dung môi benzen.

Như đã đề cập ở trên, các sản phẩm phụ của quá trình O-etyl hoá là dietyl ete và etanol cũng đóng vai trò dung môi cho etylxenluloza. Các chất này lại được dùng làm nguyên liệu sản xuất etylchlorua. Hơi etanol hoặc hơi ete etylic cùng với hơi HCl qua lớp xúc tác Al_2O_3 , CuCl hoặc xúc tác NaAlCl_4 , quá trình hoá học xảy ra, tạo thành etylchlorua. Hỗn hợp sau phản ứng, chủ yếu là etylchlorua, một phần nhỏ etylic và dietyl ete, được đưa trở lại chu trình O-etyl hoá.

b) Quá trình dí thê

Quá trình dí thê được tiến hành theo một số phương án công nghệ. Một trong các phương án đó là O-etyl hoá có tuân hoàn etylchlorua.

Thiết bị phản ứng chịu được áp lực $2 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt. Hệ thống khuấy có cấu tạo đặc biệt, trực khuấy rỗng để tuân hoàn etylchlorua.

Alcalixenluloza chứa 37,5% NaOH, 38% nước. Nồng độ kiềm trong thiết bị là 45 ÷ 48%.

Sau khi nạp alcalixenluloza, thiết bị được đóng kín và tiến hành hút chân không 10 ÷ 15 phút. Tiếp đó, cho máy khuấy hoạt động và đưa hỗn hợp xenluloza lên 50 ÷ 70°C.

Etylchlorua lỏng, với số lượng 5 lít cho 1 kg alcalixenluloza, đi vào thiết bị bốc hơi. Etylchlorua dạng khí, ở 120 ÷ 140°C, được sục vào phần dưới của thiết bị, qua các lỗ ở máy khuấy.

Sau 1 h, nhiệt độ trong thiết bị tăng từ 70°C lên 120 ÷ 130°C. Giữ khói phản ứng ở nhiệt độ 135°C trong 4 h, sau đó tăng áp lực từ $3 \cdot 10^5$ lên $7 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Etylchlorua không phản ứng, cùng với etanol và hơi nước ra khỏi thiết bị phản ứng, đi vào thiết bị ngưng tụ. Etylchlorua được tách ra, đi sang bộ phận gia nhiệt, sau đó qua các lỗ ở máy khuấy, trở lại khối phản ứng.

Phản etylchlorua đã tiêu hao được bổ sung bằng lượng mới.

Các bước gia công tiếp theo có thể thực hiện theo phương pháp đã trình bày ở phần trên.

6.2.2.2. Tính chất của etylxenluloza và ứng dụng

Tính chất của etylxenluloza phụ thuộc độ trùng hợp và mức độ thế. Etylxenluloza với mức độ thế thấp hòa tan trong dung dịch kiềm hoặc trong nước. Với mức độ thế cao, etylxenluloza hòa tan trong dung môi hữu cơ như methylchlorua, hỗn hợp metylenchlorua - rượu, metylenchlorua - axeton, DMF, pyridin, dicloetan...

Etylxenluloza tương hợp tốt với các chất hoá dẻo thông thường, như dibutylphthalat, dioctylphthalat, triphenylphosphat, tricresyl-phosphat...

Để tăng độ ổn định của etylxenluloza, ta thường dùng chất chống oxy hoá, như 2,6-ditert-butyl-p-cresol, muối đồng, muối nikén.

Để tăng độ chống chịu tia tử ngoại, ta dùng phenylsalixylat, tertbutyl salomol, dibromresorcinol...

Khi cho thêm chất ổn định và chống oxy hoá, vật liệu từ etylxenluloza chịu được khí hậu khắc nghiệt ở vùng lạnh hoặc vùng nóng, kể cả môi trường biển.

Etylxenluloza là vật liệu nhẹ nhất trong số các dẫn xuất của xenluloza ($1,09 \pm 1,12 \text{ g/cm}^3$).

Etylxenluloza được dùng trong lĩnh vực sơn, chất dẻo, như các vật dụng văn phòng, telephon, chi tiết ôtô, gọng kính...

6.2.3. Xyanoethylxenluloza

6.2.3.1. Xyanoetyl hóa

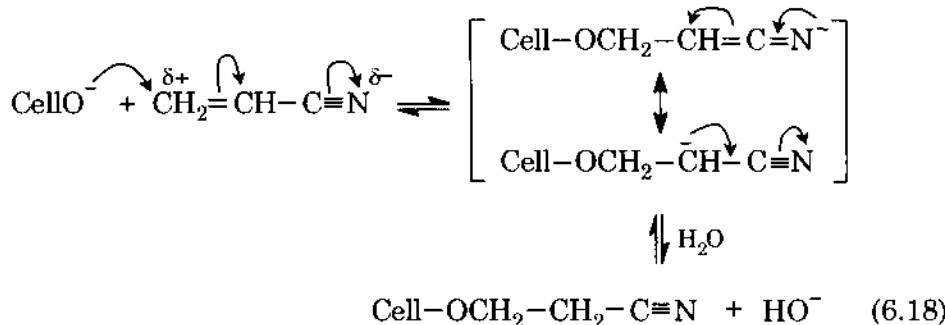
Như đã đề cập ở 6.1, xenluloza có thể tác dụng với hợp chất vinyl

chứa nhóm thế hút điện tử mạnh, tạo thành ete xenluloza. Hợp chất phổ biến thuộc loại này là xyanoethylxenluloza, sản phẩm phản ứng giữa xenluloza và acrylonitril.

Xyanoethylxenluloza có công thức biểu diễn ở sơ đồ sau:

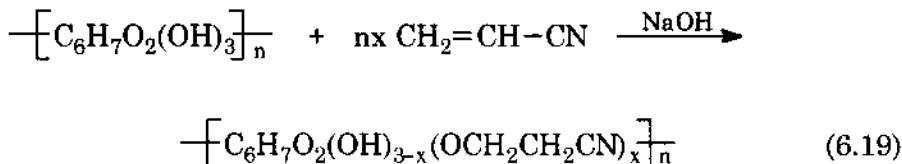


Quá trình xyanoethyl hoá xenluloza xảy ra theo cơ chế viết dưới dạng alcolat rút gọn ở sơ đồ 6.18.

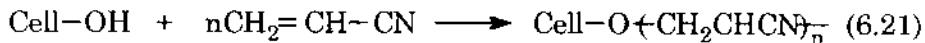
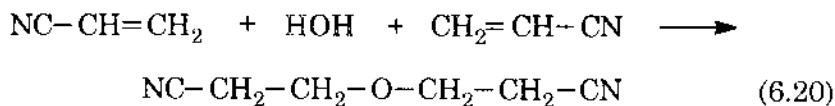


(Cơ chế phản ứng có thể được trình bày tỉ mỉ hơn, với các trạng thái trung gian giải toả điện tích).

Phản ứng được trình bày dưới dạng tổng quát ở sơ đồ 6.19.

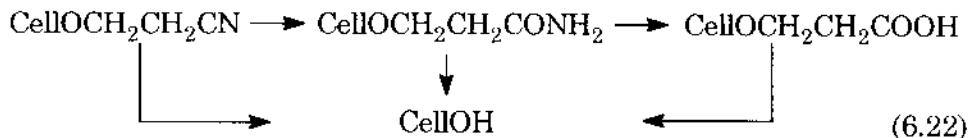


Bên cạnh phản ứng chính, acrylonitril cũng bị tiêu hao cho phản ứng phụ, tạo thành dinitril (sơ đồ 6.20), hoặc thành copolyme ghép, với mạch nhánh đi từ monome acrylonitril (sơ đồ 6.21).



Các yếu tố ảnh hưởng tới mức độ thế là loại nguyên liệu xơ, nhiệt độ phản ứng, loại xúc tác, nồng độ xúc tác, nồng độ acrylonitril...

Khi tăng nồng độ kiềm, tốc độ ete hoá tăng, đồng thời cũng làm tăng tốc độ phân huỷ nhóm nitril trong dãy xuất ete xenluloza theo sơ đồ 6.22.



Nồng độ NaOH tối ưu để đạt mức thế cao là 10 ÷ 15%.

Mức độ thế cũng phụ thuộc vào loại bazơ sử dụng làm xúc tác. Khi các điều kiện khác nhau, DS tăng theo trật tự:



Trật tự này phù hợp với khả năng hoà tan của AN trong các dung dịch bazơ kể trên. Do đó, khả năng hoà tan của AN đóng vai trò quyết định sự khác nhau về DS khi phản ứng tiến hành trong các dung dịch đã cho.

Khi thêm vào dung dịch kiềm các muối như kali iodua, natri iodua, natri perclorat, thioxyanat, ta nhận thấy DS cũng tăng. Hiện tượng này có thể liên quan tới mức độ trương của xơ sợi cũng như độ hoà tan của AN.

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng tới DS. Nhiệt độ tối ưu để đạt mức độ thế cao là 15 ÷ 20°C.

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, DS giảm, do tốc độ hydrat hoá AN và tốc độ thuỷ phân phân huỷ nhóm thế trong dãy xuất xenluloza tăng

nhanh hơn quá trình xyanoalkyl hoá.

Khả năng hoà tan của ete xenluloza phụ thuộc vào mức độ thế. Ete xenluloza với DS = 0,2 ÷ 0,3 hoà tan được trong kiềm, với DS = 0,4 ÷ 1,0, hoà tan trong nước. Khi DS lớn hơn 2,5, xyanoethylxenluloza tan được trong dung môi hữu cơ phân cực mạnh.

6.2.3.2. Phương pháp tổng hợp xyanoethylxenluloza

Nguyên liệu xơ thường dùng là xenluloza sulfit hoặc sulfat.

Để sản xuất sơn, dùng xenluloza thuỷ phân, có độ trùng hợp nhỏ hơn 400.

Quá trình depolyme hoá xenluloza để đạt giá trị DP như trên có thể thực hiện bằng cách gia công kiềm. Tuy nhiên, khi depolyme hoá bằng cách oxy hoá trong môi trường kiềm, ít nhiều xuất hiện nhóm cacbonyl hoặc cacboxyl, tạo điều kiện cho trùng hợp ghép và giảm chất lượng sản phẩm.

Do đó, các nhà công nghệ thường áp dụng phương pháp thuỷ phân để giảm độ trùng hợp của xenluloza.

Quá trình ete hóa được tiến hành như sau:

Cho xenluloza vào thiết bị phản ứng có khuấy. Nạp tiếp dung dịch NaOH nồng độ 10% với số lượng gấp đôi xenluloza. Dung dịch kiềm có chứa 15% NaSCN và 1% chất hoạt động bề mặt.

Nạp acrylonitril, với số lượng gấp 10 lần xenluloza (để bảo đảm gấp 2 ÷ 5 lần so với lý thuyết).

Hỗn hợp phản ứng ở 15 ÷ 20°C được khuấy trộn trong 1 h. Tiếp đó, tăng nhiệt độ lên 35°C. Quá trình tiếp tục xảy ra ở nhiệt độ này trong 4 h nữa.

Sản phẩm phản ứng hoà tan dần dần vào pha lỏng (nhờ dùng dung acrylonitril).

Phản ứng được kết thúc bằng cách thêm vào khôi phản ứng dung

dịch axit axetic nồng độ 5% để trung hoà NaOH. Quá trình trung hoà phải được tiến hành chính xác đến môi trường trung tính, nếu không, một phần sản phẩm có thể bị phân huỷ trong quá trình gia công tiếp theo. Khi trung hoà, nhiệt độ giảm xuống $20 \div 25^{\circ}\text{C}$.

Sau khi trung hoà, sản phẩm được tách ra nhờ kết tủa trong nước sôi. Thiết bị kết tủa có dung tích lớn gấp $2 \div 3$ lần thiết bị phản ứng. Quá trình kết tủa diễn ra trong $2 \div 3$ h.

Tiếp đó, xyanoethylxenluloza được rửa bằng nước ở nhiệt độ $40 \div 50^{\circ}\text{C}$.

Sản phẩm được sấy trong thiết bị chân không ở 80°C , $2 \div 3$ h.

Acrylonitril dư được tách ra khỏi kết tủa, trong khi thực hiện quá trình kết tủa ở nhiệt độ sôi.

Trên đây là phương pháp sản xuất xyanoethylxenluloza có mức độ thế cao. Để thu các sản phẩm có mức độ thế thấp, quá trình có thể được tiến hành như sau:

Giấy hoặc vải, từ lô cuộn, liên tục đi qua bể chứa dung dịch NaOH nồng độ 10%. Nguyên liệu xơ được tẩm tối hàm lượng kiềm bằng $60 \div 100\%$ so với xơ xenluloza.

Vải sau khi tẩm NaOH đi qua bồn chứa acrylonitril, rồi vào buồng sấy. Hơi acrylonitril tuần hoàn ở nhiệt độ $71 \div 73^{\circ}\text{C}$. Thời gian lưu trong thiết bị ete hóa là $3 \div 4$ phút.

Sau khi ete hóa, vải được đưa vào bể trung hoà, chứa axit axetic. Tiếp đó, vải được chuyển qua buồng sấy bằng hơi nước để tách acrylonitril dư. Sản phẩm được rửa sạch muối và các tạp chất, rồi sấy khô.

Theo quy trình đã mô tả ở trên, xyanoethylxenluloza có DS = 0,5.

6.2.3.3. Tính chất và ứng dụng xyanoethylxenluloza

Qua quá trình xyanoetyl hoá, vật liệu xenluloza được cải thiện về một số tính chất sử dụng, như độ bền nhiệt, khả năng chống chịu tác dụng của vi sinh vật, tăng độ cách điện, tăng khả năng nhuộm màu...

Xyanoethylxenluloza với DS = 0,35 ÷ 0,4, có thể chống chịu tác dụng phá huỷ của vi sinh vật. Khi xyanoalkyl hoá bằng AN nguyên chất, xenluloza ít bị trơng, phản ứng xảy ra trong vùng vô định hình hoặc trên bề mặt xơ sợi. Do đó, dù DS thấp, nhưng AN vẫn có tác dụng bảo vệ xơ sợi.

Tính bền nhiệt của vật liệu có thể được tăng cường khi xyanoalkyl hoá tới DS = 0,75 ÷ 1,0. Nếu tăng thêm mức độ thế, tính bền nhiệt lại giảm.

Độ bền chống lão hoá cũng được tăng lên khi đưa vào xơ xenluloza một lượng nhóm thế xyanoetyl, với DS = 0,4.

Trong công nghiệp dệt, quá trình xyanoetyl hoá được áp dụng nhằm tăng khả năng sử dụng các loại thuốc nhuộm khác nhau để vải xenluloza (từ xơ bông và xơ nhân tạo) có màu sắc phong phú hơn.

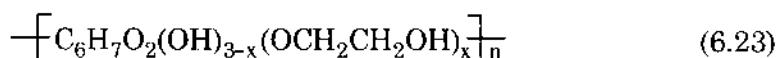
Quá trình xyanoetyl hoá có thể thực hiện đối với xơ sợi, vải hoặc bột xenluloza.

Bột xenluloza kraft, xyanoetyl hoá với DS = 0,2, được dùng để sản xuất giấy cách điện dùng cho biến thế.

Giấy từ bột xenluloza chứa một phần nhóm thế xyanoetyl cũng có tính bền nhiệt khá cao và ổn định về kích thước.

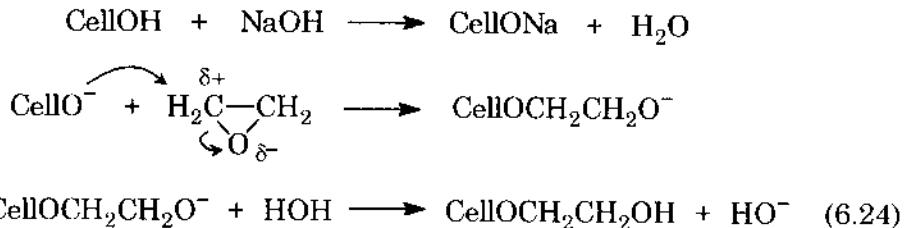
6.2.4. Hydroxyethylxenluloza

Hydroxyethylxenluloza là đại diện quan trọng của nhóm dẫn xuất hydroxyalkylxenluloza. Đó là ete của xenluloza, trong đó nhóm thế có chứa hydroxyl. Hydroxyethylxenluloza (hoặc oxyethyl-xenluloza) có công thức chung được biểu diễn ở sơ đồ sau:



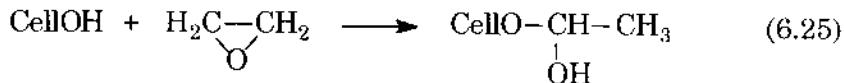
6.2.4.1. Hydroxyethyl hoá

Hydroxyethylxenluloza tạo thành khi alcalixenluloza tác dụng với tylenclohydrin hoặc etylenoxit. Quá trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.24.



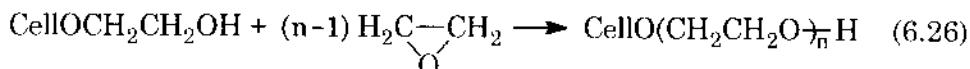
Như đã trình bày ở mục 6.1., vòng ba cạnh kém bền về nhiệt động, dễ dàng bị mở vòng khi tác dụng với dạng alcolat của xenluloza. Phản ứng xảy ra theo cơ chế SN_2 .

Về nguyên tắc, phản ứng có thể xảy ra theo sơ đồ 6.25, tạo thành ete có nhóm thế mang chức rượu bậc hai:



Tuy nhiên, về phương diện nhiệt động học, sự tạo thành sản phẩm với nhóm thế chứa hydroxyl rượu bậc hai ít thuận lợi hơn so với nhóm hydroxyl rượu bậc một. Do đó, phản ứng chủ yếu xảy ra theo sơ đồ 6.24.

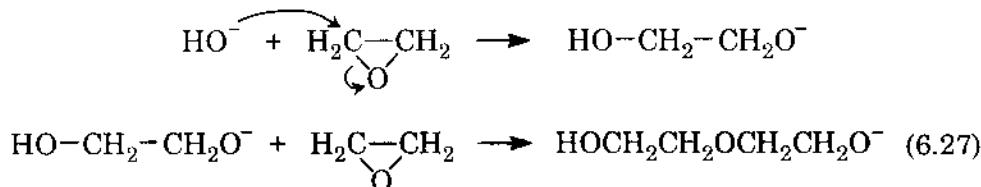
Phản ứng của etylenoxit với xenluloza cũng có thể phát triển theo một hướng khác. Theo sơ đồ 6.24, dẫn xuất ete tạo thành chứa nhóm hydroxyl, có nguyên tử hydro linh động. Do đó, hydroxyl của nhóm thế có thể tấn công vào vòng etylenoxit và phản ứng xảy ra, kết hợp thêm một phân tử etylenoxit vào nhóm thế cũ. Quá trình tương tự có thể tiếp tục, kết quả là mạch nhánh được nối dài. Hợp chất thu được là copolymer ghép (sơ đồ 6.26).



Tuy vậy, với nồng độ etylenoxit thường dùng cho phản ứng hydroxy-alkyl hoá là 1,5 mol trên một mol đơn vị mắt xích xenluloza ($M = 162$),

độ dài mạch ghép sẽ không lớn lắm ($DP = 2 \div 3$). Các mạch nhánh này nằm lại trong sản phẩm và ít nhiều ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm.

Ngoài các phản ứng như đã kể trên, etylenoxit còn bị tiêu hao theo phản ứng phụ, ví dụ, phản ứng tạo thành homopolyme theo sơ đồ 6.27.



Quá trình cứ tiếp diễn, tạo thành oligome hoặc homopolyme, không liên kết với xenluloza.

Vì phản ứng xảy ra theo nhiều hướng, nên lượng etylenoxit tiêu hao cho phản ứng tạo thành hydroxyethylxenluloza thường không vượt quá $30 \div 35\%$ tổng lượng etylenoxit.

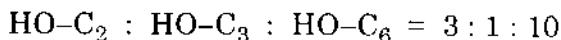
Do có hiện tượng đồng trùng hợp ghép (tức là quá trình kéo dài nhóm thế), để đặc trưng cho phản ứng giữa xenluloza và hợp chất dị vòng, ngoài khái niệm mức độ thế DS, các nhà chuyên môn còn đặt thêm khái niệm mới, đó là mức độ thế được tính theo số mol tác nhân liên kết với xenluloza, bao gồm nhóm thế hydroxalkyl và cả mạch nhánh được kéo dài, gọi là thông số MS.

Tỷ số MS/DS đánh giá độ dài của mạch nhánh. Tỷ số này càng lớn, mạch nhánh càng dài.

Quá trình tổng hợp ete hydroxyethylxenluloza cũng có thể diễn ra dưới tác dụng của xúc tác axit.

Tuy nhiên, trong thực tế, quá trình thường được tiến hành trong môi trường kiềm. Kiềm vừa là xúc tác, vừa là chất gây trương nở xenluloza. Các hydroxit kim loại kiềm có hoạt tính cao là CsOH , NaOH , KOH . Mức độ thế phụ thuộc vào nồng độ hydroxit. Mức độ thế cực đại có thể đạt được khi nồng độ dung dịch NaOH là $16 \div 20\%$.

Khả năng phản ứng ở các nhóm hydroxyl của đơn vị măt xích xenluloza khác nhau khá rõ rệt. Trong phản ứng giữa xenluloza và etylenoxit, dung dịch NaOH 18%, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl tuân theo tỷ lệ sau:



Như vậy, khả năng phản ứng của rượu bậc một là lớn nhất.

6.2.4.2. Phương pháp tổng hợp hydroxyetyl xenluloza

Nguyên liệu thường dùng là xenluloza sulfit và sulfat.

Xenluloza được ngâm trong dung dịch NaOH nồng độ 18% để tạo alcalixenluloza. Sau đó, xơ được ép bớt dịch, tới tỷ lệ L/R = 1,5 ÷ 1,7. Mức độ trùng hợp của alcalixenluloza được điều chỉnh bằng cách thêm xúc tác oxy hoá, như ion Co^{2+} , vào dung dịch kiềm, hoặc tiến hành ủ chín để thực hiện quá trình oxy hoá - depolyme hoá xenluloza trong môi trường kiềm. Alcalixenluloza thu được chứa 34 ÷ 40% xenluloza, 14 ÷ 16% NaOH, 50 ÷ 54% nước.

Thiết bị ete hoá là thiết bị đứng, có hai hệ thống trực vít thẳng đứng để khuấy đảo và vận chuyển chất từ phía trên xuống phía dưới.

Trước hết, thiết bị được hút chân không, rồi sục khí nitơ. Sau đó, etylenoxit được nạp vào phần trên của thiết bị. Ở phần trên cùng của thiết bị, duy trì nhiệt độ ở 20 ÷ 22°C. Bột di xuống, khi đạt được 70% quặng đường đi, nhiệt độ khối phản ứng tăng lên 35 ÷ 37°C. Hỗn hợp di xuống vùng dưới, nhiệt độ tăng lên 38 ÷ 40°C. Phản ứng xong, hỗn hợp được chuyển tải ra ngoài và được làm lạnh xuống 20°C.

Phía dưới của thiết bị có đường ống nối với thiết bị hút chân không, đảm bảo cho etylenoxit liên tục đi vào thiết bị từ phía trên.

Lượng etylenoxit thường dùng là 1,5 ÷ 2 mol trên một mol xenluloza (theo đơn vị măt xích).

Theo chế độ nhiệt độ đã nói ở trên, thời gian phản ứng là 4,5 ÷ 5 h. Nếu tăng nhiệt độ, thời gian phản ứng giảm, nhưng lượng sản phẩm

phụ lại tăng, làm tăng tiêu hao etylenoxit.

Trung bình, có 450 kg polyglycol (chủ yếu là di- và trietylenglycol) được tạo ra, khi thu 1 tấn hydroxyethylxenluloza. Để giảm bớt sản phẩm phụ, khi tạo alcalixenluloza, ta cần cho thêm chất hoạt động bề mặt không ion, với số lượng $0,2 \div 0,3\%$ so với xenluloza.

Sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng, hỗn hợp được đưa đi trung hoà bằng dung dịch 20% axetic trong axeton. Quá trình được tiến hành đến $\text{pH} = 6 \div 7$.

Tiếp đó, hỗn hợp bột được đưa đến thiết bị trích ly. Ở đây, bột được ép tách chất lỏng, rồi khuấy trộn với chất trích ly (hỗn hợp metanol : axeton = 1 : 1). Quá trình ép và trích ly được lặp lại đến khi tách hết natri axetat và các tạp chất khác khỏi hydroxyethylxenluloza.

Sản phẩm được sấy trong thiết bị chân không ở 60°C , 4 h.

6.2.4.3. Tính chất của hydroxyethylxenluloza và ứng dụng

Hydroxalkyl hóa bằng etylenoxit và dẫn xuất của etylenoxit là biện pháp có hiệu quả để làm tăng khả năng phản ứng của xenluloza trong quá trình ete hoá hoặc este hoá tiếp theo.

Xenluloza có chứa một lượng nhỏ nhóm hydroxyethyl được dùng làm nguyên liệu axetyl hoá. Xenluloza axetat với mức độ thế cao thu được trong điều kiện phản ứng êm đềm hơn so với quá trình axetyl hoá thông thường.

Cũng tương tự, khi ete hoá xenluloza đã được đưa trước vào phân tử một lượng nhỏ nhóm hydroxyethyl, phản ứng xảy ra nhanh và thu được dẫn xuất ete có mức độ thế cao hơn phương pháp O-alkyl hoá thông thường. Theo phương pháp này, ta có thể tổng hợp được một số ete hỗn hợp như methylhydroxyethyl-, ethylhydroxyethyl-, butylhydroxyethylxenluloza.

Khi đưa một lượng dù nhỏ nhóm hydroxyethyl vào mạch, tính chất của dẫn xuất ete hay este ít nhiều có sự thay đổi. Do đó, phương pháp trên chỉ được áp dụng khi không có tác động xấu đến tính chất sử dụng

của dãñ xuất xenluloza.

Độ hoà tan của hydroxyethylxenluloza phụ thuộc vào mức độ thế theo mol MS.

Khi MS = 0,15 ÷ 0,25, dãñ xuất ete có thể tan trong dung dịch NaOH 5 ÷ 8%. Với MS ≥ 0,5, dãñ xuất ete có thể tan trong nước.

Độ hoà tan của hydroxyethylxenluloza cũng phụ thuộc vào sự phân bố của nhóm thế và mức độ phân nhánh do đồng trùng hợp ghép.

Vì vậy, nếu dùng các dung dịch NaOH có nồng độ khác nhau để gây trương nở xenluloza cho phản ứng ete hoá, sản phẩm ete xenluloza sẽ có khả năng hoà tan khác nhau, dù các dãñ xuất có cùng MS.

Trong thực tế, ta thường sử dụng loại hydroxyethylxenluloza tan được trong nước, với MS = 1,5 ÷ 2,5.

Dãñ xuất ete này được dùng trong sản xuất sơn latex hoặc bảo vệ hệ nhũ tương trong trùng hợp nhũ tương polyvinylacetat.

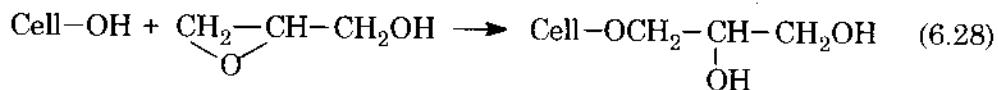
Hydroxyethylxenluloza làm tăng độ bền của băng giấy ướt trong quá trình sản xuất giấy.

Dãñ xuất này cũng được dùng trong công nghiệp gốm sứ.

Hydroxypropylxenluloza được sử dụng tương tự như hydroxyethylxenluloza nhưng ở mức độ hạn chế hơn.

6.2.5. Ete của xenluloza với glyxerin và dãñ xuất

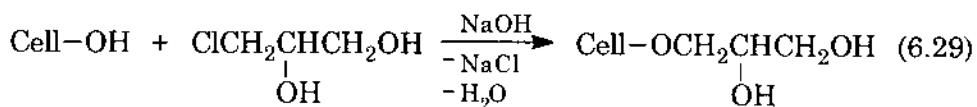
Ete của xenluloza với glyxerin có thể tạo thành khi xenluloza tác dụng với glyxit (2,3-epoxypropanol). Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.28.



Sản phẩm phản ứng ete hoá là 1,2-dihydroxypropylxenluloza, trong đó một nhóm hydroxyl là rượu bậc một, nhóm hydroxyl khác là rượu bậc hai.

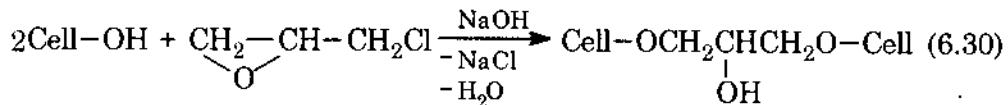
Nếu glyxit phản ứng tiếp với nhóm thế vừa được đưa vào xenluloza, bằng cách tấn công nhóm hydroxyl rượu bậc một của nhóm thế, thì sẽ tạo ra nhánh ghép có mạch cacbon thẳng, kết quả của quá trình đồng trùng hợp ghép. Nếu glyxit tấn công hydroxyl rượu bậc hai của nhóm thế, nhánh thu được do đồng trùng hợp ghép sẽ là mạch phân nhánh.

Ete của xenluloza với glyxerin cũng hình thành khi xenluloza tác dụng với dẫn xuất clo của glyxerin, như α -monoclohydrin của glyxerin, phản ứng theo sơ đồ 6.29.



Khi xenluloza tác dụng với dẫn xuất có hai chức tác dụng được với nhóm hydroxyl, quá trình tạo mạng giữa các mạch đại phân tử sẽ diễn ra.

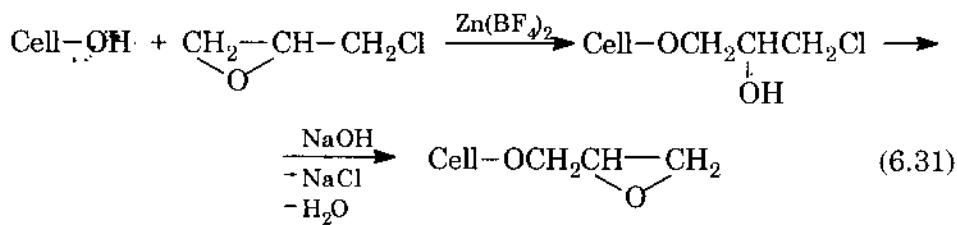
Xenluloza tác dụng với diclohydrin hoặc epyclohydrin trong môi trường kiềm theo sơ đồ 6.30.



Trường hợp xenluloza tác dụng với epyclohydrin trong môi trường kiềm, mức độ phản ứng thế cũng phụ thuộc vào nồng độ NaOH dùng để gia công xenluloza trước khi ete hoá. Nồng độ kiềm thích hợp nhất là 16 ÷ 18%.

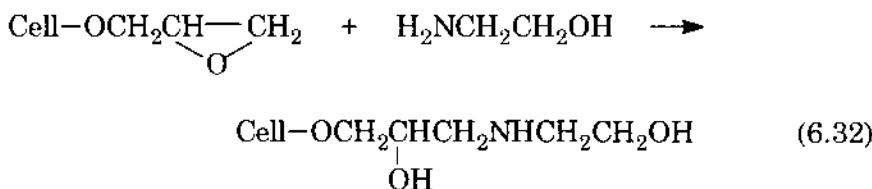
Khi dùng xúc tác axit, như $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, 100°C, xenluloza lại phản ứng với epyclohydrin như với một hợp chất đơn chức, tạo thành ete 2-hydroxy-3-clopropylxenluloza.

Tiếp đó, dẫn xuất clo này tác dụng với kiềm, sản phẩm thu được chứa vòng oxiran (epoxit) (sơ đồ 6.31).

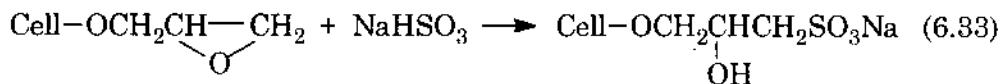


Từ dẫn xuất chứa vòng oxiran này, ta có thể thu được các hợp chất mang nhiều loại nhóm chức khác nhau.

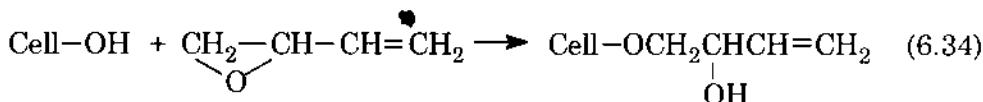
Khi ete chứa vòng oxiran tác dụng với etanolamin, phản ứng cộng hợp mở vòng xảy ra, tạo thành dẫn xuất ete xenluloza chứa nhóm amin (sơ đồ 6.32).



Khi cho dẫn xuất vòng tác dụng với bisulfit, ta thu được dẫn xuất ete chứa nhóm sulfo, có thể sử dụng làm cationit axit mạnh (sơ đồ 6.33).

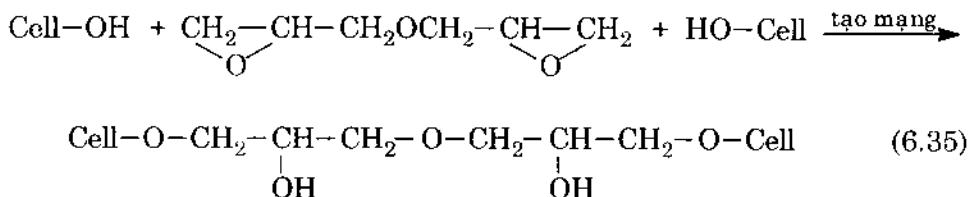


Xenluloza cũng có thể phản ứng với dẫn xuất của etylenoxit mang nối đôi, như epoxybutadien, trong môi trường kiềm, tạo thành ete xenluloza chứa nối đôi (sơ đồ 6.34).



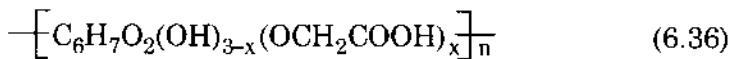
Từ đó, thông qua nối đôi, có thể đưa vào xenluloza các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử cần thiết, như Hg, P, -SCN...

Xenluloza cũng tác dụng với hợp chất diepoxit, ví dụ, diglycidil ete hoặc 1,4-butylenglycidil ete. Các hợp chất diepoxit trên có thể phản ứng theo nhiều hướng, trong đó có một hướng tạo cầu nối giữa hai mạch phân tử xenluloza. Phản ứng tiến hành theo sơ đồ 6.35.



6.2.6. Cacboxymetylxenluloza

Cacboxymetylxenluloza (CMC) có công thức tổng quát thể hiện ở sơ đồ sau:

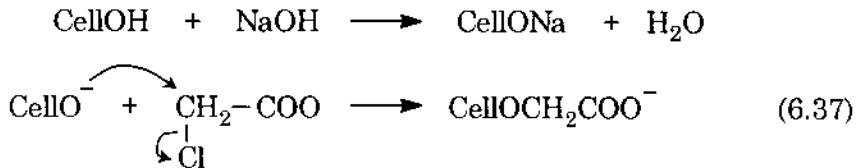


Nhóm thế trong CMC có thể ở dạng axit (H-CMC) hoặc dạng muối (Na-CMC).

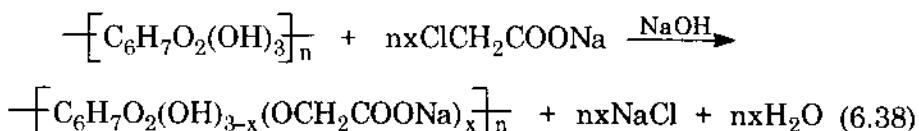
6.2.6.1. Cacboxymetyl hóa

CMC thu được khi cho alcalixenluloza tác dụng với axit cloaxetic hoặc muối natri cloaxetat.

Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.37.



Quá trình có thể được diễn tả theo sơ đồ tổng quát sau:



Một vấn đề cần được quan tâm, đó là phản ứng phụ, trong đó Cl^- bị tách ra do phản ứng phân huỷ natri cloaxetat. Phản ứng phân huỷ cloaxetat xảy ra theo sơ đồ 6.39.



Do có phản ứng phụ, hiệu quả sử dụng natri cloaxetat thường không vượt quá 50%.

Tùy mục đích sử dụng, CMC được sản xuất với nhiều chủng loại khác nhau, có độ trùng hợp khác nhau, mức độ thế khác nhau, độ tinh khiết khác nhau.

CMC có độ trùng hợp trong khoảng 200 ÷ 1000 hoặc lớn hơn.

Mức độ thế của các CMC cũng thay đổi trong phạm vi rộng, nhưng thông thường CMC có mức độ thế trong khoảng 0,4 ÷ 1,4. Một số loại CMC có DS lớn hơn cũng được dùng trong thực tế.

Nguyên liệu xơ dùng để sản xuất CMC là các loại xenluloza dùng cho chế biến hoá học.

Quá trình kiềm hoá để tạo alcalixenluloza có ý nghĩa rất quan trọng trong sản xuất CMC.

Tùy phương án công nghệ và yêu cầu về chất lượng sản phẩm, nồng độ NaOH có thể thay đổi trong phạm vi khá rộng. Để thu loại CMC có DS trung bình, nồng độ NaOH thường là 220 ÷ 250 g/l.

Nồng độ NaOH cũng như mức độ ép tách kiềm dư sau khi kiềm hoá quyết định hàm lượng nước có trong khối phản ứng ete hoá.

Nước trong khối phản ứng tạo điều kiện để phân tán natri cloaxetat vào xơ.

Tuy nhiên, nếu hàm lượng nước quá lớn, phản ứng thuỷ phân natri cloaxetat xảy ra mạnh, làm giảm hiệu quả sử dụng cloaxetat cho phản ứng chính cũng như giảm mức độ thế của CMC.

Để đạt CMC có mức độ thế trung bình, hàm lượng nước cần để lại khoảng 12 ÷ 15 mol trên 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích).

Một thông số kỹ thuật nữa của quá trình kiềm hoá là nhiệt độ. Nhiệt độ của quá trình kiềm hoá tạo alcalixenluloza cũng biến đổi trong khoảng rộng, tùy thuộc vào yêu cầu về độ trùng hợp của CMC.

Thông thường, nhiệt độ được giữ trong khoảng $20 \div 40^{\circ}\text{C}$.

Một số trường hợp cần thu CMC độ nhớt thấp, nhiệt độ cuối quá trình kiềm hoá còn được nâng cao nữa.

Nếu kiềm hoá ở nhiệt độ thấp, alcalixenluloza cần được ủ chín sơ bộ để thực hiện quá trình oxy hoá - depolyme hoá, giảm độ nhớt của dung dịch CMC.

Sau khi kiềm hoá, alcalixenluloza được khuấy trộn với natri cloaxetat. Phản ứng ete hoá xảy ra, tỏa nhiều nhiệt, làm nhiệt độ khôi phản ứng tăng từ 20°C lên $35 \div 40^{\circ}\text{C}$. Nếu không làm lạnh, nhiệt độ khôi phản ứng có thể tăng tiếp tục.

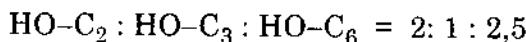
Một thông số quan trọng khác của quá trình cacboxymetyl hoá là tỷ lệ về lượng giữa natri cloaxetat và xenluloza.

Khi thay đổi tỷ lệ này, ta có thể thu được CMC với mức độ thế khác nhau.

Tỷ lệ natricloaxetat : xenluloza có thể thay đổi trong khoảng rộng.

Ví dụ, khi sử dụng hỗn hợp chứa 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích), 2 mol NaOH, 12 mol H_2O , để có CMC với DS = 0,25, ta cần dùng 0,5 mol natri cloaxetat, để có CMC với DS = 1,02, cần dùng 3 mol natri cloaxetat.

Đối với tác nhân cacboxymetyl hoá, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl trong đơn vị mắt xích xenluloza khác nhau không nhiều, ứng với tỷ lệ:



Khi DS < 0,15, chủ yếu là rượu bắc một tham gia phản ứng ete hoá.

6.2.6.2. Phương pháp tổng hợp cacboxymetyl xenluloza

Tác nhân cacboxymetyl hoá là axit monocloaxetic hoặc muối natri cloaxetat.

Axit cloaxetic được sản xuất theo phương pháp clo hoá trực tiếp axit axetic hoặc thuỷ phân tricloetylen.

Yêu cầu về chất lượng của cloaxetic là không chứa dẫn xuất diclo-. Nếu có diclo- trong hỗn hợp phản ứng, có thể hình thành một phần CMC không hòa tan, do phản ứng tạo mạng giữa các mạch xenluloza.

Tác nhân ete hoá là cloaxetic hoặc muối natri cloaxetat. Dạng muối được tạo thành nhờ trung hoà axit cloaxetic bằng natri cacbonat.

Quá trình cacboxymetyl hoá có thể tiến hành trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Nạp xenluloza vào thiết bị phản ứng. Thiết bị có hai hệ thống khuấy đảo và có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt.

Sau khi nạp xenluloza, dung dịch NaOH nồng độ 18 ÷ 20%, ở 30 ÷ 60°C được đưa vào thiết bị. Hỗn hợp được khuấy đảo 4 ÷ 5 h, ở nhiệt độ 15 ÷ 55°C, tạo thành alcalixenluloza.

Nhiệt độ hỗn hợp được không chế tuỳ theo yêu cầu về độ trùng hợp của CMC.

Để thu được CMC có độ nhớt thấp, các nhà công nghệ thực hiện quá trình ở nhiệt độ cao. Ngược lại, để thu CMC có độ trùng hợp cao, cần làm lạnh hỗn hợp để duy trì nhiệt độ ở mức thấp.

Tiếp đó nạp natri cloaxetat vào thiết bị, với số lượng tuỳ thuộc yêu cầu về mức độ thế của CMC.

Để thu CMC với DS trung bình, ta dùng 2 mol natri cloaxetat cho 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích).

Sau 1,5 - 2 h khuấy trộn ở 17 - 25°C, hỗn hợp phản ứng được tháo khỏi thiết bị, được vít tải chuyển vào băng tải có các ngăn chứa để hoàn tất phản ứng trong lớp tinh (không khuấy trộn).

Sau khi kết thúc phản ứng, CMC kỹ thuật dạng Na cùng các tạp chất được sấy trong dòng khí nóng.

CMC cũng có thể được tổng hợp trên dây chuyền nửa liên tục và liên tục.

Xenluloza và dung dịch NaOH được nạp vào thiết bị kiềm hoá để tạo ra alcalixenluloza.

Để thu Na-CMC có DP = 500, với DS = 0,85, quá trình kiềm hoá được tiến hành bằng dung dịch NaOH nồng độ 230 g/l. Nhiệt độ quá trình là 35°C.

Sau khi alcalixenluloza được tách kiềm dư, đạt khối lượng gấp 2,7 - 2,8 lần xenluloza ban đầu, hỗn hợp được chuyển vào thiết bị khuấy trộn. Đây là thiết bị nằm ngang, có hai hệ thống khuấy trộn quay ngược chiều nhau. Bột được làm lạnh xuống 25°C và được đánh太极。

Sau đó, hỗn hợp được đưa tiếp sang thiết bị phản ứng ete hoá, cùng với natri cloaxetat. Thiết bị phản ứng có hai trực khuấy.

Để đạt được mức độ thế cao trong khoảng thời gian lưu 20 ÷ 60 phút, tốc độ khuấy cần phải đủ lớn hoặc thiết bị có tạo chấn động.

Tiếp đó, hỗn hợp được đưa vào băng tải có các ngăn chứa để thực hiện phản ứng trong điều kiện không khuấy trộn.

Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được sấy khô trong dòng khí nóng.

* Các biện pháp tăng hiệu quả sử dụng natri cloaxetat:

Trong các quá trình gián đoạn hay liên tục đã mô tả ở trên, hiệu quả sử dụng natri cloaxetat cho phản ứng chính không cao (40 ÷ 50%), vì có phản ứng thuỷ phân cloaxetat tạo thành glycolat. Do đó, cần tìm biện pháp để khắc phục nhược điểm trên.

Một trong số các biện pháp để nâng cao hiệu quả sử dụng natri cloaxetat là dùng nguyên liệu xenluloza dưới dạng bột mịn, kích thước hạt khoảng 100 μm .

Xenluloza dạng bột mịn có khả năng phản ứng khá cao.

Về phương diện kỹ thuật, phương pháp đơn giản để nâng cao hiệu quả sử dụng natri cloaxetat là phối hợp quá trình ete hoá với quá trình sấy khô để tách bớt nước.

Hỗn hợp phản ứng lúc đầu chứa một ít nước để bảo đảm điều kiện thuận lợi khuếch tán natri cloaxetat vào xơ xenluloza.

Tiếp đó tiến hành sấy để tách nước hỗn hợp, ngăn ngừa phản ứng phân hủy natri cloaxetat. Nhờ đó, mức độ thế của CMC tăng lên.

Khi kết hợp ete hoá với sấy khô, nồng độ dầu của NaOH dùng trong quá trình tạo alcalixenluloza có thể thấp hơn bình thường (135 - 145 g/l).

Na-CMC thu được đồng đều hơn, dễ hoà tan hơn so với sản phẩm thu được theo phương pháp thông thường.

Hiệu quả sử dụng natri cloaxetat cũng tăng lên khi tiến hành ete hoá dưới dạng huyền phù của xenluloza trong hỗn hợp rượu - benzen.

* Làm sạch cacboxymetylxenluloza:

Na-CMC kỹ thuật chứa nhiều natri cloaxetat, natri glycolat, ngoài ra còn chứa NaOH và cacbonat.

Để thu được CMC tinh khiết dùng cho một số mục đích thực tế, ta cần làm sạch CMC khỏi các tạp chất trên. Dưới đây là hai phương pháp làm sạch CMC.

Cho Na-CMC tác dụng với dung dịch H_2SO_4 , nồng độ 20%, để chuyển từ dạng Na thành dạng H. Tiếp đó H-CMC được rửa bằng nước (khi DS > 0,5, dạng H-CMC không tan trong nước). Tiến hành trung hoà H-CMC bằng dung dịch NaOH trong rượu để chuyển sản phẩm trở lại dạng Na. Sau đó sản phẩm được sấy khô và nghiền nhỏ.

Na-CMC cũng có thể được làm sạch tạp chất nhờ trích ly bằng hỗn hợp rượu - nước.

Thiết bị trích ly hình trụ đứng, có khuấy và có đáy lưới.

Hỗn hợp sau phản ứng gồm CMC và các tạp chất được nạp vào thiết bị trích ly cùng với dung dịch 50% etanol trong nước. Tỷ lệ

L/R = 6. Sau khi khuấy trộn 10 ÷ 15 phút, chất lỏng được tách ra qua dây lưới.

Lặp lại quá trình trích ly cho đến khi đạt được yêu cầu về chất lượng (tạp chất còn lại 1 - 0,01 g NaCl/lít).

Nếu chất trích ly có kiềm tính, hỗn hợp được trung hoà bằng axit axetic đến pH = 7.

Sau khi đạt yêu cầu về độ sạch, Na-CMC được tách khỏi chất lỏng, đánh太极拳 và sấy bằng khí nóng ở 65 - 70°C.

6.2.6.3. Tính chất của CMC và ứng dụng

CMC có thể được sử dụng ở dạng H hoặc dạng Na.

Dạng H có thể nhận được bằng cách kết tủa từ dung dịch dạng Na-CMC, dưới tác dụng của dung dịch axit vô cơ.

H-CMC không tan trong nước, rượu, xeton. Nhưng H-CMC tan được trong dung dịch kiềm cũng như trong các hệ dung môi dùng để hoà tan xenluloza.

Cacboxymetylxenluloza dạng muối của kim loại kiềm hoặc amoni có khả năng hoà tan khác nhau, phụ thuộc vào mức độ thế.

Na-CMC với DS > 0,2 có thể tan trong môi trường kiềm. Na-CMC với DS > 0,4 có thể hoà tan trong nước.

Cũng như đối với các chất điện ly khác, độ nhớt của dung dịch CMC phụ thuộc vào pH của môi trường. Khi thay đổi pH, chẳng hạn tăng pH, CMC trong dung dịch có thể chuyển từ dạng H sang dạng Na.

Điều đó có thể dẫn tới sự thay đổi hình dạng của mạch đại phân tử CMC trong dung dịch, do sự đẩy nhau của các nhóm thế có cùng diện tích, kết quả của quá trình ion hóa nhóm thế. Ngoài ra, tương tác vỏ solvat cũng thay đổi. Kết quả là độ nhớt của dung dịch thay đổi và đạt cực đại ở pH = 6 ÷ 8.

Ở pH cao hơn hoặc thấp hơn giá trị trên, phân tử CMC ở dạng bùi, cuộn chặt hơn, nên độ nhớt thấp. Ngược lại, ở pH = 6 ÷ 8, mạch đại phân tử dãn rộng ra, làm độ nhớt tăng.

Quan hệ (η_{sp}/C) – C chỉ tuyến tính khi dung dịch có thêm chất điện ly phân tử thấp, như dung dịch 2% NaCl (xem 3.3).

CMC có nhiều ứng dụng thực tế.

Trong công nghiệp chất tẩy rửa, CMC được dùng làm phụ gia. Khi giặt, CMC hấp phụ chọn lọc lên vải, sau đó ion hoá, làm cho vải có diện tích âm, ngăn cản các chất bẩn bám trở lại lên vải.

CMC có khả năng ổn định hệ huyền phù, nên được sử dụng để bảo vệ hệ bùn dùng trong khoan mỏ dầu khí. Trong khai thác khoáng sản, CMC được dùng để làm giàu quặng.

Trong công nghệ gốm sứ, CMC làm tăng độ dẻo của nguyên liệu đất sét, tăng độ bền của sản phẩm.

CMC tinh khiết được dùng trong hóa dược, hóa mỹ phẩm.

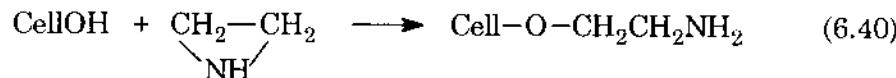
Trong công nghệ dệt, CMC được dùng để hồ vải, hoặc có trong thành phần bột màu in hoa.

CMC cũng được sử dụng trong công nghệ xenluloza giấy.

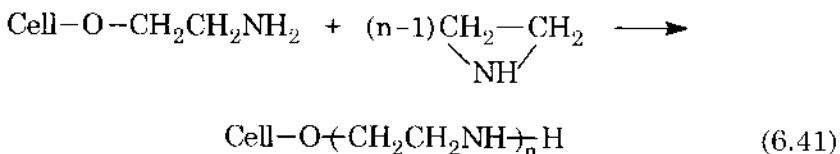
Cacboxymetylxealuloza với mức độ thế thấp có thể sử dụng làm chất trao đổi ion, với dung tích trao đổi cation là $0,4 \div 0,7 \text{ ml/g}$. Các sản phẩm với mức độ thế cao bị trương mạnh trong nước, cần được tạo mạng không gian, nếu muốn sử dụng vào mục đích trao đổi ion.

6.2.7. Ete xenluloza chứa nhóm amino

Aminoethylxealuloza tạo thành khi xealuloza tác dụng với etylenimin, có mặt xúc tác bazơ hoặc xúc tác axit. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.40.



Cũng như trường hợp xealuloza tác dụng với etylenoxit, khi xealuloza tác dụng với etylenimin, mạch nhánh có thể hình thành do đồng trùng hợp ghép (sơ đồ 6.41).



Trong quá trình phản ứng, etylenimin cũng tiêu hao theo phản ứng hydrat hóa tạo thành etanolamin hoặc trùng hợp tạo ra oligome, homopolyme. Khi xenluloza tác dụng với etylenimin theo tỷ lệ 2,5 mol etylenimin trên một mol đơn vị mắt xích *D*-glucopyranosa ($M = 162$), ở 140°C , 4 ± 5 h, sản phẩm thu được là ete aminoethylxenluloza với $\text{MS} = 0.5 \pm 0.9$.

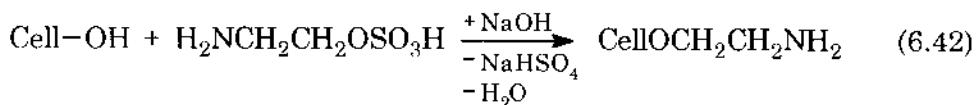
Khả năng xảy ra phản ứng theo hướng đồng trùng hợp ghép tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, song độ trùng hợp của mạch ghép nói chung không lớn lắm.

Về phương diện động học, axit axetic bằng là xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng một cách đáng kể.

Tuy vậy, axit axetic cũng là xúc tác tốt cho quá trình hình thành polyme từ etylenimin. Do đó, sản phẩm ete xenluloza thu được phần lớn là copolyme ghép.

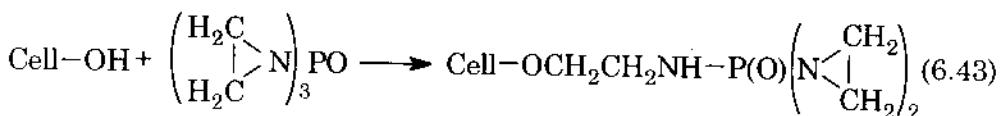
Ete aminoethylxenluloza chứa nhóm amin bậc một, có thể sử dụng làm anionit bazơ yếu (AE - cellulose).

Thực tế, chất trao đổi ion AE - cellulose được tổng hợp theo sơ đồ 6.42.



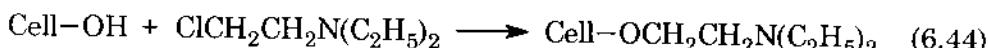
Ete aminoethylxenluloza có mức độ thế thấp thu được nhờ phản ứng của xenluloza với axit β -aminoethylsulfit trong dung dịch NaOH.

Xenluloza cũng tác dụng với dẫn xuất của etylenimin, như trietylenimidophosphat, tạo thành ete xenluloza với nhóm thế là amin đa chức. Phản ứng tiến hành theo sơ đồ 6.43.



Phản ứng này được áp dụng để sản xuất vải xenluloza không cháy. Nếu hai hoặc cả ba nhóm imin đều tham gia phản ứng với các nhóm hydroxyl của các mạch xenluloza, quá trình tạo mạng giữa các đại phân tử sẽ xảy ra. Sản phẩm thu được vừa khó cháy vừa không co ngót.

Xenluloza cũng có thể tác dụng với diethylaminoethylchlorua, tạo thành diethylaminoethylxenluloza DEAEC theo sơ đồ 6.44.



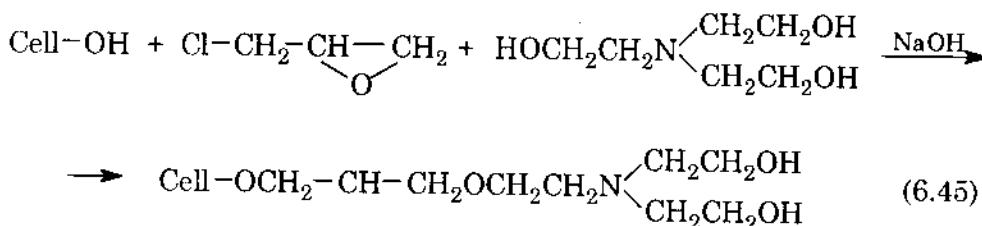
Trong phản ứng này, các nhóm hydroxyl có khả năng phản ứng khác nhau, nhưng chênh lệch không lớn lắm. Tỷ lệ tốc độ phản ứng

$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 1,27 : 0,35 : 1,0$$

DEAEC được dùng làm anionit bazơ yếu, có khả năng tách các chất hoạt động sinh học.

Alkyl hoá DEAE - cellulose bằng alkyliodua, ta thu được dẫn xuất xenluloza chứa nhóm thế ở dạng muối bazơ amin bậc bốn, một anionit mạnh.

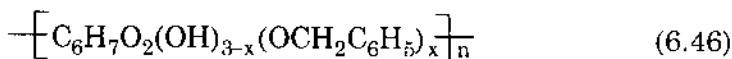
Một số ete xenluloza có khả năng trao đổi anion cũng được tổng hợp trên cơ sở phản ứng của alcalixenluloza với epyclohydrin và alkanolamin, như trietanolamin. Sản phẩm thu được là anionit có tên gọi ECTOLA - cellulose (sơ đồ 6.45).



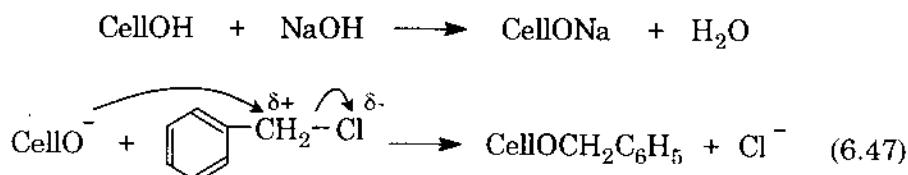
6.2.8. Ete của xenluloza với rượu thơm

Trong số các ete của xenluloza với rượu thơm, quan trọng nhất là benzylxenluloza.

Công thức tổng quát của benzylxenluloza được biểu diễn ở sơ đồ sau:



Tương tự như quá trình tạo thành methyl- hoặc etylxenluloza, benzylclorua tác dụng với xenluloza trong môi trường kiềm đậm đặc, tạo thành benzylxenluloza theo sơ đồ:



Do có các phản ứng phụ tiêu hao benzylclorua, lượng benzylclorua phải dùng dư nhiều so với lý thuyết.

Quá trình O-benzyl hóa cũng tương tự O-alkyl hóa bằng alkyl-clorua. Nhưng benzylclorua không tan trong nước, nên tác nhân này khó khuếch tán vào bên trong xơ sợi.

Quá trình khuếch tán thuận lợi hơn khi dùng chất nhũ hoá, ví dụ, dẫn xuất sulfo của antraxen.

Rượu benzylic và dibenzyl ete (tạo thành do phản ứng phụ) có nhiệt độ sôi cao, làm phức tạp thêm quá trình phân riêng sản phẩm và thu hồi hoá chất.

Benzylclorua có nhiệt độ sôi 179°C , trong khi nhiệt độ phản ứng chỉ cần $100 - 130^\circ\text{C}$, do đó, có thể tiến hành phản ứng ở áp suất thường.

Mức độ thế của ete benzylxenluloza được xác định theo phương pháp phân tích nguyên tố.

Benzylxenluloza với DS = $2,25 \div 2,50$ hòa tan trong nhiều dung

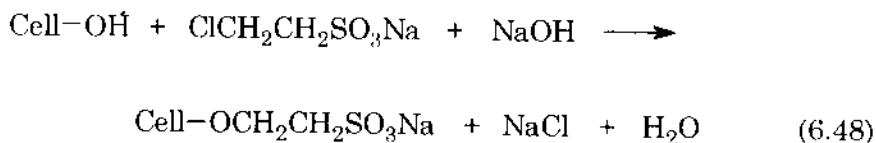
môi hữu cơ thông thường, như hỗn hợp rượu - benzen, rượu -toluen, dicloetan, etylaxetat, axeton...

Benzylxenluloza được dùng làm vật liệu cách điện, như sơn cách điện, tấm cách điện, vỏ bọc dây điện...

Nhược điểm của benzylxenluloza là nhiệt độ mềm tương đối thấp, độ bền ánh sáng không cao.

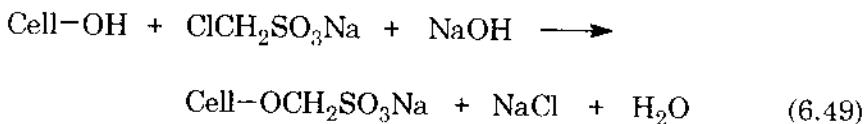
6.2.9. Ete xenluloza với nhóm thế alkyl chứa S, P

Sulfoethylxenluloza được tổng hợp bằng cách cho xenluloza tác dụng với dung dịch kiềm của natri cloethylsulfonat. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.48.

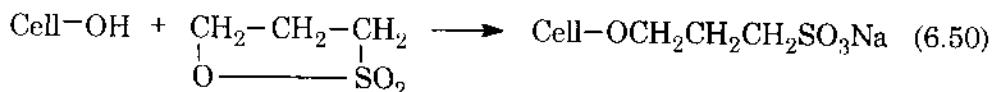


Dẫn xuất này có khả năng trao đổi ion. Chất trao đổi cation loại này có tên là SE - cellulose.

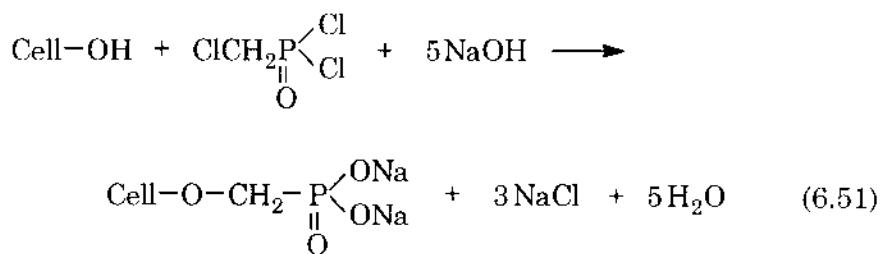
Theo phương pháp tương tự, có thể tổng hợp được sulfomethylxenluloza từ natri α -clometylsulfonat. Phản ứng theo sơ đồ 6.49.



Dẫn xuất có nhóm alkyl lớn hơn, ví dụ, sulfopropylxenluloza, được tổng hợp bằng cách gia công xenluloza với hợp chất vòng chứa nhóm sulfon, trong dung môi hữu cơ, như axeton, dioxan, rượu, có mặt NaOH, ở 20 -40°C. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.50.



Ete xenluloza với nhóm thế chứa phospho có thể thu được khi gia công alcalixenluloza bằng mono hoặc dicloanhdyrit của axit clometyl-phosphinic. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.51.



Dẫn xuất xenluloza chứa phospho trên đây cũng có khả năng trao đổi cation.

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
<i>Chương 1</i>	
CẤU TẠO - THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ TÍNH CHẤT CỦA GỖ	5
1.1. CẤU TẠO VĨ MÔ CỦA GỖ	5
1.1.1. Các bộ phận của cây	5
1.1.2. Cấu tạo mặt cắt của cây	5
1.1.3. Các loại tế bào	8
1.1.3.1. <i>Tế bào gỗ lá kim</i>	9
1.1.3.2. <i>Tế bào gỗ lá rộng</i>	10
1.1.4. Sự sinh trưởng của cây và sự phát triển của tế bào	12
1.2. CẤU TẠO VI MÔ CỦA GỖ	13
1.2.1. Nền tảng cơ bản của thành tế bào	13
1.2.2. Cấu tạo thành tế bào	14
1.3. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA GỖ	18
1.3.1. Các loại hợp chất của gỗ	18
1.3.2. Phân riêng các thành phần của gỗ	20
1.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GỖ	23
1.4.1. Khối lượng riêng biểu kiến	23
1.4.2. Hàm lượng ẩm	24
1.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA NGUYÊN LIỆU GỖ	25
1.6. NGUYÊN LIỆU THỰC VẬT THƯỜNG DÙNG TRONG CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - XENLULOZA - GIẤY	25
1.6.1. Gỗ lá kim	25

1.6.2. Gỗ lá rộng	26
1.6.3. Tre nứa	28
1.6.4. Bã mía	29
1.6.5. Rơm rạ	30
1.6.6. Các nguyên liệu thực vật khác	31
<i>Chương 2</i>	
KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CACBOHYDRAT	33
2.1. MONOSACCARIT	34
2.1.1. Đóng phân lập thể	36
2.1.2. Dạng vòng của monosaccarit	39
2.1.3. Chuyển hoá tương hỗ	43
2.1.4. Cấu hình của monosaccarit	44
2.1.5. Phản ứng hoá học của monosaccarit	47
2.1.5.1. <i>Hợp chất glycozit</i>	47
2.1.5.2. <i>Chuyển hoá Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein</i>	48
2.1.5.3. <i>Oxy hoá</i>	50
2.1.5.4. <i>Phản ứng khử</i>	52
2.1.5.5. <i>Phản ứng cộng hợp cacbonyl</i>	53
2.1.5.6. <i>Hợp chất axetal</i>	55
2.1.5.7. <i>Ete hoá</i>	56
2.1.5.8. <i>Este hoá</i>	57
2.2. OLIGOSACCARIT VÀ POLYSACCARIT	58
2.2.1. Oligosaccarit	58
2.2.2. Polysaccarit	60
2.2.2.1. <i>Thành phần hoá học và cấu tạo polysaccarit</i>	60
2.2.2.2. <i>Phản ứng đặc trưng của polysaccarit</i>	62

Chương 3
**CẤU TẠO PHÂN TỬ, HÌNH THÁI CẤU TRÚC
 VÀ DUNG DỊCH XENLULOZA**

69

3.1. CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ HÌNH THÁI CẤU TRÚC CỦA XENLULOZA	69
3.1.1. Cấu tạo phân tử xenluloza	70
3.1.2. Hình thái cấu trúc xenluloza	73
3.2. DUNG DỊCH XENLULOZA	82
3.2.1. Giới thiệu chung về khả năng hòa tan của polyme	82
3.2.2. Quá trình trương và hòa tan xenluloza	84
3.2.2.1. Hoá lý quá trình trương và hòa tan xenluloza	84
3.2.2.2. Áp dụng quá trình hòa tan trong sản xuất sợi và màng	90
3.3. KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ VÀ ĐỘ ĐA PHÂN TÁN CỦA XENLULOZA	91
3.3.1. Khối lượng phân tử	91
3.3.1.1. Giới thiệu chung về phương pháp xác định khối lượng phân tử	91
3.3.1.2. Khối lượng phân tử trung bình số	93
3.3.1.3. Khối lượng phân tử trung bình khối	96
3.3.1.4. Xác định khối lượng phân tử theo phương pháp siêu ly tâm	101
3.3.1.5. Khối lượng phân tử trung bình theo độ nhớt dung dịch	106
3.3.2. Độ đa phân tán	115
3.3.2.1. Phân đoạn theo phương pháp kết tủa	117
3.3.2.2. Phân đoạn theo phương pháp hòa tan	119
3.3.2.3. Xác định phân bố khối lượng phân tử bằng sắc ký qua gel	121

Chương 4
PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA

127

4.1. PHẢN ỨNG HOÁ HỌC - KHẢ NĂNG TIẾP CẬN VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA XENLULOZA	127
4.1.1. Khái quát về các hướng phản ứng của xenluloza	127
4.1.2. Khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng của xenluloza	129
4.2. CÁC PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA	132
4.2.1. Phân huỷ mạch xenluloza	132
4.2.1.1. <i>Thuỷ phân xenluloza</i>	132
4.2.1.2. <i>Nhiệt phân xenluloza</i>	138
4.2.1.3. <i>Phân huỷ mạch do oxy hoá</i>	141
4.2.2. Tạo nhánh trên phân tử xenluloza	142
4.2.2.1. <i>Đồng trùng hợp ghép</i>	144
4.2.2.2. <i>Tạo nhánh ghép theo phương pháp trùng ngưng và cộng hợp mở vòng</i>	157
4.2.2.3. <i>Đặc trưng của copolymer ghép</i>	163
4.2.2.4. <i>Tính chất và ứng dụng copolymer ghép</i>	166
4.2.3. Tạo mạng liên kết giữa các phân tử xenluloza	170

Chương 5
ESTE CỦA XENLULOZA

175

5.1. GIỚI THIỆU CHUNG	175
5.2. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT VÔ CƠ	181
5.2.1. Xenluloza nitrat	181
5.2.1.1. <i>Nitrat hoá xenluloza</i>	182
5.2.1.2. <i>Phương pháp tổng hợp xenluloza nitrat</i>	187
5.2.1.3. <i>Tính chất và ứng dụng xenluloza nitrat</i>	189

281

5.2.2. Xenluloza xanthat	190
5.2.2.1. Xanthogenat hóa	190
5.2.2.2. Tính chất của dung dịch xenluloza xanthogenat	193
5.2.2.3. Phương pháp sản xuất sợi viscoza	196
5.3. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT HỮU CƠ	203
5.3.1. Xenluloza axetat	203
5.3.1.1. Phương pháp axetyl hóa	203
5.3.1.2. Axetat sơ cấp và axetat thứ cấp	210
5.3.1.3. Phương pháp tổng hợp xenluloza axetat	215
5.3.1.4. Ứng dụng đặc biệt của axetat thứ cấp	227
5.3.2. Este hỗn tạp của xenluloza	229
5.3.2.1. Axetobutyrat và axetopropionat	230
5.3.2.2. Axetophthalat	233

Chương 6

ETE XENLULOZA

6.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ETE XENLULOZA	234
6.1.1. Ete hoá xenluloza bằng alkylsulfat và alkylhalogenua	235
6.1.2. O-alkyl hoá bằng este của axit thơm chứa gốc alkyl	239
6.1.3. Ete hoá nhờ muối oni	240
6.1.4. Ete hoá bằng hợp chất dị vòng	241
6.1.5. Ete hoá bằng hợp chất vinyl	242
6.2. MỘT SỐ DẪN XUẤT ETE XENLULOZA	243
6.2.1. Metylxenluloza	243
6.2.1.1. Phương pháp tổng hợp methylxenluloza	243
6.2.1.2. Tính chất của methylxenluloza và ứng dụng	245
6.2.2. Etylxenluloza	247
6.2.2.1. Phương pháp tổng hợp etylxenluloza	247

6.2.2.2. Tính chất của etylxenluloza và ứng dụng	252
6.2.3. Xyanoethylxenluloza	252
6.2.3.1. Xyanoethyl hóa	252
6.2.3.2. Phương pháp tổng hợp xyanoethylxenluloza	255
6.2.3.3. Tính chất và ứng dụng xyanoethylxenluloza	256
6.2.4. Hydroxyethylxenluloza	257
6.2.4.1. Hydroxyethyl hóa	257
6.2.4.2. Phương pháp tổng hợp hydroxyethylxenluloza	260
6.2.4.3. Tính chất của hydroxyethylxenluloza và ứng dụng	261
6.2.5. Ete của xenluloza với glyxerin và dẫn xuất	262
6.2.6. Cacboxymethylxenluloza	265
6.2.6.1. Cacboxymetyl hóa	265
6.2.6.2. Phương pháp tổng hợp cacboxymethylxenluloza	268
6.2.6.3. Tính chất của CMC và ứng dụng	271
6.2.7. Ete xenluloza chứa nhóm amino	272
6.2.8. Ete của xenluloza với rượu thơm	275
6.2.9. Ete xenluloza với nhóm thế alkyl chứa S, P	276

**CƠ SỞ
HOÁ HỌC GỖ VÀ XENLULOZA**

TẬP 1

Tác giả: T S. HÔ SĨ TRÁNG

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập:

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

Sửa bài:

NGỌC LINH

Vẽ bìa:

HƯƠNG LAN

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội**

In 800 cuốn, khổ 16 × 24 cm, tại **Nhà in KH & CN**
Giấy phép xuất bản số 787-12.1, cấp ngày 17/7/2003.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 8/2003.

203156

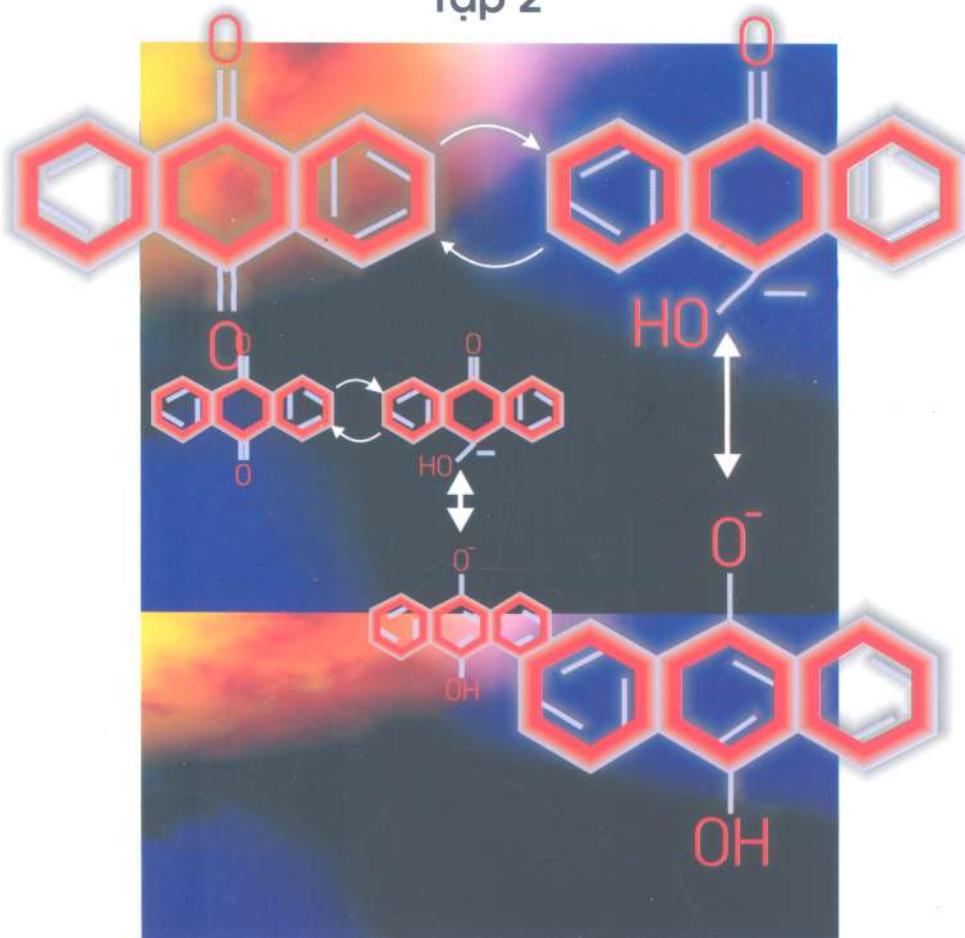


Giá : 35.000đ

HỒ SĨ TRÁNG

CƠ SỞ
HÓA HỌC GỖ VÀ
XENLULOZA

Tập 2



TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HỒ SĨ TRÁNG

CƠ SỞ
HOÁ HỌC GỖ VÀ
XENLULOZA

TẬP 2

(In lần thứ hai)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn “*Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza*” chủ yếu đề cập tới các hợp phần (cấu tử) của gỗ, với tư cách là nguyên liệu đầu cho Công nghệ Hữu cơ - Cao phân tử - Xenluloza Giấy và Vật liệu xơ sợi.

Cuốn sách này gồm hai tập.

Trong tập 1, sau khi giới thiệu nguyên liệu thực vật, tác giả trình bày những vấn đề cơ bản về cacbohydrat, tiếp đó đi sâu nghiên cứu *xenluloza*, một loại polyme phổ biến trong tự nhiên.

Cấu tạo phân tử, hình thái cấu trúc, hóa lý dung dịch, phản ứng hóa học và quá trình tổng hợp các dẫn xuất ete, este, copolymer ghép... của *xenluloza* được trình bày thành các chương mục riêng.

Trong tập 2, tác giả đề cập tới các thành phần phi *xenluloza*, như *hemixenluloza*, *lignin*, *chất trich ly*.

Quá trình phân hủy các cấu tử phi *xenluloza* – nhất là *lignin* – khi nấu và tẩy trắng bột *xenluloza* được giải thích bằng các cơ chế phản ứng theo phương pháp luận của hóa học hữu cơ.

Công nghệ sinh học đã mở ra một thời kỳ mới trong sản xuất, đặc biệt trong công nghiệp *xenluloza* - giấy và xử lý chất thải, bảo vệ môi trường. Chủ đề hấp dẫn này được giới thiệu ở chương 12.

“*Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza*” là thành quả đúc kết tài liệu – nghiên cứu – giảng dạy – hoạt động thực tiễn của tác giả tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, trên lĩnh vực Hữu cơ - Hóa dầu – Cao phân tử – Xenluloza Giấy – Vật liệu sợi.

Hy vọng hai tập sách này giúp ích cho sinh viên đại học, sau đại học, cao đẳng và các bộ kỹ thuật hoạt động ở mọi miền đất nước.

Xin chân thành cảm ơn về sự hỗ trợ của các đồng nghiệp.

TS. Hồ Sĩ Tráng

CÁC TỪ VIẾT TẮT

AOX	Adsorbable organic halogens
BOD	Biological oxygen demand
C	Chlorination
COD	Chemical oxygen demand
CTMP	Chemi - thermomechanical pulp
D	Chlorine dioxide treatment
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane
DS	Degree of substitution
DP	Degree of polymerization
E	Alkaline extraction
ECF	Elemental chlorine free
E _o	Alkaline extraction in presence of oxygen
EOCl	Extractable organic cholorine
EOP	Alkaline extraction in presence of oxygen and hydrogen peroxide
EOX	Extractable organic halogen
EP	Alkaline extraction in presence of hydrogen peroxide
H	Hypochlorite treatment
ISO	International standards organization
MBC	Modified batch cooking
MCC	Modified continuous cooking
O	Oxygen delignification / bleaching
OKP	Oxygen bleached kraft pulp
P	Hydrogen peroxide treatment

PCB	Polychlorinated biphenyl
PCDD	Polychlorinated dibenzo dioxins
PCP	Polychlorophenol
ppb	Part per billion ($1/10^9$)
ppm	Part per million ($1/10^6$)
ppt	Part per trillion ($1/10^{12}$)
RBC	Rotating biological contactor
TCF	Totally chlorine free
TMP	Thermomechanical pulp
TNT	2,4,6-Trinitrotoluene
TOCl	Total organochlorine
X	Xylanase enzyme treatment
Z	Ozone treatment

Chương 7

HEMIXENLULOZA VÀ POLYURONIT

7.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Hemixenluloza bao gồm một số loại polysaccharit. Hemixenluloza cùng với xylan và lignin tạo nên thành tế bào thực vật. Trong tự nhiên, hemixenluloza được tạo thành nhờ quá trình sinh tổng hợp, theo cơ chế khác với quá trình tạo thành xylan.

Hemixenluloza và xylan là phần carbohydrate tạo nên thành tế bào. Ngoài ra, trong gỗ còn có một số polysaccharit khác không tạo nên thành tế bào, như các chất pectin. Các polysaccharit và dẫn xuất này cũng được đề cập trong chương này.

Hemixenluloza là hỗn hợp của một số loại polysaccharit, khi thuỷ phân, chủ yếu tạo ra một số đồng phân lập thể thuộc pentosa và một số đồng phân lập thể thuộc hexosa. Theo cách nói giản đơn, phần hemixenluloza khi thuỷ phân tạo ra pentosa gọi là pentozan, phần hemixenluloza tạo ra hexosa gọi là hexozan. Tuy nhiên, cách gọi đơn giản hoá như trên chưa phản ánh hết bản chất cấu tạo của hemixenluloza.

Hemixenluloza gồm các polysaccharit mà mạch phân tử có thể là homopolyme hoặc copolymer. Hemixenluloza dạng homopolyme, tức là mạch phân tử chỉ tạo thành từ một loại đơn vị mắt xích, tồn tại rất ít trong thực vật.

Dạng hemixenluloza thường gấp hơn cả là copolymer, hay polysaccharit hỗn tạp, mạch phân tử bao gồm các loại đơn vị mắt xích khác nhau.

Các thuật ngữ như xylan hay mannan chỉ là cách gọi đơn giản noá để chỉ các loại copolymer, trong đó thành phần monome chủ yếu là

xyloza hoặc mannoza.

Các đơn vị mắt xích của các polysaccharit hemixenluloza thường là vòng anhydro của các saccarit như *D*-glucoza, *D*-mannoza, *D*-galactoza (thuộc hexoza), *D*-xyloza, *L*-arabinosa (thuộc pentoza). Hemixenluloza gỗ lá kim bao gồm chủ yếu các đơn vị mắt xích mannoza. Trong khi đó, gỗ lá rộng lại trội hơn về hàm lượng đơn vị mắt xích xyloza trong thành phần hemixenluloza.

Ngoài anhydro của các saccarit thuộc hexoza và pentoza đã kể ở trên, trong thành phần của một số polysaccharit hemixenluloza còn có các đơn vị axit *D*-glucuronic, axit 4-*O*-metyl-*D*-glucuronic và *D*-galacturonic. Thêm nữa, một số polysaccharit hemixenluloza còn liên kết với nhóm axetyl, làm cho thành phần của hemixenluloza trở nên phức tạp hơn. Trong gỗ, hàm lượng đơn vị axit uronic có thể chiếm tới 9 ÷ 17% hemixenluloza.

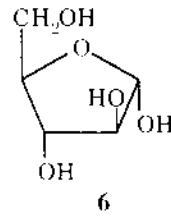
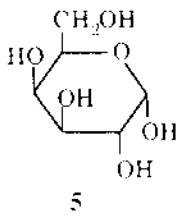
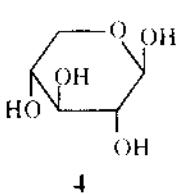
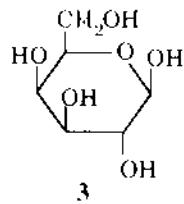
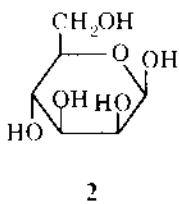
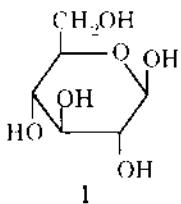
Axit uronic cũng là đơn vị mắt xích của pectin. Pectin không phải là hemixenluloza, đó là dẫn xuất của polysaccharit nên thường được nghiên cứu cùng với polysaccharit. Pectin chủ yếu tồn tại ở phần non của cây. Theo quá trình "hoá gỗ", hàm lượng pectin giảm dần.

7.2. HEMIXENLULOZA

Hemixenluloza thuộc nhóm polysaccharit phi xenluloza. Trong gỗ cũng như trong nhiều loại nguyên liệu thực vật khác, hàm lượng hemixenluloza có thể đạt tới 20 ÷ 30% so với gỗ khô tuyệt đối.

Hemixenluloza gồm các polysaccharit, khi thuỷ phân tạo thành monosaccharit và dẫn xuất. Các monosaccharit chủ yếu được trình bày ở sơ đồ 7.1.

Giữa gỗ lá rộng và gỗ lá kim không những có sự khác biệt về hàm lượng hemixenluloza chung mà còn có những đặc điểm riêng về thành phần và cấu tạo của hemixenluloza. Do đó, hemixenluloza của gỗ lá kim và gỗ lá rộng được trình bày theo mục riêng.



Sơ đồ 7.1. Hexoza và pentoza có trong thành phần hemixenluloza:

1. β -D-glucopyranosa;
2. β -D-mannopyranosa;
3. β -D-galactopyranosa;
4. β -D-xylopyranosa;
5. α -D-galactopyranosa;
6. α -L-arabinofuranosa.

7.2.1. Hemixenluloza gỗ lá kim

7.2.1.1. Galactoglucomannan

Galactoglucomannan là thành phần chủ yếu của hemixenluloza gỗ lá kim. Copolymer này có thể chiếm tới 20% so với gỗ khô tuyệt đối.

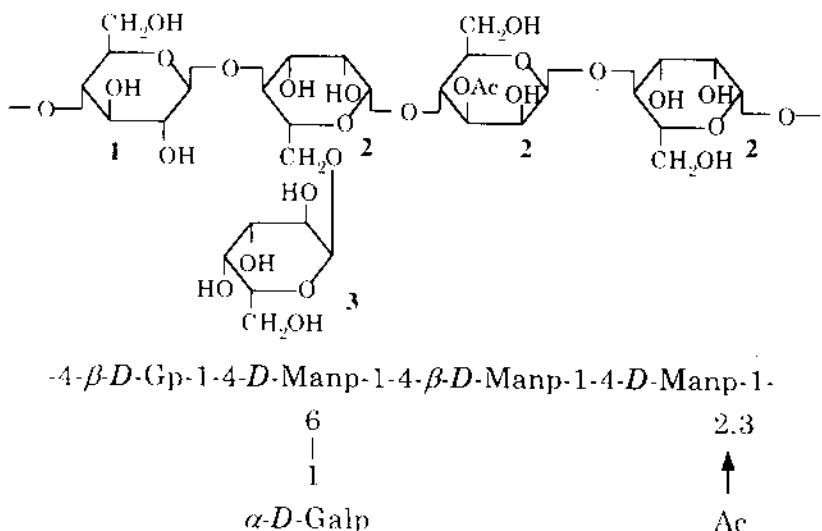
Mạch chính của copolymer này có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Mạch được tạo thành từ các đơn vị mặt xích β -D-mannopyranosa, được nối với nhau nhờ liên kết glycozit 1-4 (sơ đồ 7.2).

Galactoglucomannan được xếp thành hai nhóm, với hàm lượng đơn vị galactoza khác nhau. Nhóm chất có hàm lượng galactopyranosa cao, ứng với tỷ lệ galactoza : glucoza : mannoza $\approx 1 : 1 : 3$. Nhóm chất có hàm lượng galactopyranosa thấp, ứng với tỷ lệ galactoza : glucoza : mannoza $\approx 0.1 : 1 : 4$. Copolymer có hàm lượng galactopyranosa thấp có thể gọi là glucomannan.

Các mạch nhánh được hình thành do một đơn vị α -D-galactopyranosa nối với mạch chính bằng liên kết glycozit 1-6.

Các đơn vị mặt xích mannoza và glucoza có thể liên kết với nhóm axetyl ở C₂ và C₃ (liên kết este). Trung bình, 3 ÷ 4 đơn vị mặt xích có một nhóm axetyl.

Galactoglucomannan tạo thành từ các đơn vị mắt xích là các đồng phân lập thể thuộc hexoza. Do đó, copolyme này có thể gọi là hexozan.



Sơ đồ 7.2. Cấu tạo phân tử galactoglucomannan.

Đơn vị măt xích: 1. β -D-glucopyranosa (Gp); 2. β -D-mannopyranosa (Manp); 3. α -D-galactopyranosa (Galp). Ac là CH_3CO .

Hexozan này dễ bị thuỷ phân dưới tác dụng của axit, đặc biệt, liên kết glycozit 1-6 giữa galactopyranoza với mạch chính. Liên kết este của nhóm axetyl với các đơn vị mắt xích cũng dễ bị thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác bazơ hoặc axit, đặc biệt là xúc tác bazơ. Do đó, trong các quá trình xử lý bằng dung dịch kiềm, như nấu xenluloza phương pháp sulfat, nhóm axetyl bị tách ra khỏi hemixenluloza dưới dạng axetat.

Axit axetic cũng thu được khi thuỷ phân gỗ hoặc trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfit axit.

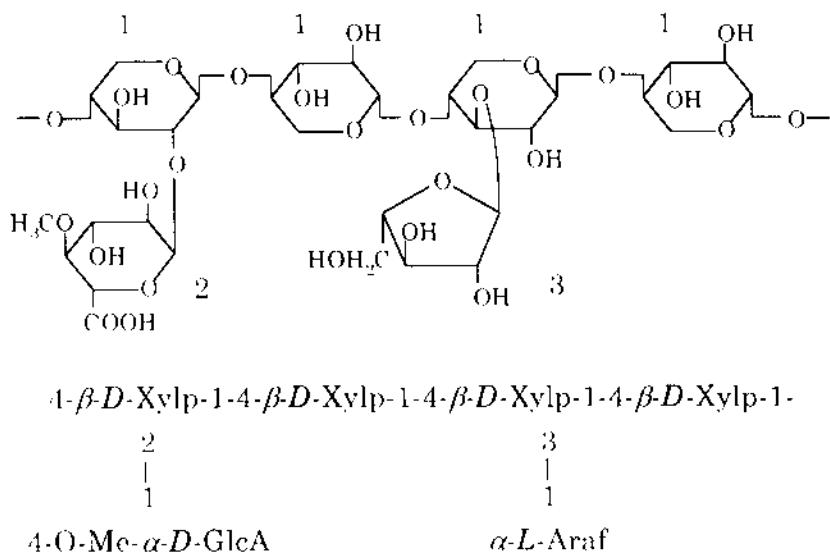
7.2.1.2. Arabinoglucuronoxylan

Bên cạnh cấu tử chính là galactoglucomannan, trong hemixenluloza của gỗ lá kim còn có arabinoglucuronoxylan. Loại copolyme này chiếm khoảng 5 ± 10% khối lượng gỗ khô.

Mạch chính của arabinoglucuronoxylan tạo thành từ các đơn vị β -D-xylopyranosa, nối với nhau nhờ liên kết glycozit 1 - 4.

Các mạch nhánh là các vòng pyranose của axit 4-O-metyl- α -D-glucuronic, nối với mạch chính qua C₂ của đơn vị xyloza nhờ liên kết glycozit. Trung bình, có hai nhánh trên mười đơn vị xylopyranose của mạch chính.

Ngoài ra, loại copolyme này còn có các nhánh là α -L-arabinofuranosa, nối với mạch chính bằng liên kết glycozit 1 - 3. Trung bình, có 1,3 nhánh arabinosa trên mươi đơn vị xyloza của mạch chính (số đếm 7,3).



Sơ đồ 7.3. Cấu tạo phân tử arabinoglucuronoxylan.

Đơn vị măt xích: 1. β -D-xylopyranose (Xylp);

2, 4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic (GlcA):

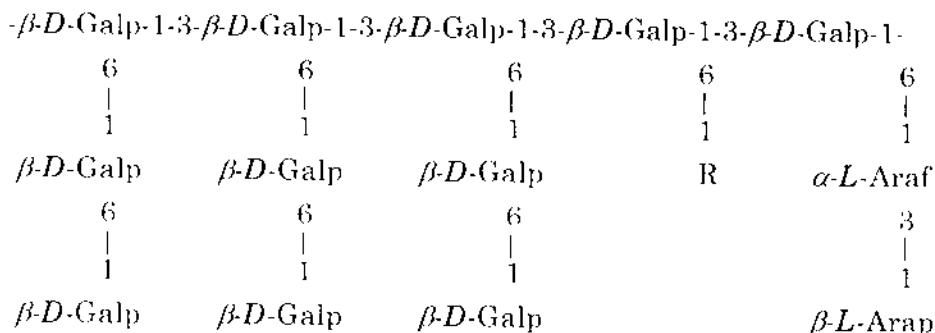
3. α -L-arabinofuranose (Araf).

Do có cấu tạo vòng năm cạnh, các nhánh arabinoza dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit. Ngược lại, nhờ có các nhánh là arabinoza và axit uronic, mạch chính xylan trở nên ổn định hơn đối với tác dụng của kiềm.

7.2.1.3. Arabinogalactan

Thông thường loại polysaccharit hỗn tạp này chỉ có một hàm lượng nhỏ trong gỗ. Tuy nhiên, ở một số ít loài gỗ lá kim, hàm lượng arabinogalactan trong gỗ lõi tương đối lớn.

Mạch chính của copolymer này được tạo thành từ các đơn vị β -D-galactopyranose, nối với nhau nhờ liên kết glycosit 1 - 3 (sơ đồ 7.4).



Sơ đồ 7.4. Cấu tạo phân tử arabinogalactan.

Đơn vị saccarit: β -D-galactopyranose (Galp);

β -L-arabinopyranose (Arap), α -L-arabinofuranose (Araf);

R: β -D-galactopyranose, α -L-arabinofuranose, hoặc

β -D-glucopyranosyluronic.

Hầu như mọi đơn vị măt xích đều có nhánh nối với C₆. Phần lớn, nhánh tạo thành từ một số đơn vị măt xích β -D-galactopyranose, nối với nhau nhờ liên kết glycosit 1-6. Các nhánh này cũng dính với mạch chính nhờ liên kết glycosit 1-6. Một phần mạch nhánh khác được tạo thành từ β -L-arabinopyranose, α -L-arabinofuranose, liên kết với nhau theo kiểu glycosit 1-3 và nối với mạch chính bằng liên kết glycosit 1-6. Ngoài ra nhánh có thể là một đơn vị, như β -D-galactopyranose, ở mức độ ít hơn so với α -L-arabinofuranose hoặc β -D-glucopyranosyluronic, nối với mạch chính bằng liên kết glycosit 1-6.

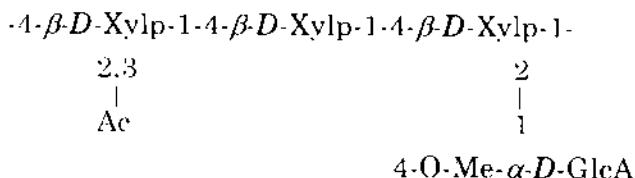
Do độ phân nhánh cao và trong thành phần cấu tạo có axit uronic, nên loại copolymer này dễ tan trong nước.

7.2.2. Hemixenluloza gỗ lá rộng

7.2.2.1. Glucuronoxylan

Glucuronoxylan là polysaccharit hỗn tạp chủ yếu của gỗ lá rộng. Các loại gỗ lá rộng khác nhau có hàm lượng copolymer này khác nhau, dao động trong khoảng 15% đến 30% so với gỗ khô tuyệt đối.

Glucuronoxylan là cách gọi đơn giản để chỉ hợp chất tạo thành từ đơn vị mắt xích xyloza và vòng pyranose của axit O-acetyl-4-O-methylglucuronic. Các copolymer chứa đơn vị mắt xích xyloza thực tế còn được gọi đơn giản là xylan (sơ đồ 7.5).



Sơ đồ 7.5. Cấu tạo phân tử glucuronoxylan.

Đơn vị saccharit: $\beta\text{-}D\text{-xylopyranose}$ (Xylp):

4-O-methyl- $\alpha\text{-}D\text{-glucopyranosyluronic}$ (GlcA).

Mạch chính tạo thành từ các đơn vị mắt xích $\beta\text{-}D\text{-xylopyranose}$. Các đơn vị này nối với nhau bằng liên kết glycosid 1-4.

Từ mạch chính, một số đơn vị mắt xích liên kết với đơn vị axit 4-O-methyl- $\alpha\text{-}D\text{-glucuronic}$, tạo thành các nhánh. Các nhánh gồm một đơn vị dẫn xuất glucuronic này nối với mạch chính nhờ liên kết glycosid 1-2. Trung bình, có một nhánh trên mười mắt xích xyloza.

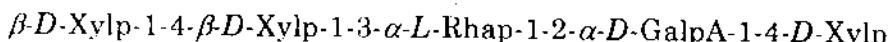
Thành phần hóa học của glucuronoxylan còn phức tạp hơn nữa, do phần lớn các đơn vị xylopyranose ở mạch chính còn mang các nhóm thế axetyl ở nguyên tử C₂ và C₃, dưới dạng liên kết este. Trung bình, có bảy nhóm axetyl trên mươi đơn vị mắt xích xylopyranose.

Glucuronoxylan có hai loại liên kết glycosid với độ bền khác nhau trong phản ứng thuỷ phân. Liên kết glycosid giữa các đơn vị xylopyranose trong mạch chính dễ dàng bị phân huỷ do thuỷ phân

dưới tác dụng của xúc tác axit, trong khi đó, liên kết glycozit của nhánh với đơn vị mắt xích xyloza thuộc mạch chính lại khá bền trong điều kiện đó.

Nhóm axetyl ở vị trí C₂ và C₃ của xylopyranoza có thể dễ dàng tách ra dưới tác dụng của dung dịch kiềm, ví dụ, trong quá trình nấu xylanuloza phương pháp xút hoặc sulfat. Liên kết este này cũng dễ bị phân huỷ dưới tác dụng của môi trường axit. Trong dịch thuỷ phân gỗ cũng như trong chất thải của quá trình nấu xylanuloza phương pháp sulfit, môi trường axit, luôn có một lượng axit axetic, sản phẩm của quá trình thuỷ phân tách nhóm axetyl từ hemixenluloza.

Một số loài gỗ lá rộng có cấu tạo mạch copolyme của xyloza khá phức tạp. Đơn vị gần cuối mạch là vòng pyranose của axit α -D-galacturonic, nối với đơn vị xyloza cuối mạch bằng liên kết glycozit 1-4, nhưng lại nối với đơn vị L-rhamnoza đứng trước đó bằng liên kết glycozit 1-2. Đến lượt mình, đơn vị α -L-rhamnoza này lại nối với đơn vị xylopyranoza trước đó bằng liên kết glycozit 1-3 (sơ đồ 7.6).



Sơ đồ 7.6. Cấu trúc xylan gỗ bulô:

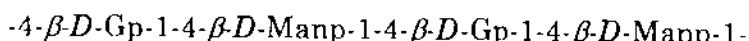
Cấu tạo mạch phức tạp ở đơn vị gần cuối mạch.

Như vậy, cấu tạo của copolyme của xylopyranoza khác nhau, tùy thuộc loài cây. Nhìn chung, loại hemixenluloza này có thành phần cũng như cấu tạo phân tử khá phức tạp.

7.2.2.2. Glucomannan

Bên cạnh xylan, gỗ lá rộng còn chứa 2 ÷ 5% glucomannan.

Mạch copolyme loại này được tạo thành từ các đơn vị β -D-gluco-pyranoza và β -D-mannopyranoza. Các đơn vị mắt xích được nối với nhau bằng liên kết glycozit 1-4 (sơ đồ 7.7).



Sơ đồ 7.7. Cấu tạo phân tử glucomannan.

Tỷ lệ các đơn vị măt xích có thể thay đổi tùy thuộc vào loài cây, dao động trong khoảng mannoza : glucoza = 1 : 1 ÷ 2 : 1. Copolyme này tạo thành từ hai đồng phân lập thể thuộc hexoza nên có thể gọi là hexozan.

Cũng như nhiều loại polysaccarit khác của hemixenluloza, glucomannan dễ bị thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác axit. Thực nghiệm đã cho thấy rằng, liên kết mannozit dễ bị phân huỷ hơn liên kết glucozit (xem mục 2.2.2.2, T1).

Ngoài glucuronoxylan và glucomannan, gỗ lá rộng còn chứa một lượng nhỏ các polysaccarit hỗn tạp như ở gỗ lá kim.

Qua các nghiên cứu về hemixenluloza gỗ lá kim cũng như gỗ lá rộng, ta có thể rút ra một số nhận xét sau:

Về thành phần hoá học, hemixenluloza phức tạp hơn nhiều so với xenluloza. Xenluloza là homopolyme, chỉ tạo thành từ một loại đơn vị măt xích β -D-glucoza. Trong khi đó, các polysaccarit đã nghiên cứu ở trên đều được tạo thành từ hai hoặc nhiều loại đơn vị măt xích. Các đơn vị măt xích là đồng phân lập thể thuộc hexoza hoặc pentoza cũng như dẫn xuất uronic của hexoza. Thành phần của copolyme hay tỷ lệ giữa các loại đơn vị măt xích phụ thuộc vào loài cây.

Thông thường, loại đơn vị măt xích nào có hàm lượng lớn hơn thì tên của monome đó được đặt ở vị trí cuối cùng trong danh pháp của copolyme. Nhiều trường hợp, để đơn giản, có thể gọi polysaccarit theo tên của monome có hàm lượng cao nhất, hoặc gọi theo monome nằm trong mạch chính. Theo cách này, có thể nói phần chủ yếu của hemixenluloza gỗ lá kim là mannan, còn ở gỗ lá rộng là xylan.

Cấu tạo đơn vị măt xích và liên kết giữa chúng trong mạch phân tử polysaccarit của hemixenluloza cũng phức tạp hơn nhiều so với xenluloza.

Ở xenluloza, đơn vị măt xích chỉ có cấu tạo vòng pyranoza, dạng β , trong khi đó, ở hemixenluloza, đơn vị măt xích có thể ở dạng vòng pyranoza và furanoza, anome α hoặc β (xem chương 2, T1).

So với xenluloza, liên kết giữa các đơn vị măt xích trong hemixenluloza cũng phức tạp hơn. Ở xenluloza, các đơn vị nối với nhau nhờ liên kết glycozit 1-4, trong khi đó, ở hemixenluloza, liên kết giữa các đơn vị măt xích có thể là glycozit 1-6, 1-4, 1-3 và 1-2.

Do có nhiều loại liên kết và cấu tạo mạch phức tạp, các polysaccharit của hemixenluloza có độ bền khác nhau đối với phản ứng phân huỷ mạch, đồng thời cũng có độ bền khác với xenluloza.

Về hình dạng mạch, xenluloza là polyme mạch thẳng. Ngược lại, hemixenluloza có cả mạch thẳng và mạch phân nhánh. Một số ít polysaccharit có độ phân nhánh cao.

Về trạng thái pha hoặc trạng thái tập hợp trên phân tử, do cấu tạo phân tử phức tạp và không đồng nhất, hemixenluloza phần lớn tồn tại ở trạng thái vô định hình, chỉ một phần nhỏ ở vùng tinh thể. Do đó, đối với hemixenluloza, các tác nhân hoá lý và hoá học dễ tiếp cận hơn so với xenluloza. Hơn nữa, hemixenluloza thường có độ trùng hợp nhỏ ($DP = 100 \div 200$), trong khi đó, độ trùng hợp của xenluloza đạt tới bốn hoặc năm chữ số, nên khả năng hoà tan của hemixenluloza cao hơn so với xenluloza. Chẳng hạn, hemixenluloza hoà tan được trong dung dịch $NaOH 16 \div 18\%$, trong khi đó, xenluloza tự nhiên không hoà tan được trong dung dịch này. Chỉ có phần xenluloza mạch ngắn, sản phẩm của quá trình phân huỷ dưới tác động của quá trình nấu, tẩy là hoà tan được trong dung dịch trên. Tất nhiên, khả năng hoà tan của hemixenluloza tốt hơn xenluloza còn do các đặc điểm về cấu tạo và cấu trúc của hemixenluloza: hemixenluloza chứa nhóm uronic, phân tử tồn tại ở vùng vô định hình...

Giữa hemixenluloza và xenluloza có nét tương đồng, đó là khả năng tham gia phản ứng biến đổi tương tự polyme, tức là các quá trình hoá học chỉ dựa trên cơ sở biến đổi nhóm chức hydroxyl.

Tuy vậy, do mạch phân tử quá ngắn, lại dễ bị phân huỷ đứt mạch trong quá trình nấu, tẩy nên hemixenluloza ít được sử dụng dưới dạng dẫn xuất cao phân tử như đối với xenluloza.

7.2.3. Sự phân bố hemixenluloza trong gỗ

Ở gỗ lá kim (vân sam, thông), hàm lượng xylan ở phân lớp giữa (S_2) của lớp thứ cấp là thấp nhất, trong khi đó, ở phân lớp S_1 và S_3 , hàm lượng xylan cao hơn nhiều. Trái lại, ở phân lớp S_2 , hàm lượng galactoglucomannan cao hơn so với phân lớp S_1 và S_3 .

Ở gỗ lá rộng (bulô), hàm lượng xylan cao nhất ở phân lớp S_2 .

Ở tracheit và sợi gỗ, thành phần hemixenluloza khác biệt so với ở tế bào tia. Trong gỗ lá kim cũng như gỗ lá rộng, tế bào tia có hàm lượng xylan cao hơn so với tracheit và sợi gỗ. Ở gỗ vân sam và thông, tế bào tia chứa nhiều xylan hơn so với glucomanan.

Thành phần hemixenluloza, cũng phụ thuộc vào tuổi của cây. Gỗ ở cây non chứa nhiều xylan nhưng ít xenluloza và glucomanan so với gỗ trưởng thành.

Ở gỗ lá kim, lớp gỗ sớm chứa nhiều xylan và ít glucomanan so với gỗ muộn.

Như vậy, hàm lượng các cấu tử của hemixenluloza phụ thuộc vào loài cây, phụ thuộc vào vị trí trong cây, phụ thuộc vào từng loại tế bào và vị trí trong tế bào, phụ thuộc vào mức độ trưởng thành của cây...

7.2.4. Phương pháp chiết tách hemixenluloza

Hemixenluloza có thể được trích ly từ gỗ, holoxenluloza hoặc bột xenluloza.

Chỉ một số ít dung môi trung hoà có thể hoà tan được hemixenluloza. Trong số đó, DMSO được dùng để tách chiết xylan từ holoxenluloza (DMSO là dung môi có độ phân cực lớn và có thông số DN lớn). Tuy dung môi này chỉ hoà tan được một phần xylan, nhưng ưu điểm của nó là không làm biến đổi hoá học hemixenluloza.

Dung dịch kiềm mạnh như KOH hoặc NaOH có khả năng hoà tan xylan mạnh hơn DMSO. Thêm natri borat vào dung dịch NaOH có thể làm tăng khả năng hoà tan galactoglucomannan và glucomanan. Tuy vậy, trong môi trường kiềm mạnh liên kết este giữa các nhóm axetyl

với các đơn vị mắt xích của hemixenluloza bị phân huỷ.

Đối với glucomannan, dung dịch NaOH trích ly tốt hơn so với KOH. Bằng cách pha loãng từng nắc dung dịch hemixenluloza trong NaOH, ta có thể kết tủa phân đoạn hemixenluloza.

Đối với các polysaccharit mà đơn vị mắt xích của chúng có các nhóm hydroxyl liên kẽ ở dạng *cis* (ví dụ mannoza), khả năng hòa tan tăng nhờ tạo phức với borat. Phức này bị phá huỷ khi axit hoá. Do đó, ta có thể kết tủa được hemixenluloza khi thêm axit axetic vào dung dịch hemixenluloza trong kiểm.

Thêm vào dung dịch các chất trích ly (ở trạng thái trung tính) một dung môi hữu cơ trung tính khác, ví dụ rượu etylic, quá trình kết tủa sẽ xảy ra hoàn toàn hơn.

Một số tác nhân gây kết tủa đặc biệt hơn, như bari hydroxyt dùng để kết tủa glucomannan hoặc xetyltrimethylamoni bromua và hydroxyt dùng để kết tủa glucuronoxylan. Dung dịch Fehling cũng có thể sử dụng làm tác nhân gây kết tủa.

Các mẫu hemixenluloza kết tủa từ dung dịch có thể được làm sạch tiếp khi cho qua cột sắc ký.

Sắc ký qua gel có thể sử dụng để phân đoạn hemixenluloza theo khối lượng phân tử (xem mục 3.3.2.3, T1).

Trong phần lớn các trường hợp, quá trình phân riêng các chất có thể dựa trên sự khác biệt về tính chất hóa học, ví dụ, khả năng tạo phức như đã nói ở trên.

Quá trình phân tách hemixenluloza khá hiệu quả khi dùng chất trao đổi ion trên cơ sở xenluloza và các dẫn xuất polysaccharit, như diethylaminoethylxenluloza dưới các dạng ion khác nhau.

Nói chung, nhiều dạng sắc ký có thể được sử dụng để xác định tính chất sản phẩm thuỷ phân trong môi trường axit của hemixenluloza, cả dạng sản phẩm thuỷ phân hoàn toàn là monosaccharit, cả dạng thuỷ phân từng phân là oligome.

Phương pháp chung để xác định vị trí liên kết trong hemixenluloza là methyl hoá hoàn toàn hemixenluloza rồi thuỷ phân chúng và xác định các monosaccharit đã methyl hoá. ví dụ, bằng phương pháp sắc ký khí - lỏng, khói phô.

Ngoài ra, cần tiến hành các phép xác định riêng để phân tích axit uronic, pentozan, hàm lượng nhóm axetyl, nhóm methyl cũng như xác định khối lượng phân tử và sự phân bố theo khối lượng phân tử (xem mục 3.3, T1).

7.2.5. Phản ứng hóa học của hemixenluloza và vai trò của hemixenluloza trong kỹ thuật

Hemixenluloza có thể chiếm tới 25 ± 40% khối lượng gỗ khô tuyệt đối. Đó là lượng nguyên liệu đáng kể cho công nghệ hữu cơ – cao phân tử – xenluloza giấy và một số lĩnh vực công nghệ khác.

Hemixenluloza, cũng như xenluloza là polysaccharit, trong đó các đơn vị măt xích chứa các nhóm hydroxyl. Do đó hemixenluloza cũng là polyhydroxyl, có khả năng tham gia phản ứng thế, tạo dẫn xuất etc... Tuy nhiên, hemixenluloza cũng có những đặc điểm khác với xenluloza. Vì thế, ta cần căn cứ vào ưu điểm, nhược điểm của hemixenluloza để sử dụng với hiệu quả cao.

* *Vai trò của hemixenluloza trong công nghệ giấy:*

Hemixenluloza có ý nghĩa quan trọng đối với quá trình sản xuất giấy từ nguyên liệu xenluloza kỹ thuật.

Sự có mặt của hemixenluloza làm thuận lợi cho quá trình nghiên bột. Mục đích của quá trình nghiên bột giấy là tăng bề mặt riêng của vật liệu xơ xenluloza, tăng mức độ phân tơ, chối hoá, hydrat hoá để tờ giấy ướt và giấy khô sau này có đủ tính năng cơ lý thích hợp. Khi có mặt hemixenluloza với hàm lượng nào đó, các quá trình phân tơ chối hoá, hydrat hoá xảy ra tốt hơn. Vì hemixenluloza tồn tại ở vùng vô định hình, kết cấu trên phân tử ở trạng thái lộn xộn và rời rạc, dễ thẩm nước để xúc tiến quá trình nghiên. Hơn nữa, trong hemixenluloza tồn tại một hàm lượng nào đó đơn vị axit uronic, có khả năng

hydrat hoá cao, càng tạo điều kiện tốt cho quá trình nghiền bột.

Sự có mặt của hemixenluloza cũng ảnh hưởng tới nhiều thông số công nghệ của các khâu trong quá trình sản xuất giấy cũng như ảnh hưởng tới tính chất sử dụng của tờ giấy.

Cũng có ý kiến cho rằng hemixenluloza đóng vai trò hoá dẻo cho xenluloza (tất nhiên chỉ xét trường hợp xenluloza gỗ cho sản xuất giấy). Sự có mặt của loại polyme mạch ngắn này tăng thêm độ mềm mại của vật liệu xenluloza vốn có độ trùng hợp lớn.

Như vậy, khi sản xuất bột xenluloza cho làm giấy, cần có biện pháp công nghệ để duy trì một hàm lượng thích hợp hemixenluloza trong sản phẩm. Tất nhiên hàm lượng hemixenluloza chưa phải là yếu tố quyết định tính chất của giấy, mà chỉ là một trong những thông số cần quan tâm. Ví dụ, xơ bông vụn có hàm lượng hemixenluloza thấp, nhưng nếu chọn chế độ nghiên bột thích hợp, ta vẫn có thể tạo ra giấy có độ bền cơ lý cao.

Để giữ lại hemixenluloza trong sản phẩm xenluloza kỹ thuật, trong quá trình nấu xenluloza, cần chọn điều kiện công nghệ thích hợp. Khi nấu xenluloza phương pháp sulfit, nên tiến hành quá trình ở pH gần trung tính để giảm thiểu phản ứng thuỷ phân hemixenluloza. Khi nấu xenluloza theo phương pháp xút, hemixenluloza bị hao tổn nhiều do phản ứng bào mòn (2.2.2.2. T1). Nên tiến hành nấu sulfat để giảm thời gian hemixenluloza tiếp xúc với dịch nấu ở nhiệt độ cao, hoặc tạo điều kiện để ngăn ngừa bớt phản ứng bào mòn, tăng cường phản ứng ổn định mạch polysaccharit, đặc biệt là hemixenluloza.

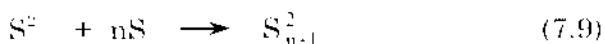
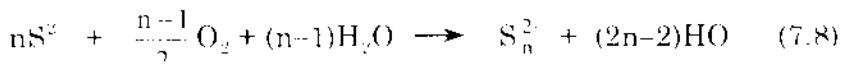
Trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp kiềm, ở giai đoạn tăng nhiệt độ, polysaccharit đã bắt đầu bị phân huỷ theo cơ chế bào mòn. Sự bào mòn trong giai đoạn này gọi là phản ứng sơ cấp. Sau đó, ở giai đoạn nhiệt độ cực đại (thường là $170 \pm 175^{\circ}\text{C}$), polysaccharit có thể bị đứt mạch theo phản ứng thuỷ phân trong môi trường kiềm, tạo thành các mạnh mới, ngắn hơn và có nhóm aldehyt cuối mạch. Đến lượt mình các aldehyt mới xuất hiện lại khởi nguồn cho quá trình bào mòn. Đó là quá trình bào mòn thứ cấp.

Như đã nghiên cứu ở 2.2.2.2, T1, phản ứng bào mòn chỉ xảy ra khi cuối mạch polysaccharit có nhóm aldehyt.

Do đó, quá trình bào mòn có thể hạn chế được khi chuyển nhóm aldehyt thành nhóm khác. Trong thực tế, nhóm cuối mạch có thể được chuyển thành COOH hoặc CH₂OH và SH.

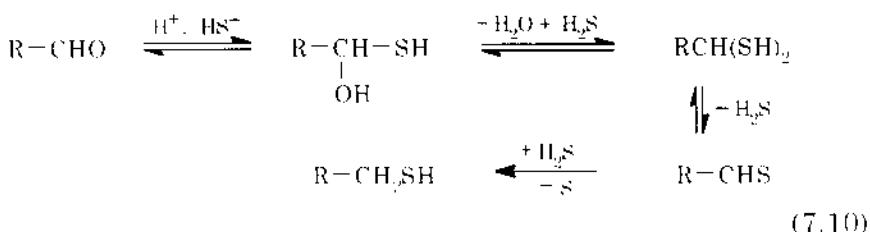
- Để chuyển nhóm aldehyt cuối mạch thành nhóm COOH, ta có thể dùng các chất oxy hoá chọn lọc, ví dụ polysulfua. Polysulfua có tác dụng oxy hoá riêng nhóm aldehyt, nhờ thế, có tác dụng ổn định mạch. Phản ứng oxy hoá này được áp dụng trong thực tế sản xuất.

Polysulfua có thể tạo thành khi oxy hoá (với sự có mặt của xúc tác) sulfua trong dịch trắng sulfat, hoặc nhờ thêm lưu huỳnh nguyên tố vào dịch nấu sulfat theo các sơ đồ sau:



- Phương pháp khử cũng có thể được sử dụng để chuyển nhóm aldehyt cuối mạch polysaccharit thành nhóm khác.

Khi gia công trước dăm gỗ (nguyên liệu nấu xenluloza) bằng H₂S (140°C, pH ≈ 7), nhóm aldehyt bị khử theo sơ đồ 7.10:



Theo phương pháp này, hiệu suất bột xenluloza có thể tăng thêm 3 ÷ 5%.

Tuy nhiên quá trình cần tiến hành ở áp suất cao, với lượng dư H₂S lớn gấp 10 lần so với gỗ, trong khi theo lý thuyết, chỉ cần 1 ÷ 2% so với gỗ. Lượng dư H₂S sau phản ứng được thu hồi để sử dụng lại.

Phương pháp khử khác khá hiệu quả là sử dụng natri borohydrua. Hiệu quả của quá trình này thể hiện rõ qua bảng 7.1.

Bảng 7.1. Hiệu quả ổn định mạch polysaccharit
(tính theo hiệu suất tách cấu tử polysaccharit, %)

	Xenluloza	Gluco-mannan	Glucurono-xylan	Hiệu suất chung
Nấu sulfat bình thường	35	4	5	44
Phương pháp oxy hóa bằng polysulfua	36	9	5	50
Phương pháp khử bằng H_2S	36	9	4	49
Phương pháp khử bằng NaBH_4	36	12	4	52

Như đã thấy từ bảng 7.1, khi mạch polysaccharit được ổn định, hiệu suất sản phẩm tăng lên đáng kể. Tác dụng ổn định rõ rệt nhất đối với glucomannan, một thành phần của hemixenluloza.

- Phương pháp dùng antraquinon

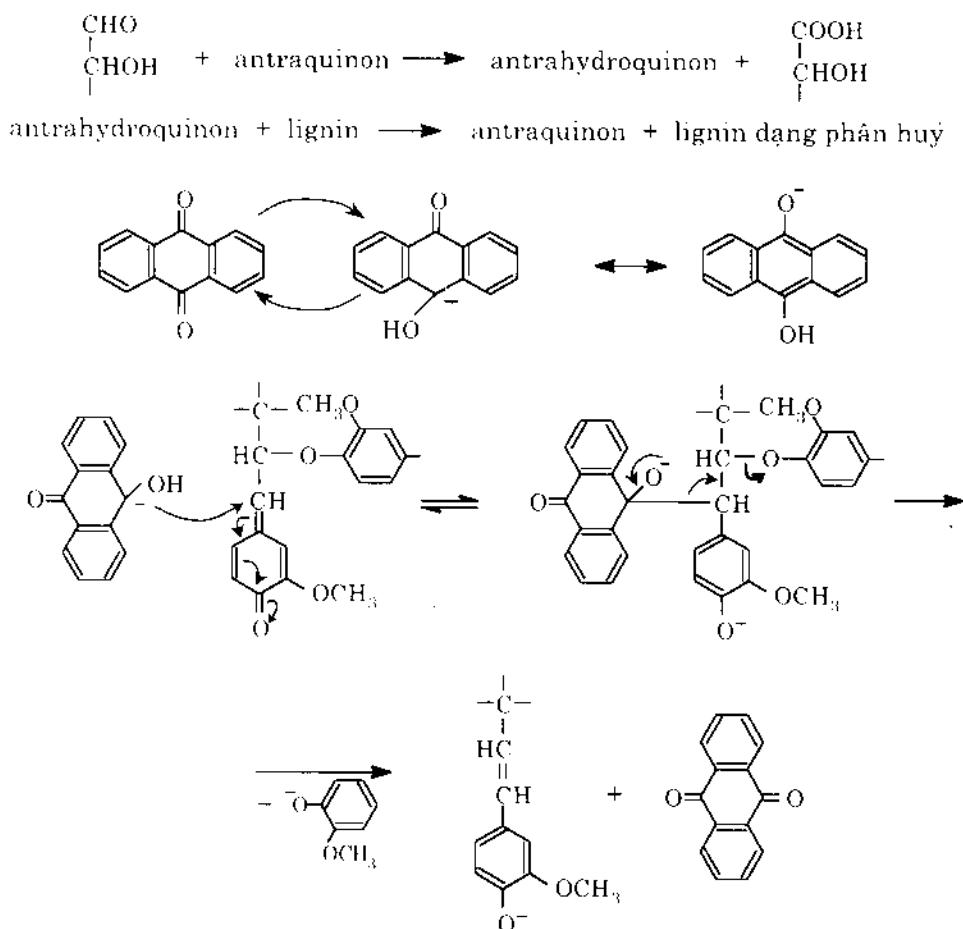
Khi nấu xenluloza phương pháp kiểm Na₂S được dùng để tăng tốc độ hòa tan lignin, rút ngắn thời gian nấu, góp phần bảo vệ polysaccharit. Cũng có ý kiến cho rằng Na₂S là chất khử, có thể đóng một vai trò nào đó trong việc ổn định mạch polysaccharit.

Hiệu quả tương tự có thể đạt được khi thay thế toàn bộ hoặc một phần Na₂S bằng antraquinon (hoặc chất tương tự), vừa có tác dụng loại bỏ lignin nhanh hơn, vừa bảo vệ polysaccharit, tránh được phản ứng bào mòn.

Trong quá trình nấu xenluloza, khi gia nhiệt đến nhiệt độ đủ cao, antraquinon bị khử thành antrahydroquinon, còn nhóm aldehyt cuối

mạch polysaccharit bị oxy hoá thành nhóm COOH, ổn định trong môi trường kiềm.

Antrahydroquinon, tạo ra do phản ứng oxy hoá khử giữa antraquinon và carbonyl, lại có tác dụng phân huỷ liên kết ete ở C_β trong cấu trúc lignin có OH phenol tự do. Trong phản ứng với lignin, antrahydroquinon lại chuyển hoá về dạng antraquinon. Chu trình chuyển hoá antraquinon - antrahydroquinon với sự tham gia của polysaccharit và lignin được thể hiện ở sơ đồ 7.11.



Sơ đồ 7.11. Phương pháp ổn định mạch polysaccharit bằng antraquinon, kết hợp với phản ứng phân huỷ lignin.

Dựa vào chu trình oxy hoá khứ dã mô tả ở sơ đồ 7.11, ta chỉ cần sử dụng một hàm lượng nhỏ antraquinon cũng có thể đạt được mục tiêu của quá trình nấu xenluloza.

Tuỳ thuộc vào loại nguyên liệu gỗ và đòi hỏi về chất lượng sản phẩm, lượng dùng antraquinon dao động trong khoảng $0.01 \div 0.5\%$ so với gỗ khô tuyệt đối.

Phương pháp nấu xenluloza này được coi là thân thiện với môi trường và đang từng bước được áp dụng trong thực tế.

Như đã đề cập ở trên, hemixenluloza có vai trò quan trọng trong sản xuất giấy và đặc biệt là trong sản xuất cacton. Ở đó, tỷ lệ hemixenluloza khá cao. Đó là ví dụ điển hình về ứng dụng hemixenluloza với tư cách là hợp chất cao phân tử.

* *Ảnh hưởng của hemixenluloza lên chất lượng xenluloza cho chế biến hóa học:*

Hemixenluloza là yếu tố bất lợi đối với quá trình tổng hợp các dẫn xuất xenluloza (ete hoặc este xenluloza) cũng như trong quá trình sản xuất sợi hoàn nguyên và màng xenlophan.

Trong quá trình sản xuất xenluloza nitrat, nếu nguyên liệu còn chứa hemixenluloza, chúng sẽ bị thuỷ phân nhanh trong môi trường axit của khối phản ứng, gây nhiều cho quá trình công nghệ và giảm chất lượng sản phẩm.

Xenluloza nitrat và xenluloza axetat thứ cấp thường hòa tan tối trong một số dung môi không cực, như axeton. Nếu hemixenluloza có mặt trong sản phẩm, các nhóm axit uromic của hemixenluloza sẽ ảnh hưởng đến độ hòa tan cũng như tính chất của dung dịch axetat, như làm đặc dung dịch, tạo gel...

Để tổng hợp các dẫn xuất của xenluloza, trước đây thường sử dụng các nguyên liệu xơ có hàm lượng hemixenluloza thấp, như bông xơ ngắn. Gần đây, nhờ tiến bộ về công nghệ, có thể sản xuất được xenluloza chất lượng cao, theo phương pháp sulfit hoặc sulfat, đáp ứng được yêu cầu khắt khe về nguyên liệu xơ cho chế biến hóa học.

Trong quá trình sulfit, hemixenluloza bị thuỷ phân và hoà tan vào dịch thải. Phần hemixenluloza còn sót lại có thể được tách ra nhờ gia công kiềm với chế độ công nghệ thích hợp.

Trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfat, để giảm thiểu hàm lượng hemixenluloza, có thể tiến hành thuỷ phân sơ bộ trong môi trường axit vô cơ loãng hoặc trong môi trường nước ở nhiệt độ cao, với xúc tác là các axit hữu cơ xuất phát từ hemixenluloza và polyuronit.

Quá trình thuỷ phân sơ bộ cũng phân huỷ liên kết hoá học giữa hemixenluloza với lignin, đồng thời làm yếu tương tác hoá lý giữa lignin và xenluloza, tạo thuận lợi cho dịch nấu phân huỷ và hoà tan lignin trong công đoạn nấu sulfat tiếp theo.

* *Ứng dụng hemixenluloza dưới dạng monosaccharit và sản phẩm chuyển hoá:*

Các mục vừa thảo luận đã đề cập tới vai trò của hemixenluloza với tư cách là hợp chất cao phân tử.

Hemixenluloza có thể đóng vai trò tích cực trong công nghệ giấy - caetion, hoặc thể hiện ảnh hưởng tiêu cực tới sản phẩm chế biến hóa học xenluloza.

Cùng như xenluloza, hemixenluloza còn được sử dụng dưới dạng monome hoặc các sản phẩm chuyển hoá monosaccharit.

Hemixenluloza, khi bị nhiệt phân cùng các thành phần khác của gỗ, có thể cung cấp nhiều loại sản phẩm quý.

Ngoài ra, hemixenluloza cũng được sử dụng dưới dạng các monosaccharit và sản phẩm phân huỷ tiếp theo của chúng, theo phương pháp truyền thống, đó là phản ứng thuỷ phân.

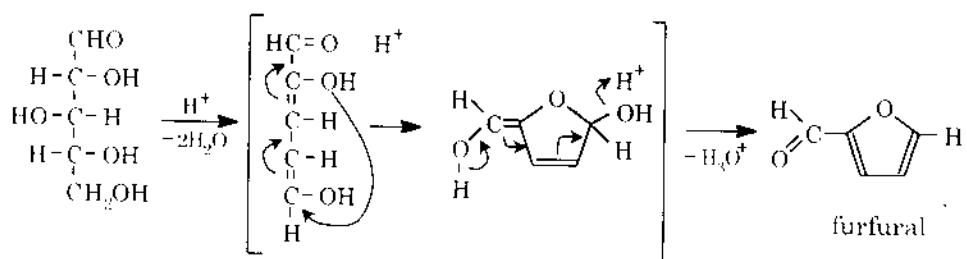
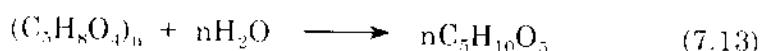
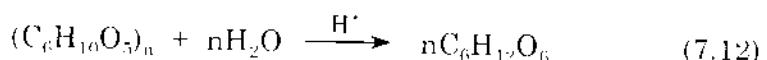
Ứng dụng truyền thống của sản phẩm phân huỷ hemixenluloza là thu dịch thuỷ phân hoàn toàn nguyên liệu gỗ. Sản phẩm nhận được là lignin dạng rắn và chất lỏng bao gồm các loại monosaccharit. Polysaccharit của gỗ gồm xenluloza và hemixenluloza. Trong công

nghiệp, dễ thu các loại monosaccharit cũng như các sản phẩm chuyển hóa khác. quá trình thủy phân gỗ thường được tiến hành trong môi trường axit.

Phản ứng thủy phân cũng có thể xảy ra dưới tác dụng của enzym (xem chương 12), nhưng phổ biến nhất vẫn là quá trình thủy phân trong môi trường axit.

Cơ chế phản ứng thủy phân xảy ra theo sơ đồ chung đã nghiên cứu ở chương 2, T1 và chương 4, T1.

Nhìn chung, hemixenluloza dễ bị thủy phân hơn nhiều so với xenluloza. Sản phẩm của quá trình thủy phân hemixenluloza là pentoza, hexoza, axit uronic và một số sản phẩm phân huỷ khác như furfural... (sơ đồ 7.12 + 7.14).



Sơ đồ 7.14. Sự chuyển hoá pentoza trong môi trường axit.

Nếu monosaccharit là hexoza, sản phẩm quá trình chuyển hoá dưới tác dụng của axit sẽ là hydroxymethylfurfural:



Trong điều kiện nhiệt độ cao, môi trường axit, hydroxymethylfurfural biến đổi tiếp thành axit levulinic và axit formic. Axit levulinic

có thể vòng hoá thành lacton dạng α và β .

Quá trình thuỷ phân có thể tiến hành trong dung dịch axit đậm đặc hoặc axit loãng. Xúc tác thường dùng là axit sulfuric hoặc axit clohydric cũng như HCl ở trạng thái khí. Nhiệt độ tuỳ thuộc vào nồng độ axit. Khi tiến hành quá trình trong axit đậm đặc, phản ứng thuỷ phân có thể xảy ra ở nhiệt độ thường. Quá trình thuỷ phân trong axit loãng thực hiện ở $140 \div 180^{\circ}\text{C}$. Công nghệ thuỷ phân trong axit loãng có thể khác nhau, nhưng nguyên tắc chung là phải nhanh chóng đưa sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng để tránh chuyển hoá tiếp tục.

Ví dụ, quá trình thuỷ phân gỗ được thực hiện với xúc tác là H_2SO_4 , nồng độ 0,5%, nhiệt độ tăng dần dần đến 180°C . Sản phẩm của quá trình được liên tục tách ra để tránh phân huỷ tiếp. Dung dịch sau thuỷ phân chứa 4 ÷ 6% đường, được đưa đi trung hoà axit và cô đặc nhờ bốc hơi. Hiệu suất đường thường dao động trong khoảng 50 ÷ 55% so với gỗ khô, tuỳ thuộc loại nguyên liệu gỗ.

Trong điều kiện trên, hầu hết hemixenluloza bị thuỷ phân, nhưng một phần khá lớn xenluloza không bị phân huỷ.

Quá trình thuỷ phân cũng có thể được thực hiện qua hai bước. Bước thứ nhất, dùng dung dịch H_2SO_4 loãng để thuỷ phân hemixenluloza. Bước tiếp theo, dùng dung dịch H_2SO_4 đậm đặc, ví dụ 80%, để thuỷ phân phần polysaccharit còn lại (chủ yếu là xenluloza). Sản phẩm quá trình dùng axit đậm đặc là oligome. Để thu nhận monosaccharit, cần tiến hành pha loãng và đun nóng để thuỷ phân tiếp oligosaccharit.

Quá trình thuỷ phân cũng được tiến hành với axit clohydric đậm đặc, nồng độ thường dùng trong khoảng 30 ÷ 40%. Quá trình cũng có thể tiến hành theo nhiều giai đoạn, ứng với nồng độ khác nhau.

Công nghiệp thuỷ phân khá phát triển ở một số nước tiên tiến. Đường hexoza thu được từ quá trình thuỷ phân gỗ, trong đó một phần từ hemixenluloza, được lên men để sản xuất rượu etylic. Từ etylic, có

thể thu được nhiều sản phẩm khác nhau, như etylen, etylen oxyt, axetaldehyt, axit axetic, butadien...

Rượu etylic hiện còn được dùng để làm nhiên liệu động cơ, dưới dạng hỗn hợp với xăng (gasohol), giảm bớt ô nhiễm môi trường.

Đường pentoza trong dịch thuỷ phân không bị lên men rượu để thành etylic như hexosa. Nhưng từ pentoza, có thể thực hiện nhiều quá trình hoá học để thu nhận nhiều loại sản phẩm khác nhau.

Xyloza là đồng phân quan trọng nhất của pentoza.

Xyloza bị khử thành rượu nâm chứa hydroxyl là xylitol (hoặc xylit). Trong công nghiệp, để sản xuất xylitol, thường tiến hành hydro hoá xyloza, dưới tác dụng của xúc tác niken.

Nguyên liệu cho hydro hoá có thể là xyloza nguyên chất hoặc dưới dạng hỗn hợp với D-glucosa trong dịch thuỷ phân. Khi dùng hỗn hợp để làm nguyên liệu, xyloza bị hydro hoá thành xylitol, còn glucosa bị hydro hoá thành D-sorbitol (D-sorbit). Xylitol và sorbitol có thể phân riêng nhờ kết tinh chọn lọc.

Xylitol là chất ngọt nhưng không gây sâu răng như saccharosa. Xylitol được dùng trong truyền máu để tránh sốc sau phẫu thuật, dùng làm chất lợi tiểu, dùng làm chất hoá dẻo, sản xuất este, dùng trong mỹ phẩm...

Sorbitol cũng có nhiều ứng dụng thực tế. Sorbitol là hợp chất có trong tự nhiên, như trong quả anh đào, quả đào, đồng thời cũng là sản phẩm của quá trình hydro hoá như đã trình bày ở trên. Sorbitol dùng để sản xuất axit ascorbic (vitamin C). Sorbitol là chất ngọt dùng cho người kiêng đường. Sorbitol cũng dùng làm chất hoá dẻo, dùng trong mỹ phẩm, chất hoạt động bề mặt...

* Xu hướng sử dụng hiệu quả hemixenluloza:

Xu hướng đáng lưu ý của hoá học hemixenluloza hiện đại là nghiên cứu sử dụng hemixenluloza một cách hiệu quả nhất, trên cơ sở sử dụng tổng hợp nguyên liệu gỗ.

Trong quá trình sản xuất xenluloza theo phương pháp sulfat, hemixenluloza cùng với lignin bị phân huỷ và hòa tan vào dịch nấu, sau đó được đưa sang công đoạn thu hồi kiềm. Vai trò của hemixenluloza cũng như của lignin là cung cấp nguồn carbon cho phản ứng khử Na_2SO_4 thành Na_2S và cung cấp năng lượng khi cháy. Tuy nhiên, nhiệt trị của hemixenluloza thấp hơn so với lignin. Do đó, việc tận dụng hemixenluloza để sinh nhiệt là kém hiệu quả kinh tế. Để nâng cao hiệu quả sử dụng hemixenluloza, một số nhà nghiên cứu cho rằng, nên chuyển hemixenluloza thành các sản phẩm hữu ích hơn, thay vì đốt cháy để cung cấp năng lượng.

Biện pháp đơn giản là tiến hành thuỷ phân hemixenluloza trước khi nấu xenluloza theo phương pháp thông thường. Mức độ thuỷ phân có thể điều chỉnh để giữ lại một phần hemixenluloza trong sản phẩm xơ, nếu cần. Phần gỗ còn lại chủ yếu gồm lignin và xenluloza được đưa vào nấu theo phương pháp sulfat thông thường để loại bỏ lignin, thu được sản phẩm xenluloza chất lượng cao.

Để quá trình thuỷ phân trong môi trường axit mạnh không ảnh hưởng tới chất lượng xenluloza sau nấu chính thức, công đoạn thuỷ phân được tiến hành ở nhiệt độ vừa phải (nhỏ hơn 135°C).

Khi sản xuất xenluloza cho chế biến hoá học, quá trình thuỷ phân được tiến hành trong môi trường axit loãng hoặc nước đơn thuần, ở nhiệt độ cao hơn, để loại bỏ triệt để hemixenluloza. Ở trường hợp thuỷ phân trong môi trường nước, quá trình hoá học thực tế vẫn diễn ra dưới tác dụng của xúc tác hữu cơ. Các axit này tách ra dần từ hemixenluloza do thuỷ phân este. Công đoạn xử lý này được gọi là thuỷ phân sơ bộ, nhiệm vụ chính là tăng hàm lượng α -xenluloza.

7.3. PECTIN VÀ CÁC CHẤT PECTIN

Một trong những hợp chất cao phân tử phi xenluloza có trong thực vật là pectin.

Pectin là dẫn xuất polysaccharit, phân tử của chúng bao gồm các đơn vị mặt xích axit α -D-galacturonic. Các đơn vị này nối với nhau nhờ liên kết glycosid 1-4.

Mỗi đơn vị mặt xích chứa một nhóm carboxyl ở vị trí C₆. Các nhóm axit này tồn tại ở trạng thái tự do hoặc dưới dạng liên kết este (metyl este). Trong pectin tự nhiên thường có khoảng 3/4 số nhóm axit bị methyl hoá.

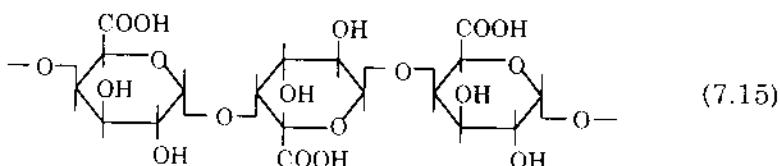
Pectin thương mại được phân thành hai loại với mức độ thế DS khác nhau. Loại pectin mức độ este hoá thấp có DS < 0,5, loại pectin với mức độ thế cao có DS > 0,5. Tuỳ theo mục đích sử dụng, ta có thể lựa chọn loại pectin với mức độ este hoá thích hợp.

Ở pectin tự nhiên, các nhóm hydroxyl ở C₂ và C₃ của mỗi đơn vị mặt xích có thể bị este hoá một phần bởi axit axetic hoặc axit phosphoric.

Một phần nhóm axit không este hoá tham gia tạo liên kết ngang với ion canxi và magie.

Dưới tác dụng của xúc tác axit hoặc xúc tác sinh học pectinaza, pectin bị thuỷ phân thành axit D-galacturonic, trong đó, methyl este cũng bị phân huỷ (xem chương 12).

Pectin dạng polyme, trong đó nhóm carboxyl hoàn toàn tự do, gọi là axit pectinic (sơ đồ 7.15).



Trong tự nhiên, pectin không tồn tại độc lập mà thường đi kèm với polysaccharit khác, khi thuỷ phân tạo ra L-arabinosa và D-galactosa. Pectin cùng với các polysaccharit này gọi là các chất pectin. Tỷ lệ giữa các đơn vị monosaccharit và dẫn xuất thay đổi trong khoảng

rộng. Các chất pectin thuộc nhóm polyuronit vì có nhóm monomer uronic.

Các nhà khoa học cho rằng, trong thực vật, các thành phần trong các chất pectin không chỉ tương tác hóa lý mà còn có liên kết hóa học. Có tác giả cho rằng, các chất pectin có mạch chính là polyme tạo thành từ các đơn vị mặt xích *D*-galacturonic, với các nhánh gồm các đơn vị mặt xích *D*-galactopyranosa và *L*-arabinofuranosa, liên kết 1-2 và 1-3.

Khối lượng phân tử của pectin dao động trong khoảng 3.000 – 280.000, tùy thuộc nguồn gốc thực vật.

Dung dịch pectin có độ nhớt cao và có khả năng gelatin hóa. Khả năng này xuất hiện ở pectin có khối lượng phân tử cao hơn 20.000.

Độ hòa tan của pectin trong nước phụ thuộc vào mức độ este hóa nhóm carboxyl. Mức este hóa càng cao, độ hòa tan càng cao, nhưng khả năng gelatin hóa lại giảm.

Các chất pectin được tách từ thực vật bằng nước nóng, nhưng tốt hơn là dung dịch 0,5% amoni oxalat. Khi đun nóng, các cầu nối Ca^{2+} , Mg^{2+} giữa các mạch pectin chuyển thành dạng muối amoni hòa tan trong nước.

Từ dung dịch nước, pectin được kết tủa bằng rượu dưới dạng bông xốp. Để làm sạch, ta có thể hòa tan rồi kết tủa chúng nhiều lần, sau đó kết tủa lại bằng muối canxi.

Hàm lượng axit galacturonic có thể xác định bằng sắc ký hoặc dựa vào lượng CO_2 thoát ra khi đun nóng với HCl 12%.

Hàm lượng nhóm metoxyl được xác định bằng cách thuỷ phân trong dung dịch NaOH 1% rồi xác định lượng metylic thoát ra nhờ phương pháp vật lý...

Ở các loài thực vật khác nhau, các chất pectin có thể tồn tại ở quả, lá hay ở thân gỗ hoặc vỏ cây.

Trong cây lanh, rơm rạ có khoảng 0,5 ± 2% pectin. Trong gỗ, hàm lượng pectin dao động trong khoảng 0,5 ± 1%, thường ở gỗ lá rộng hàm lượng pectin nhiều hơn ở gỗ lá kim. Chất pectin có nhiều trong tế bào lise, ví dụ, trong lise của thông có 10%, bạch dương 11% so với khối lượng tế bào.

Pectin có nhiều trong tầng phát sinh của gỗ.

Pectin cũng có ở lớp liên kết các tế bào. Trong thời kỳ sinh trưởng, pectin ở lớp này liên tục biến đổi. Có lẽ pectin đảm bảo độ bền và độ dẻo của phần cây non. Sau đó, chất pectin chuyển hóa và hàm lượng của chúng giảm đi.

Chất pectin trương mạn trong nước. Nước được giữ bởi các chất pectin rất khó bay hơi, do đó, thực vật có nhiều pectin có thể chịu được điều kiện khí hậu khắc nghiệt. Có lẽ pectin cũng đóng vai trò trao đổi nước trong thời kỳ sinh trưởng của cây.

Các chất pectin không phải là cấu tử của thành tế bào, vì thế có trường hợp các chất pectin được xếp vào nhóm chất trích ly.

Tuy vậy, về cấu tạo hóa học, các chất pectin rất gần với hemixenluloza, nên trong giáo trình này, pectin được thảo luận cùng với hemixenluloza.

Pectin có nhiều ứng dụng trong công nghiệp và đời sống. Các nhà công nghệ thực phẩm dùng pectin làm chất tạo gel, như dùng trong sản xuất mứt quả. Pectin cũng được dùng trong y dược, hoá mỹ phẩm...

Chương 8

LIGNIN – KHÁI NIỆM CHUNG

Hóa học lignin là bộ phận quan trọng của hoá học gỗ. Một số vấn đề mấu chốt đã được làm sáng tỏ. Tuy nhiên, các nhà nghiên cứu đang sử dụng các phương pháp hiện đại để hiểu sâu hơn về cấu tạo hoá học và cấu trúc của lignin. Nhiều thành tựu mới vẫn tiếp tục được công bố.

Sự phân huỷ lignin dưới tác dụng của xúc tác enzym, cũng là chủ đề hấp dẫn các nhà khoa học và công nghệ. Vấn đề này sẽ được đề cập ở chương 12.

Lignin là một trong những polyme có nguồn gốc sinh học phổ biến nhất trong tự nhiên.

Lignin chiếm khoảng 30% khối lượng gỗ khô ở cây lá kim, khoảng 20% ở cây lá rộng.

Lignin không tồn tại trong thực vật bậc thấp, như rong tảo, nấm.

Lignin cùng với hemixenluloza và xenluloza tạo nên thành tế bào gỗ. Khối vật liệu composit nguồn gốc tự nhiên này làm cho gỗ có độ bền cơ cao và bảo đảm cho cây cứng cáp.

Trong công nghiệp, quá trình biến đổi hoá học thường gặp nhất là delignin hoá. Delignin hoá là phân huỷ và hoà tan lignin từ nguyên liệu gỗ và một số loại thực vật khác để thu sản phẩm xơ sơi.

Lignin thu được dưới dạng sản phẩm phụ của quá trình thuỷ phân gỗ hoặc quá trình nấu xenluloza là nguồn nguyên liệu quan trọng để sản xuất một số hoá chất có đặc trưng phenol.

Trong chương này, chúng ta sẽ thảo luận về sự hình thành lignin trong tự nhiên, cấu tạo hoá học, cấu trúc của lignin và tính chất hoá lý và hoá học chung của lignin.

8.1. CẤU TẠO PHÂN TỬ LIGNIN

Lignin là hợp chất cao phân tử có đặc tính thơm. Bộ khung của đơn vị mắt xích lignin là phenyl propan (sơ đồ 8.1). Thành phần hóa học của lignin thay đổi tùy theo loài thực vật. Lignin của thực vật được chia thành ba loại:

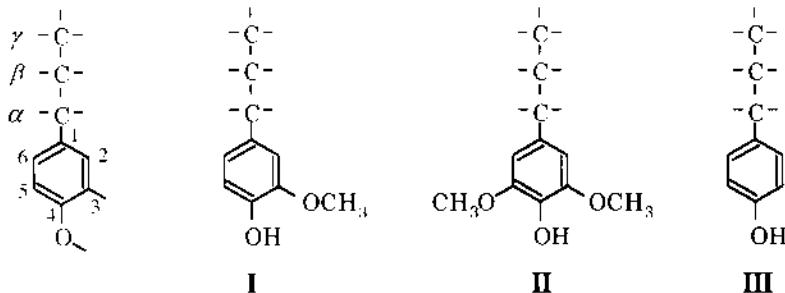
1. Lignin gỗ lá kim.
2. Lignin gỗ lá rộng.
3. Lignin cây thân thảo và cây hàng năm.

Lignin gỗ lá kim gồm các đơn vị mắt xích guaiacylpropan (I) (4-hydroxy-3-methoxy phenylpropan)

Lignin gỗ lá rộng, ngoài guaiacylpropan, còn chứa các đơn vị mắt xích 3,5-dimethoxy-4-hydroxy phenylpropan (II).

Lignin các loài thân thảo, ngoài các đơn vị mắt xích trên, còn có 4-hydroxy phenylpropan (III).

Lignin họ tre và họ cọ có thể xếp vào nhóm III.

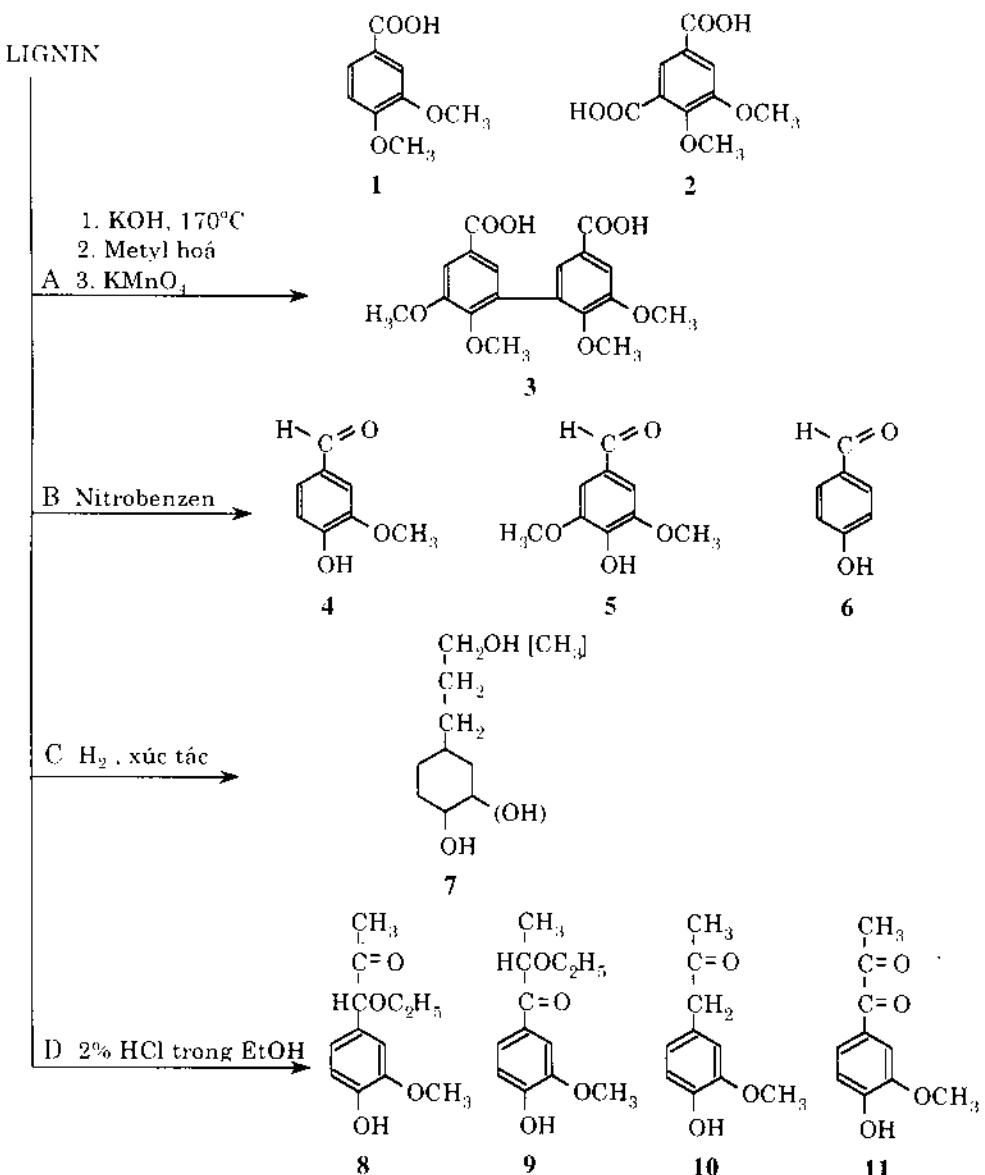


Sơ đồ 8.1. Đơn vị cấu tạo cơ bản của lignin.

Các vị trí của C ở nhánh propan được ký hiệu bằng α , β , γ . Các vị trí C trong nhan thơm được đánh số 1, 2, 3, 4, 5, 6 như ở sơ đồ 8.1.

8.1.1. Nghiên cứu lignin qua phản ứng phân huỷ

Trước đây, để nghiên cứu cấu tạo của lignin, các nhà khoa học đã áp dụng nhiều phương pháp dựa trên hóa học hữu cơ cổ điển, đó là khảo sát các sản phẩm của quá trình chuyển hóa (sơ đồ 8.2).



Sơ đồ 8.2. Các sản phẩm từ lignin:

1. axit veratric (axit 3,4-dimetoxybenzoic); 2. axit isoheimpinic (axit 4,5-dimetoxy isophtalic); 3. axit dehydrodiveratric; 4. vanilin (4-hydroxy-3-metoxybenzaldehyt); 5. syringaldehyt (3,5-dimetoxy-4-hydroxybenzaldehyt); 6. *p*-hydroxybenzaldehyt; 7. dẫn xuất của propylxyclohexan; 8, 9, 10, 11. các hợp chất chứa nhóm xeton.

Khi phân huỷ lignin bằng dung dịch kali hydroxit ở 170°C, tiếp đó methyl hoá rồi oxy hoá bằng permanganat, các tác giả thu được axit veratric (1), với hiệu suất 8%, một lượng nhỏ axit isohemipinic (2) và dehydroveratric (3).

Sự có mặt của axit isohemipinic chứng tỏ trong lignin có liên kết hoá học qua vị trí C₅.

Oxy hoá lignin gỗ lá kim bằng nitrobenzen trong môi trường kiềm, ta thu được vanilin (4) với hiệu suất 25%.

Khi oxy hoá lignin gỗ lá rộng, các nhà nghiên cứu thu được syringaldehyt (5); với nguyên liệu dầu là lignin loài thân thảo, sản phẩm là *p*-hydroxybenzaldehyt (6).

Hydro hoá lignin dưới tác dụng của xúc tác dựa tới các dẫn xuất của propylxyclohexan (7).

Dưới tác dụng của hỗn hợp gồm 2% HCl trong etanol, lignin bị phân huỷ thành các hợp chất chứa nhóm xeton 8, 9, 10, 11 (sơ đồ 8.2).

8.1.2. Nghiên cứu lignin qua quá trình sinh tổng hợp

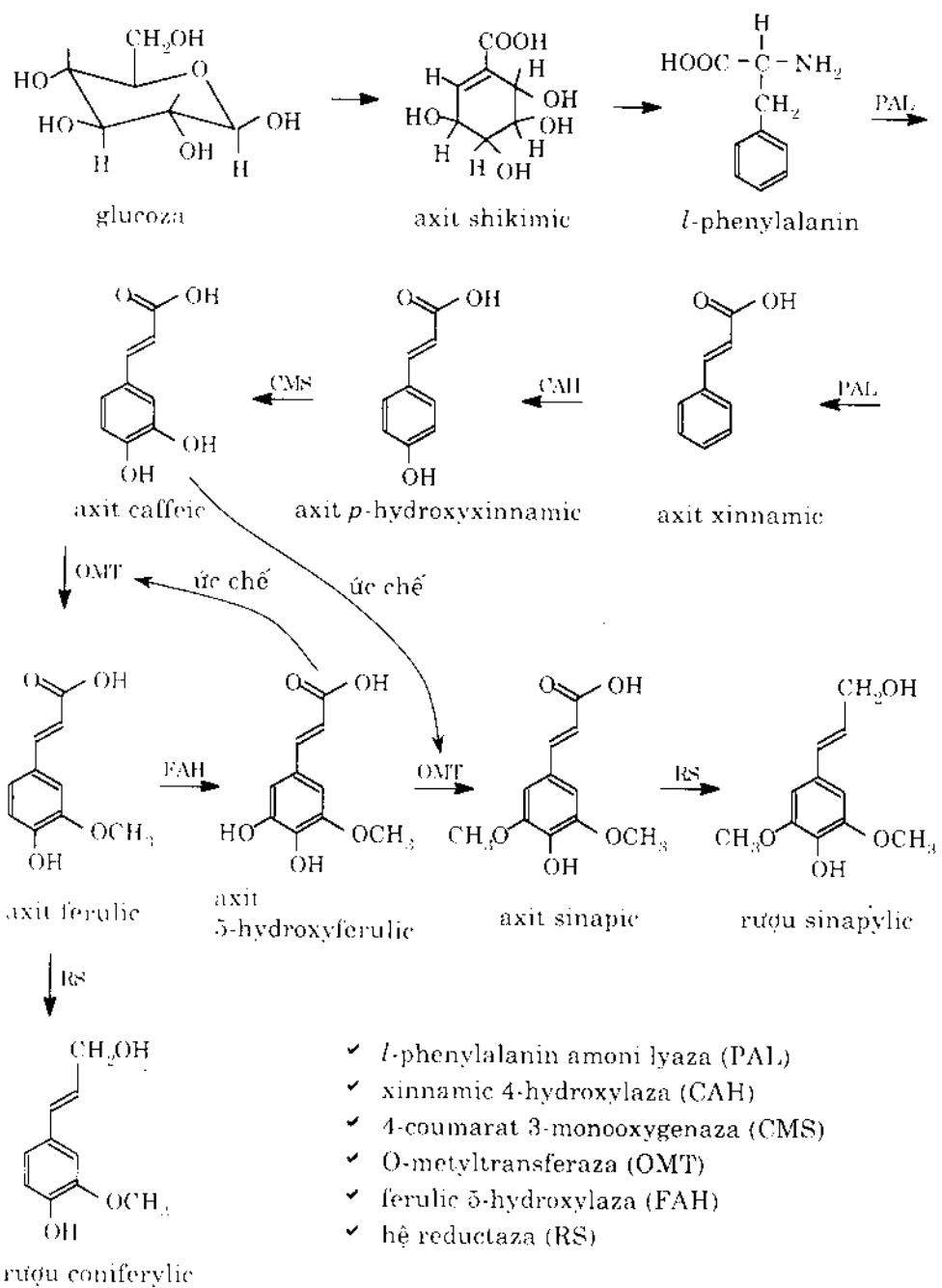
Vào 1930, Erdtman đã nghiên cứu dime hoá - oxy hoá một số hợp chất phenol tự nhiên và cho rằng lignin tạo thành từ cấu tử có mạch cacbon C₆C₃, với liên kết đôi ở C_α và C_β, qua phản ứng dehydro hoá dưới tác dụng của xúc tác enzym. Sau đó, nhiều tác giả khác cũng nghiên cứu chủ đề này.

8.1.2.1. Sinh tổng hợp tiền chất của lignin

Vào 1971, Higuchi công bố kết quả tổng hợp lignin từ *l*-phenylalanin và axit xinnamic. Các axit này hình thành từ cacbohydrat, qua giai đoạn trung gian là axit shikimic.

Trước đó, từ glucoza đánh dấu và đưa vào thực vật, một số tác giả đã thu được axit shikimic và lignin hoạt động phóng xạ.

Quá trình lignin hoá xảy ra với sự chuyển hoá *l*-phenylalanin thành *trans*-xinnamic theo sơ đồ 8.3.



Sơ đồ 8.3. Chuyển hóa *L*-phenylalanin thành tiền chất của lignin.

Phản ứng tách nhóm amin xảy ra dưới tác dụng của xúc tác *l*-phenylalanin amoniac lyaza (PAL), một loại enzym quan trọng trong thực vật, có tác dụng tổng hợp lignin cũng như một số dẫn xuất xinnamic.

Axit xinnamic chuyển hóa thành dạng phenol, như axit *p*-coumaric và caffeic, nhờ enzym hydroxylaza (CAH). Sau đó, axit caffeic bị methyl hóa thành axit ferulic, dưới tác dụng của xúc tác O-methyltransferaza (OMT).

Từ đây, quá trình di theo hai hướng, tuỳ thuộc chức năng hoạt động của hai dạng OMT và tác dụng ức chế của một số chất trong hệ phản ứng đối với OMT, dẫn tới hai loại tiền chất khác nhau của lignin là coniferyllic và sinapyllic, xây dựng nên lignin gỗ lá kim và gỗ lá rộng.

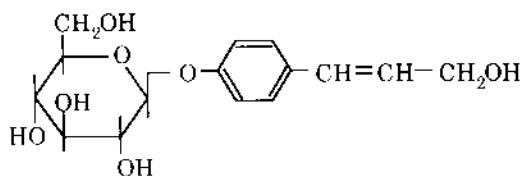
Một loại enzym quan trọng nữa là ferulic 5-hydroxylaza. Enzym này xúc tiến quá trình tạo ra axit 5-hydroxyferulic.

Do enzym này không có mặt trong gỗ lá kim nên đơn vị mắt xích của lignin chỉ chứa một nhóm metoxy.

Đối với quá trình tạo axit sinapic, enzym OMT hai chức cũng bị ức chế một phần, theo cơ chế chuyển hóa ngược 5-hydroxyferulic thành axit ferulic. Do đó, ở gỗ lá rộng tồn tại hai loại đơn vị mắt xích, một loại có một nhóm metoxy, loại khác có hai nhóm.

Bước cuối cùng hoàn thành quá trình tổng hợp tiền chất của lignin là phản ứng khử, dưới tác động của hệ enzym reductaza (RS), chuyển axit sinapic thành rượu sinapyllic và axit ferulic thành coniferylic.

Các tiền chất của lignin dễ bị oxy hoá. Trong thành tế bào thực vật, chúng ở dưới dạng hợp chất glycozit ổn định hơn, ví dụ, coniferin (sơ đồ 8.4) (xem khái niệm glycozit ở chương 2, tập 1).

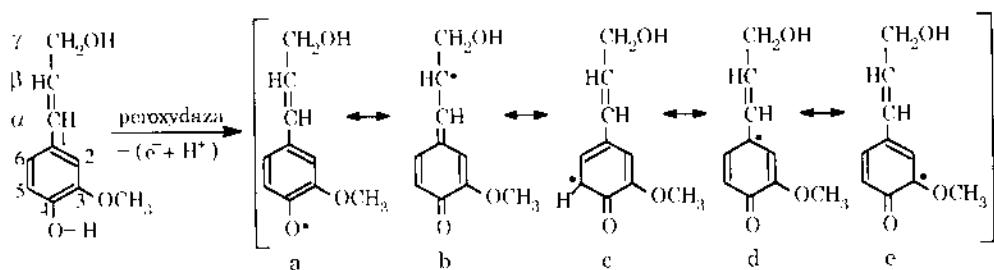


Sơ đồ 8.4. Coniferin – hợp chất glycozit của rượu coniferylic.

8.1.2.2. Quá trình dehydro hoá tiền chất của lignin

Các nghiên cứu của Higuchi, Harkin và Obst chứng tỏ rằng trong thực vật, quá trình dehydro hoá - polyme hoá các monome - tiền chất của lignin - xảy ra dưới tác dụng của enzym peroxidaza, hoặc hệ peroxidaza - H_2O_2 , (xem thêm chương 12).

Các enzym này có khả năng tách proton từ nhóm hydroxyl phenol của tiền chất phenylpropan, tạo ra các gốc tự do cộng hưởng (sơ đồ 8.5).



Sơ đồ 8.5. Sự hình thành gốc tự do ổn định công hưởng từ coniferyl alcol.

Sau khi xuất hiện các gốc tự do phenoxy, quá trình hình thành lignin diễn ra với tốc độ rất lớn. Lúc này phản ứng không chịu sự chi phối của enzym mà xảy ra theo cơ chế trùng hợp và cộng hợp.

Freudenberg đã tạo bước ngoặt lớn trong hóa học lignin. Tác giả đã tiến hành thực nghiệm để chứng minh cho thuyết dehydro hóa - polyme hóa dưới tác động khởi nguồn của enzym.

Laccaza và enzym oxy hóa khác lấy từ nước ép của nấm *Psalliota campestris* xúc tiến quá trình dehydro hóa rượu coniferylic dẫn tới trùng hợp, tạo thành chất tương tự lignin.

Khi sử dụng hệ peroxidaza – H₂O₂, Freudenberg và một số tác giả khác cũng thu được polyme giống lignin.

Với nguyên liệu đầu là rượu sinapyllic, quá trình trùng hợp cũng xảy ra tương tự.

Từ sơ đồ 8.5 ta thấy, các gốc tự do về nguyên tắc đều có thể tham gia phản ứng. Tuy nhiên, hoạt tính và khả năng tạo thành liên kết của các dạng cộng hưởng phụ thuộc vào mật độ điện tử và yếu tố không gian.

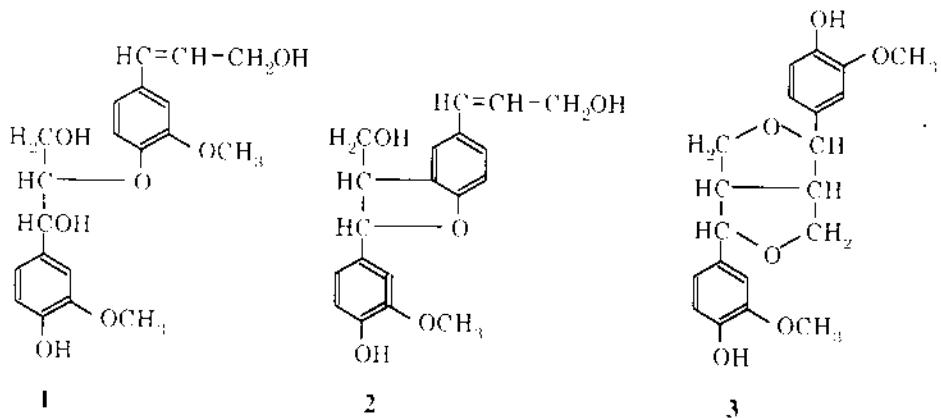
Tính toán về hoá lượng tử đối với chất mô phỏng lignin đã chỉ ra rằng mật độ spin điện tử tự do cao nhất ở các vị trí nhất định trong đơn vị phenylpropan.

Các vị trí có khả năng phản ứng là C₁ và C₅ của phenylpropan, hydro của OH phenol và C_β.

Tuy nhiên, vị trí mang nhóm thế như C₁ và C₃ trong rượu coniferylic và C₁, C₃, C₅ trong rượu sinapyllic ít hoạt động hơn.

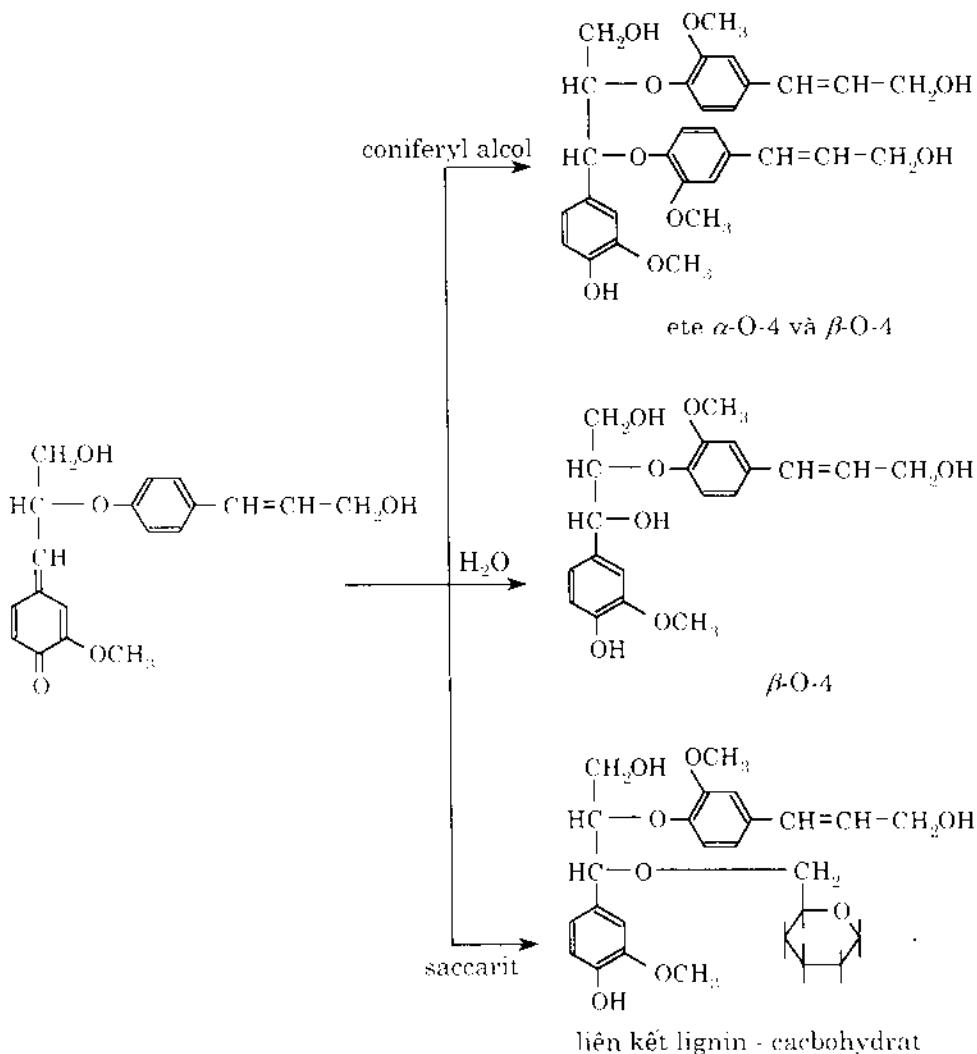
Như vậy, oxy của nhóm phenoxy và vị trí C_β là các trung tâm hoạt động mạnh nhất, dễ dàng liên kết tạo thành etc. Do đó, loại liên kết ete β -O-4 chiếm tỷ lệ cao nhất, 48% ở gỗ lá kim và 60% ở gỗ lá rộng (bảng 8.1).

Tùy theo khả năng phản ứng, các gốc tự do kết hợp với nhau, tạo thành các loại dime khác nhau (sơ đồ 8.6).



Sơ đồ 8.6. Các dạng dime tạo thành từ gốc tự do phenoxy.

Trong số các sản phẩm dime, dạng quinon metit (metylenquinon) có hoạt tính cao, dễ dàng kết hợp với tác nhân nucleophil (sơ đồ 8.7).



Sơ đồ 8.7. Phản ứng kết hợp tác nhân nucleophil với dime dạng quinon metit.

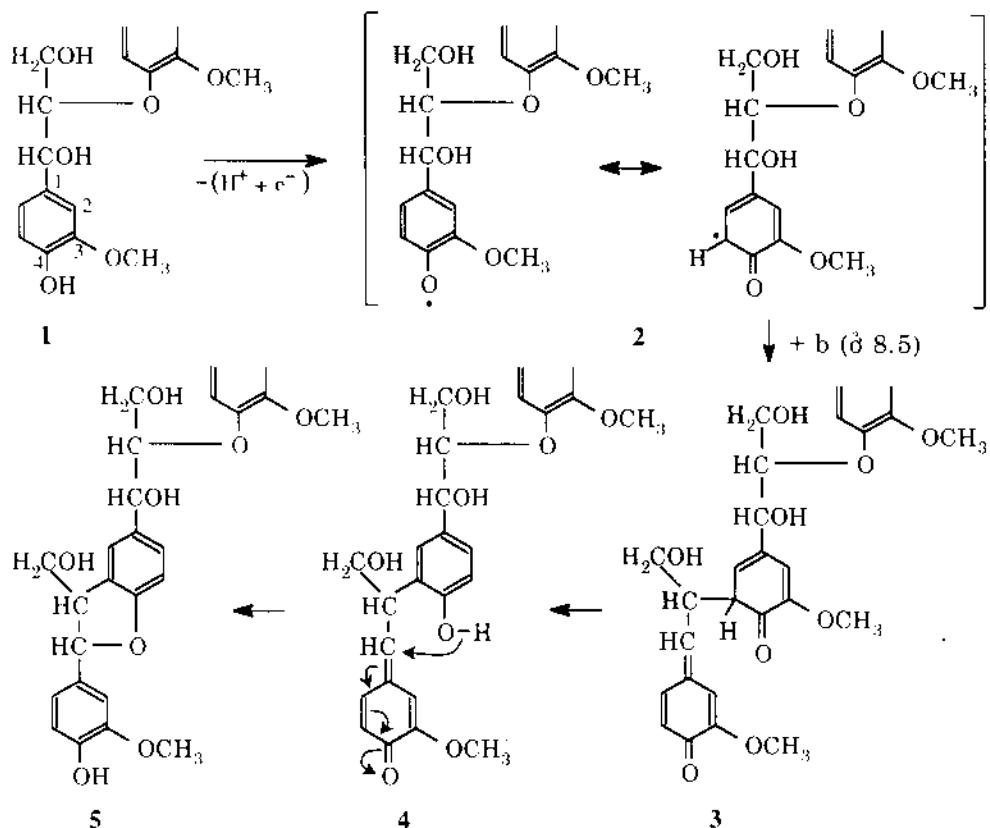
Trong hệ phản ứng cũng diễn ra quá trình chuyển mạnh, khi gốc tự do tách một nguyên tử hydro nào đó khỏi dime (hoặc phân tử có cấu trúc lớn hơn) tạo thành gốc tự do mới.

Gốc mới lại tồn tại dưới nhiều dạng cộng hưởng và tham gia phản ứng với mức độ khác nhau (sơ đồ 8.8).

Các gốc oligome có thể phản ứng với nhau theo kiểu “trùng hợp khối”, tạo thành lignin cao phân tử.

Các monome cũng trực tiếp kết hợp với oligome, làm giảm số lượng nối đôi ở phần mạch propan của đơn vị mэт xích phenylpropan.

Sản phẩm chung của phản ứng sẽ là các phân tử lignin có cấu trúc phức tạp.

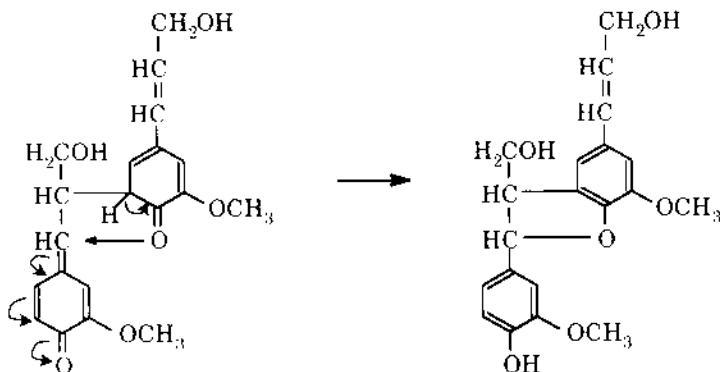


Sơ đồ 8.8. Phản ứng trùng hợp – cộng hợp vào cuối mạch dime (hoặc cấu trúc lớn hơn):

Dạng phenol của dime (1) chuyển thành dạng gốc tự do cộng hưởng (2). Dạng (2) phản ứng với dạng (b) trong sơ đồ (8.5), tạo thành dạng trung gian (3). Dạng (3) tautome hoá thành dạng phenol và quinon metit (4). Tiếp đó dạng (4) chuyển thành dạng vòng phenylcoumaran (5).

8.1.3. Các loại liên kết giữa các đơn vị phenylpropan

Dime đầu tiên được tách ra và nghiên cứu là cấu trúc coumaran, tạo thành nhờ kết hợp hai gốc tự do cộng hưởng dạng b và c trong sơ đồ 8.5. Hiệu ứng điện tử và phản ứng diễn ra theo sơ đồ 8.9.



Sơ đồ 8.9. Sự hình thành cấu trúc phenylcoumaran.

Loại cấu trúc này chiếm khoảng 6% số đơn vị phenylpropan của lignin gỗ vân sam.

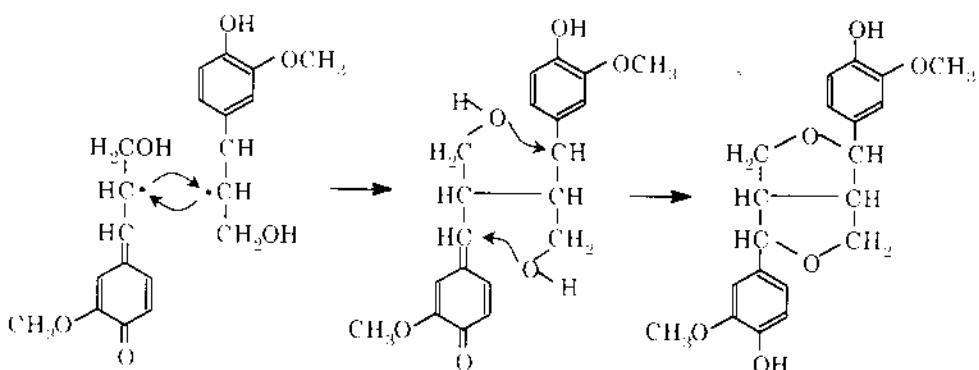
Cấu trúc ete benzyl – alkyl tồn tại với lượng nhỏ, khoảng 2 – 3%. Tuy nhiên, bằng kỹ thuật NMR hiện đại (1995), Ede và Kilpeläinen không tìm thấy cấu trúc này trong lignin bột gỗ.

Liên kết ete β -O-4 giữa các đơn vị măt xích là dạng tổ hợp phổ biến của dime, chiếm tới 45 – 60%, trong khi đó, liên kết ete α , β ít hơn 1%. Tuy nhiên, các phân tích NMR hiện đại đã được tiến hành để xem xét lại số liệu này (Crestini và Argyropoulos 1997).

Một cấu trúc dime khác của lignin chứa hai liên kết ete là pinoresinol, với tỷ lệ ít hơn 5%.

Cấu trúc này hình thành khi hai đơn vị có gốc tự do ở C_β tác dụng với nhau, tạo thành liên kết β - β , sau đó đóng vòng theo sơ đồ 8.10.

Cấu trúc benzylic cũng là dạng thường gặp trong lignin, chiếm hơn 30% số đơn vị phenylpropan. Nhóm hydroxyl ở C_α xuất hiện khi dạng quinon metit tác dụng với nước (sơ đồ 8.7).



Sơ đồ 8.10. Sự hình thành cấu trúc dime pinoresinol trong lignin.

Cấu trúc benzylic tạo thuận lợi cho quá trình phân huỷ liên kết ete arylglycerol- β -aryl (thường gọi tắt là liên kết ete β -aryl) khi nấu xyluloza theo phương pháp xút và sulfat, nhờ tạo thành cấu trúc epoxit hoặc episulfua (xem chương 9).

Cấu trúc 5-5'-biphenyl (liên kết C₅-C₅) và cấu trúc diarylmethan (liên kết C₆-C₅), là các dime chứa liên kết carbon – carbon, bền trong điều kiện nấu xyluloza theo phương pháp sulfit hoặc sulfat.

Dime 5-5'-biphenyl tồn tại trong lignin tự nhiên. Ngược lại, cấu trúc diarylmethan xuất hiện do phản ứng ngưng tụ lignin trong môi trường kiềm (xem chương 9).

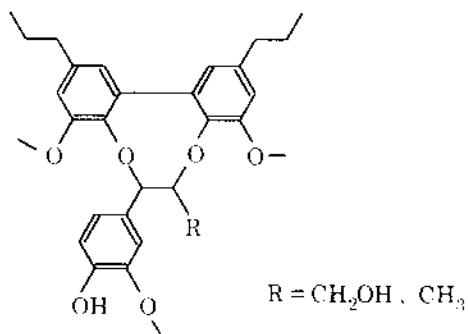
Ở gỗ lá kim, vị trí C₅ không có nhóm metoxy. Do đó, khả năng xuất hiện liên kết dime với sự tham gia của C₅ nhiều hơn so với gỗ lá rộng.

Một loại liên kết khác giữa các đơn vị phenylpropan được nhóm Brunow phát hiện 1995, đó là cấu trúc dibenzodioxoxin (sơ đồ 8.11).

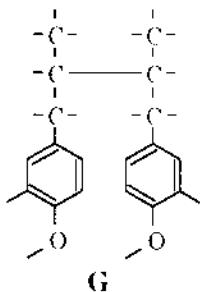
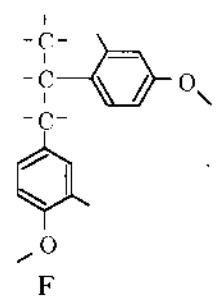
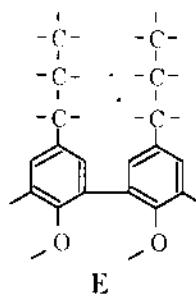
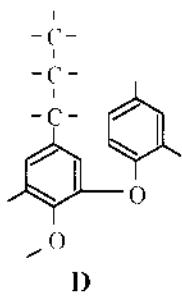
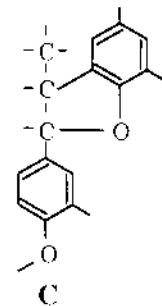
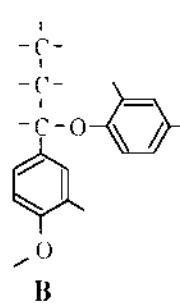
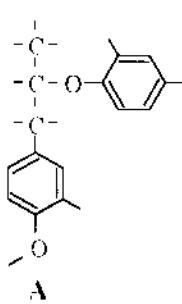
Trong nhóm cấu trúc này có ba kiểu liên kết dime: ete α -O-4, ete β -O-4 và C₅-C₅.

Các kiểu liên kết cơ bản của lignin được thể hiện ở sơ đồ 8.12.

Tỷ lệ các loại liên kết giữa các đơn vị phenylpropan được liệt kê ở bảng 8.1.



Sơ đồ 8.11. Cấu trúc dibenzodioxin trong lignin gỗ lá kim.



Sơ đồ 8.12. Các kiểu liên kết phổ biến
giữa các đơn vị phenylpropan.

Bảng 8.1. Tỷ lệ các loại liên kết dime của lignin
(% so với tổng số đơn vị phenylpropan)

Kiểu liên kết	Gỗ lá kim	Gỗ lá rộng
A. ete β -aryl (β -O-4)	45 ÷ 48	60
B. ete α -aryl (α -O-4)	6 ÷ 8	6 ÷ 8
C. phenylcoumaran (β -5, α -O-4)	9 ÷ 12	6
D. ete diphenyl (5-O-4)	3.5 ÷ 8	6.5
E. biphenyl (5-5')	9.5 ÷ 17	4.5
F. diarylpropan (β -1)	7 ÷ 10	8
G. pinoresinol (β - β)	3	–
H. ete α -alkyl (α -O- γ)	ít	ít
I. dibenzodioxin	chưa xác định	chưa xác định
K. lignin - cacbohydrat	chưa xác định	chưa xác định

Từ bảng 8.1 ta thấy hơn 2/3 số đơn vị phenylpropan nối với nhau qua liên kết ete, chủ yếu là liên kết β -aryl. Phần còn lại là liên kết C-C giữa các đơn vị mắt xích.

8.1.4. Các nhóm chức trong lignin

Các nhóm chức có ảnh hưởng lớn nhất đến tính chất của lignin là nhóm hydroxyl phenol, nhóm hydroxyl rượu benzylic và nhóm cacbonyl.

Hàm lượng của các nhóm chức thay đổi tùy theo loài thực vật và tuỳ thuộc vị trí của lignin ở lớp liên kết (lớp giữa), lớp sơ cấp hay thứ cấp của tế bào thực vật. Hàm lượng nhóm chức của lignin gỗ lá kim và gỗ lá rộng được trình bày ở bảng 8.2.

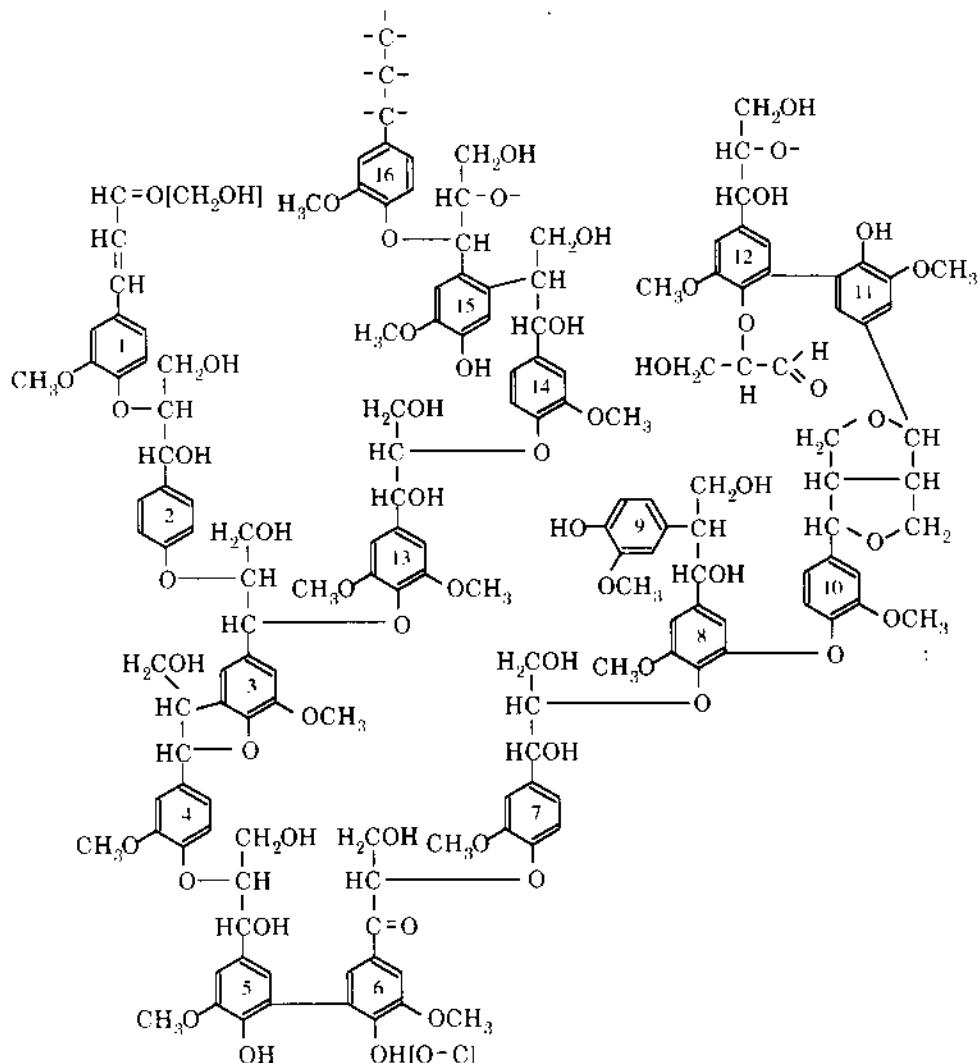
Bảng 8.2. Số lượng các nhóm chức của lignin
(tính theo 100 đơn vị phenylpropan)

Nhóm chức	Gỗ lá kim	Gỗ lá rộng
metoxyl	92 ÷ 96	139 ÷ 158
hydroxyl phenol (tự do)	15 ÷ 30	9 ÷ 13
hydroxyl benzylic	15 ÷ 20	
ete benzylic dạng mở	7 ÷ 9	
cacbonyl	20	

8.1.5. Hình dung về cấu tạo phân tử lignin

Nhiều tác giả đã nghiên cứu và đưa ra sơ đồ về cấu tạo của lignin, như sơ đồ của Freudenberg, Brauns, Erdtman, Adler, Forss, Glasser...

Ở đây xin nêu ra sơ đồ mà Adler, 1977, đã hình dung về cấu tạo của lignin, với các loại liên kết thường gặp nhất (sơ đồ 8.13).



Sơ đồ 8.13. Cấu trúc chủ yếu của lignin gỗ lá kim.

Ở sơ đồ trên, tác giả chỉ đưa ra một số dạng liên kết có mặt với tần suất cao trong lignin, chưa phản ánh hết cấu tạo thực sự của phân tử lignin. Rõ ràng là ở sơ đồ chỉ có lignin với cấu tạo mạch nhánh, chưa có liên kết thể hiện rõ nét cấu tạo không gian ba chiều của lignin.

8.2. TƯƠNG TÁC HOÁ LÝ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC GIỮA LIGNIN VÀ CACBOHYDRAT

Trong gỗ, các cấu tử chính của thành tế bào không nằm riêng rẽ mà tồn tại dưới dạng một tổ hợp chất phức tạp, trong đó lignin, hemixenluloza và xenluloza xâm nhập vào nhau, dường như tạo thành một dung dịch rắn. Trong dung dịch rắn đó có thể tồn tại liên kết hóa học và liên kết hydro giữa các hợp phần.

Lignin tham gia liên kết hydro với xenluloza và hemixenluloza với năng lượng liên kết khá lớn.

Lực liên kết hydro trong polysaccharit có độ lớn khoảng $21 \div 25$ kJ/mol, ở lignin, năng lượng liên kết hydro khoảng $8,5 \div 21$ kJ/mol.

Do có nhiều nhóm chức trong một phân tử và do lignin tiếp cận tốt với polysaccharit, lực tương tác giữa lignin với các cấu tử khác của thành tế bào trở nên rất lớn. Giá trị năng lượng tương tác hydro tính theo mol lignin có thể lớn gấp nhiều lần so với các giá trị đã nêu ở trên.

Bên cạnh liên kết hydro, giữa các hợp chất cao phân tử của thành tế bào còn có tương tác van der Waals. Loại tương tác vật lý này cũng góp phần cản trở quá trình hòa tan lignin dưới tác dụng của dung môi hoặc khi nấu xenluloza.

Như đã nói ở trên, lignin không tan trong các dung môi thông thường ở điều kiện thường. Để phân chia các đại phân tử lignin thành các phân tử nhỏ hơn, hòa tan được vào dung dịch, cần phải dùng các hóa chất có tác dụng mạnh. Ngay cả trong các trường hợp đó, ta cũng không thể tách hoàn toàn lignin khỏi nguyên liệu thực vật.

Từ thực tế đó, các nhà khoa học cho rằng giữa lignin và polysaccharit của thực vật tồn tại liên kết hóa học.

Nhiều công trình nghiên cứu đã được tiến hành từ những năm 1950 đến nay, nhằm xác định các kiểu liên kết trên.

Một số tác giả cho rằng giữa lignin và hemixenluloza có liên kết ete và liên kết este.

Liên kết ete giữa lignin và cacbohydrat có thể xuất hiện tại nhiều vị trí của phenylpropan và của đơn vị saccarit.

Tuy nhiên, nhiều tác giả, qua thực nghiệm và suy luận lý thuyết, cho rằng liên kết giữa lignin với cacbohydrat chủ yếu tạo ra khi C_α của dạng quinon metit của lignin tác dụng với nhóm hydroxyl của cacbohydrat, đặc biệt là nhóm rượu bậc một.

Trong môi trường kiềm, liên kết ete này bền hơn so với môi trường axit.

Giữa cacbohydrat hoặc polyuronit và lignin cũng tồn tại liên kết este. Liên kết này có thể được tạo ra khi nhóm carboxyl của hemixenluloza hoặc của axit uronic trong polyuronit tác dụng với dạng quinon metit xuất hiện trong quá trình hình thành lignin.

Một số tác giả cho rằng, liên kết este ở gỗ lá rộng có nhiều khả năng xuất hiện vì gỗ lá rộng chứa nhiều tổ hợp xylan có đơn vị mắt xích axit uronic. Các nhóm axit này phản ứng với dạng quinon metit, tạo thành liên kết este.

Khả năng tồn tại liên kết este giữa lignin và cacbohydrat trong gỗ lá rộng xuất phát từ thực tế là có tới 90% xylan bị tách ra khi nguyên liệu gỗ lá rộng được gia công bằng dung dịch kiềm ở điều kiện êm đềm. Chỉ có loại liên kết este mới dễ dàng bị phân huỷ trong điều kiện như vậy.

Một số kiểu liên kết khác cũng có thể có giữa lignin và cacbohydrat, như liên kết C-C, xuất hiện khi gốc tự do ở nguyên tử C của lignin tác dụng với gốc tự do ở nguyên tử C của cacbohydrat.

Đặc biệt, theo một số tác giả, liên kết glycozit giữa lignin và cacbohydrat là loại liên kết khá phổ biến trong thực vật.

Nói chung, liên kết giữa lignin và cacbohydrat là vấn đề còn được tranh luận.

Hiện nay, nhiều tác giả cho rằng, chỉ có hemixenluloza liên kết hoá học với lignin.

Tại sao xenluloza không liên kết hoá học với lignin, mặc dù một phần xenluloza tồn tại ở vùng vô định hình cùng với hemixenluloza, dễ tiếp cận với lignin?

Nhiều phương pháp vật lý hiện đại đã và đang được áp dụng vào lĩnh vực nghiên cứu này, trong tương lai gần, vấn đề này sẽ được sáng tỏ hơn.

8.3. VẤN ĐỀ TRẬT TỰ SẮP XẾP – TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ DUNG DỊCH LIGNIN

8.3.1. Trật tự sắp xếp các phân tử lignin

Trong một thời gian dài, chúng ta vẫn quan niệm lignin là hợp chất cao phân tử có cấu tạo không gian ba chiều, ở trạng thái vô định hình, được tạo ra qua quá trình polyme hoá cơ chế gốc.

Tuy nhiên, những thực nghiệm gần đây đã cung cấp những thông tin mới về “hình thái cấu trúc” của lignin, khác với những hiểu biết truyền thống của các nhà hoá học.

Khi tổng hợp lignin một cách riêng rẽ từ các tiền chất, ta thường thu được hợp chất giống như lignin, ở dạng vô định hình.

Song khi tổng hợp lignin với sự có mặt của cacbohydrat mô phỏng điều kiện phản ứng ở thành tế bào, ta thu được lignin giống như trong tự nhiên.

Các quan sát này kết hợp với các nghiên cứu về sự bố trí của lignin trong tế bào gỗ cho thấy sự sắp xếp các chất trong thành tế bào có ảnh hưởng tới quá trình sinh tổng hợp lignin và “hình thái cấu trúc” của lignin trong thành tế bào.

Dạng cấu trúc ưu tiên của lignin trong quá trình sinh tổng hợp xuất phát từ tương tác mạnh giữa các phân tử tiền chất của lignin với chất nền polysaccharit có trật tự cao.

Các bằng chứng về kiểu tương tác này cũng có thể rút ra khi nghiên cứu quá trình hấp phụ một số oligolignol lên xenluloza cũng như kết quả do độ dẫn quang của gỗ.

Xét về thành phần hoá học, các nhóm hydroxyl và các nguyên tử oxy dễ tạo liên kết hydro với cacbohydrat, nên các tiền chất hoặc oligome của lignin có thể được sắp xếp định hướng theo trật tự nào đó trên nền polysaccharit.

Khi tham gia phản ứng trùng hợp hoặc cộng hợp, sự sắp xếp trật tự này sẽ dẫn tới lignin cao phân tử có cấu trúc ưu tiên ở mức độ nào đó.

Sự định hướng của các phân tử trên nền xúc tác hoặc trên nền chất mang là hiện tượng thường thấy trong hoá học hữu cơ - cao phân tử.

Ngay cả trong quá trình đồng trùng hợp ghép lên xenluloza, mức độ kết tinh của xenluloza nguyên liệu cũng ảnh hưởng tới cấu trúc định hướng của mạch ghép.

Do đó, quan điểm trên đây về sự hình thành lignin có cấu tạo định hướng cũng không phải là điều gì quá xa lạ.

Qua tính toán nhằm đưa ra mô hình cấu tạo lignin, Jurasek (1995) đã chỉ ra rằng sự trái rộng trong không gian của thành tế bào có thể làm cho lignin có cấu trúc điều hoà không gian ở mức độ nào đó.

Gravitis và Erins (1981) đã nghiên cứu lignin với các mô hình có cấu hình khác nhau và đưa tới kết luận: Trong một số điều kiện, một phần lignin có thể có cấu trúc gần như trật tự.

Hơn nữa, Atalla nhận thấy vòng thơm của lignin nằm theo hướng tiếp tuyến với lớp thứ cấp của tế bào. Trên cơ sở đó, vào năm 1995, tác giả đưa ra mô hình mới về sự tổ hợp của lignin.

Theo mô hình này, các dạng cấu trúc khác nhau của hemixenluloza có thể dẫn tới sự thay đổi tương ứng về cấu trúc của lignin.

Trong khi xenluloza làm thành bộ khung sườn cho tế bào, hemixenluloza tự tạo ra mạch nhánh để liên kết với các tiền chất xác

định của lignin.

Tác giả cho rằng các nhánh monosaccharit của hemixenluloza dùng để định vị monolignol, trong khi đó, mạch nhánh disaccharit và trisaccharit sinh ra để liên kết một cách chọn lọc với di- và trilignol.

Như vậy, các tiền chất lignin có thể chịu sự chi phối của một cơ chế điều hoà nào đó, liên quan tới yếu tố không gian và các đặc trưng liên kết với cacbohydrat.

Tính hấp dẫn của mô hình là ở chỗ để cập tới sự kiểm soát theo trình tự và liên tục, xảy ra ở nhiều cấp độ, trong các giai đoạn khác nhau và tại các vị trí khác nhau trong suốt quá trình sinh tổng hợp.

Mô hình này khác với mô hình truyền thống, nhấn mạnh tính riêng biệt của các quá trình liên quan tới các enzym khác nhau.

Một bằng chứng khác chứng tỏ lignin sắp xếp định hướng với mức độ nào đó so với thành tế bào, đó là khả năng truyền dẫn điện tích, nhận biết bằng cách đo độ dẫn quang của gỗ.

Như đã biết, khả năng truyền dẫn của vật liệu phụ thuộc nhiều vào sự định hướng của các dạng cấu trúc có khả năng truyền dẫn.

Lignin cũng mang điện tích ion. Tính chất này có thể là bằng chứng về sự tồn tại một trật tự nào đó của các nhóm chức trong phân tử lignin, giúp cho vật liệu này trở thành môi trường truyền dẫn tín hiệu điện.

Lời giải thích hợp lý cho khả năng dẫn quang của gỗ có thể đưa ra như sau: Mức độ điều hoà bề mặt của bộ khung sườn polysaccharit có thể làm cho lignin gắn kết thành khối với trật tự không gian nào đó, đủ tạo thuận lợi cho sự tương tác hoặc kết nối giữa các orbital phân tử ở mức thấp chưa bị chiếm, hình thành con đường truyền dẫn.

Vào 1994, có một báo cáo khoa học đề cập tới trật tự sắp xếp trong lignin. Bằng cách sử dụng hiển vi điện tử quét đường hầm STM, Radotic và các đồng tác giả đã ghi được hình ảnh của các đơn vị cấu tạo hoặc modul của lignin nằm trong các tổ hợp lớn hơn.

Cũng trong thời gian đó, Faulon và Hatcher đã trình bày các phép

tính toán cho giả thuyết của họ về polyme nguồn gốc sinh học có cấu trúc xoắn, đặc trưng cho nhiều hợp chất cao phân tử tự nhiên.

Lignin cũng là cao phân tử tự nhiên. Như vậy, lignin cũng có thể tồn tại dưới dạng cấu trúc ưu tiên nào đó chăng?

Xem xét các bằng chứng đã nêu ở trên, rõ ràng là ta cần đưa ra một mô hình khác, phù hợp hơn so với mô hình truyền thống về lignin.

Cần phải phân biệt lignin ở lớp liên kết giữa các tế bào với lignin ở lớp thứ cấp của thành tế bào, nơi có nhiều xenluloza cấu trúc tinh thể.

Mô hình hiện tại cho rằng lignin là đồng nhất, vô định hình, có cấu tạo không gian ba chiều, có lẽ là quá đơn giản, không phù hợp với kết quả của nhiều công trình nghiên cứu gần đây về lignin.

8.3.2. Dung dịch lignin và tính chất vật lý của lignin

Lignin tự nhiên là hợp chất cao phân tử có cấu tạo không gian ba chiều, do đó, không hòa tan trong dung môi ở điều kiện thường.

Các nghiên cứu về lignin thường được tiến hành với chất mủ phỏng, hoặc dựa trên các sản phẩm phân huỷ bằng phương pháp cơ lý, hoá học.

Vào 1956, Bjorkman phát hiện rằng, khi gỗ được nghiên kỹ, khoảng 50% lignin có thể hòa tan vào dung dịch nước dioxan.

Hiện tượng hòa tan xảy ra, vì trong quá trình nghiên, một phần liên kết đồng hoá trị bị đứt, phần lignin có khối lượng phân tử thấp trở thành chất có thể trích ly được.

Tính chất đặc trưng của lignin thể hiện rất rõ qua nghiên cứu dung dịch.

Nhiều tác giả đã xác định độ nhớt đặc trưng $[\eta]$, thông số phân nhánh và mức độ đa phân tán. Các công trình này đã cung cấp nhiều thông tin hữu ích về cấu tạo và cấu trúc của lignin tự nhiên.

Tuy nhiên, đây cũng chỉ là những nhận xét tương đối, vì dưới tác dụng cơ lý, một số liên kết bị đứt và cũng có thể xảy ra hiện tượng kết hợp lại, khác với liên kết vốn có ban đầu.

Độ nhớt đặc trưng của lignin thấp, chỉ bằng 1/40 so với độ nhớt của xylanloza (tham khảo các bảng về η và các hệ số khác ở chương 3, T.1).

Trên cơ sở độ nhớt đặc trưng thấp của các mẫu lignin dioxan, lignosulfonat và lignin kiểm trong nhiều dung môi khác nhau, Goring (1971) cho rằng trong dung dịch, các phân tử lignin tồn tại dưới dạng các hạt gel hình cầu, kết cấu chặt. Tác giả đã xác định giá trị số mũ a trong phương trình Mark - Houwink dao động trong khoảng 0 - 0.5. Nhiều công trình của các tác giả khác đã xác nhận điều này.

Nói chung, trong dung dịch, mạch phân tử lignin cuộn lại chặt hơn so với polyme thơm loại mạch thẳng như polystyren.

Thông số phân nhánh hoặc thông số thu nhỏ giảm khi khối lượng phân tử tăng, đúng như dự kiến đối với các phân tử có hình dạng như vậy.

Alekseev (1971) cũng đã tính giá trị số mũ a của phương trình Mark - Houwink đối với dung dịch lignin từ các số liệu độ nhớt, sa lảng và khuếch tán.

Các tính toán này cung cấp thêm quan niệm của Goring (1971) và Pla (1984) về dạng hình cầu cứng nhắc của phân tử lignin trong dung dịch.

Số mũ a của lignin thấp cũng không phải là điều bất thường.

Tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ gel, phân polyeste trích ly được từ polyeste cầu tạo mạng, theo Argyropoulos và Bolker (1986), a chỉ bằng 0,15.

Một tính chất quan trọng khác của dung dịch lignin là sự liên hợp giữa các phân tử trong dung dịch.

Một số nhà nghiên cứu cho rằng, lignin tự nhiên vốn có khối lượng phân tử không lớn. Nhưng khi hòa tan vào dung dịch, các phân tử có xu hướng liên hợp lại với nhau, tạo thành các tổ hợp phức có khối lượng phân tử lớn hơn.

Sarkanen cho rằng đây là quá trình thuận nghịch và phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

Các phân đoạn lignin sulfat có khối lượng phân tử thấp có thể tạo ra các tổ hợp phức trong một số dung môi.

Tương tác liên hợp giữa các phân tử lignin cũng xảy ra trong quá trình sắc ký qua gel (GPC) với một số pha linh động khác nhau. (Xem phương pháp GPC ở mục 3.3.2.3, T1).

Connors và đồng tác giả (1980) phát hiện ra rằng, trong dung môi không nước dùng cho GPC, sự liên hợp tạo phức đã làm tăng khối lượng phân tử biểu kiến của lignin gấp ba lần so với giá trị vốn có.

Hiện tượng này có thể loại trừ khi thêm LiCl vào DMF dùng làm pha linh động.

Sự liên hợp do tạo liên kết hydro giữa các phân tử lignin tách bằng dioxan cũng được ghi nhận bởi Hatakeyama (1983).

Như vậy, lignin là chất dễ tham gia vào quá trình liên hợp, do đó, để có giá trị chính xác hơn về khối lượng phân tử, ta cần tìm được dung môi thích hợp.

Liên hợp phân tử là hiện tượng hoá lý thường xảy ra đối với hệ chất thơm, kể cả chất thơm phân tử thấp. Chủ đề này cũng là một phần của nội dung luận án mà chúng tôi đã công bố 1979 – 1980, trong đó có hệ chất thơm/DMF.

Khối lượng phân tử và độ đa phân tán của lignin cũng là thông số quan trọng cần xác định khi nghiên cứu lignin.

Các thông tin về khối lượng phân tử và độ đa phân tán của lignin thường khác nhau, phụ thuộc vào nguồn gốc mẫu lignin cũng như phương pháp thực nghiệm.

Với gỗ lá kim, khối lượng phân tử trung bình khoảng 20.000. Khối lượng phân tử trung bình của lignin gỗ lá rộng thường thấp hơn.

Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng lignin và các dẫn xuất có độ đa phân tán khá cao (Lin SY 1990).

Nhìn chung, độ đa phân tán của lignin cao hơn so với xylan. Như đã biết từ chương 3, T1, tỷ lệ M_w/M_n là số đo độ đa phân tán. Đại

lượng này ở xenluloza dao động trong khoảng 1,5 ÷ 2,0. Trong khi đó, ở lignin, theo những công bố gần đây, tỷ lệ M_w/M_n có thể dao động trong khoảng 3 ÷ 11 hoặc cao hơn (Glasser 1996).

8.4. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN BỊ MẪU LIGNIN

Lignin bột gỗ mài và lignin thu được sau khi enzym phân huỷ polysaccharit là các mẫu gần với tự nhiên.

Song, các mẫu lignin này ít nhiều đều trải qua quá trình chuyển hoá. Ví dụ, khi nghiên, một số liên kết trong lignin bị đứt, hình thành các gốc tự do. Các gốc tự do có thể tác dụng với nhau, tạo ra các liên kết mới, khác với ban đầu.

Lignin thu được nhờ phản ứng xúc tác enzym cũng chứa tạp chất protein tạo ra trong quá trình sinh học.

Mặc dù vậy, các mẫu lignin thu được theo các phương pháp trên rất cần thiết cho công tác nghiên cứu.

Khối lượng phân tử các mẫu lignin này biến đổi trong khoảng 15.000 ÷ 20.000.

Liên kết chủ yếu giữa các đơn vị phenylpropan như đã biết là ete alkyl – aryl.

Phương pháp khác để tách lignin từ gỗ là xử lý bằng dung môi hữu cơ, như dioxan, etanol, có thể có mặt xúc tác axit vô cơ (H_2SO_4) hoặc axit Lewis ở nhiệt độ cao.

Dưới tác dụng của xúc tác và chất hữu cơ, liên kết ete trong lignin và liên kết giữa lignin với cacbohydrat bị phân huỷ, lignin dễ hoà tan vào dung dịch.

Phản lignin hoà tan này có khối lượng phân tử thấp và ít tạp chất cacbohydrat.

Mẫu lignin cũng có thể thu được khi phân huỷ cacbohydrat hoặc hoà tan chúng trong dung dịch phèn, như phèn đồng amoniac (lignin cuoxam) (tham khảo thêm chương 3, T1). Mẫu lignin thu được theo phương pháp này vẫn giữ được đặc tính về hình thái cấu trúc như ở trong gỗ.

Loại lignin này không hòa tan trong dung môi hữu cơ và là mô hình thích hợp để nghiên cứu quá trình phân huỷ lignin.

8.5. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH LIGNIN

8.5.1. Phương pháp phân huỷ mẫu

Theo phương pháp này, lignin tiếp xúc với hoá chất và bị phân huỷ do các phản ứng hoá học. Sau đó, sản phẩm được phân tích định lượng bằng sắc ký. Qua đó, ta biết thông tin về liên kết hoá học của lignin.

Phương pháp này cần nhiều thời gian, trải qua nhiều bước nên thông tin dễ sai lạc.

Mặc dù có nhiều hạn chế, phương pháp phân huỷ mẫu đã giúp các nhà khoa học hiểu được cấu trúc và khả năng phản ứng của lignin trong thời kỳ chưa xuất hiện các phương pháp vật lý hiện đại.

Nitrobenzen oxy hoá lignin khá chọn lọc trong môi trường kiềm.

Lignin cũng tác dụng với dung dịch permanganat, tác nhân oxy hoá quen thuộc.

Phản ứng oxy hoá lignin bằng nitrobenzen đầu tiên được Freudenberg và cộng tác viên nghiên cứu vào 1939. Sau đó, Leopold hoàn thiện thêm vào 1952.

Từ lâu, phản ứng oxy hoá bằng nitrobenzen được sử dụng để phân loại gỗ hoặc mô thực vật và phân loại lignin theo nguồn gốc thực vật.

Theo phương pháp này, lignin hoặc xơ thực vật phản ứng với nitrobenzen trong dung dịch NaOH 2N, ở $170 \div 180^{\circ}\text{C}$, trong $3 \div 4$ h. Sản phẩm chủ yếu là aldehyt, xuất phát từ nhóm cấu trúc guaiacyl, syringyl và *p*-hydroxyphenyl trong lignin.

Oxy hoá lượng lignin còn sót lại trong xơ xenluloza kỹ thuật bằng dung dịch permanganat tiêu chuẩn là cơ sở của phép xác định trị số kappa. Phương pháp này được áp dụng rộng rãi trong công nghiệp xenluloza – giấy để xác định nhanh hàm lượng lignin trong bột giấy.

Phương pháp này dựa trên khả năng oxy hoá chọn lọc lignin, ngay cả khi có mặt cacbohydrat.

Theo quy ước, hàm lượng lignin được tính toán dựa trên số mililit KMnO₄, 0,1N tiêu hao cho 1 gam bột khô tuyệt đối (khô kiệt).

Tuy nhiên, độ lớn của mẫu và lượng permanganat ảnh hưởng đến kết quả phân tích nên Tasman và Berzin (1958) đề xuất sử dụng trị số kappa. Độ lớn của mẫu được điều chỉnh sao cho khoảng một nửa lượng permanganat tiêu hao do phản ứng.

Phương pháp này có ý nghĩa rất lớn trong công nghệ xylanloza giấy.

Song, vào 1994, Gellerstedt và đồng tác giả nhận thấy axit hexenuroic (tạo ra trong quá trình nấu xylanloza) cũng tác dụng với permanganat, dẫn tới sai số lớn về trị số kappa, nhất là đối với xơ sợi từ gỗ lá rộng.

Mặc dù phải tiến hành qua nhiều bước và thực tế phản ứng chỉ giới hạn ở các đơn vị phenylpropan mang nhóm hydroxyl phenol tự do, phương pháp oxy hoá bằng permanganat vẫn có ý nghĩa rất lớn đối với hoá học lignin.

Một số tác giả đã đề xuất sử dụng phương pháp bốn bước chuẩn hoá.

Bước đầu tiên là phân huỷ sơ bộ mẫu bằng CuO trong môi trường kiểm, tiếp đó là methyl hoá và cuối cùng là hai giai đoạn oxy hoá bằng permanganat và hydro peroxit. Theo phương pháp này, cấu trúc của lignin trong bột xylanloza sulfit và sulfat đã được làm sáng tỏ.

Lignin cũng có thể tách khỏi gỗ nhờ hỗn hợp axit và dung môi hữu cơ. Hỗn hợp dioxan – nước (tỷ lệ 9 : 1) chứa HCl 0,2N có thể phân huỷ liên kết ete α -hoặc β -aryl trong lignin. Tuy nhiên, khả năng tách lignin không cao, vì có hiện tượng ngưng tụ lignin trong môi trường axit.

Ngoài ra, nhiều phương pháp khác cũng được đề xuất để phát hiện các loại liên kết hoá học trong lignin.

Trong phòng thí nghiệm, lignin được định lượng theo phương pháp H₂SO₄, 72%. Dưới tác dụng của dung dịch axit có nồng độ trên, các

polysaccharit bị phân huỷ và hòa tan vào dung dịch, phần chất rắn còn lại được coi là lignin.

8.5.2. Phương pháp không phá hủy mẫu

Phần lớn các phương pháp phân tích không phá huỷ mẫu dựa trên các thiết bị hiện đại.

Trạng thái chuyển tiếp $\pi-\pi^*$ đặc trưng của nhân thơm trong lignin làm cho hợp chất này hấp thụ mạnh tia UV.

Lignin hấp thụ mạnh hơn cacbohydrat ở khoảng cực đại 280 nm.

Dựa trên phổ hấp thụ UV của chất mêtaphen có nhóm guaiacyl và syringyl, ta có thể áp dụng phương pháp này để nghiên cứu sự phân bố lignin trên thành tế bào gỗ cũng như sự phân huỷ lignin trong quá trình nấu bột xanthuloza.

Phương pháp phổ UV cũng được áp dụng để xác định hàm lượng nhóm hydroxyl phenol tự do. Phương pháp này dựa trên thực tế là nhóm hydroxyl phenol trong lignin ion hoá hấp thụ ở 300 nm hoàn toàn theo định luật Lambert – Beer.

Theo phương pháp UV, một số tác giả đã xác định hàm lượng nhóm hydroxyl phenol tự do ở lớp thứ cấp của tế bào lớn gấp 1,5 lần so với hàm lượng nhóm này ở lớp liên kết giữa các tế bào.

Pô-UV đặc trưng của lignin cũng được sử dụng để phân tích định tính, định lượng lignin tự nhiên và nghiên cứu quá trình delignin hoá khi nấu xanthuloza.

Tuy có nhiều ưu điểm nhưng phương pháp này cũng dễ phạm sai số khi có mặt các tạp chất hấp thụ UV mạnh.

Trong mấy thập kỷ gần đây, phương pháp NMR được áp dụng khá rộng rãi để nghiên cứu cấu trúc lignin.

$^1\text{H-NMR}$ được sử dụng cho lignin axetyl hoá, vì tín hiệu dễ phân giải hơn so với lignin thông thường.

Song, có một số hạn chế đối với lignin khi dùng phương pháp $^1\text{H-NMR}$. Do đó, phương pháp này chỉ thích hợp cho phân tích định tính

sự phân bố proton trong lignin, trong khi đó không xử lý được các nhóm chứa carbon và nhóm chức có proton linh động, như OH, COOH, SH.

Vào 1994 một số tác giả đã hoàn thiện phương pháp xử lý và xác định được nhóm hydroxyl phenol trong lignin.

Phương pháp ^{13}C -NMR đầu tiên được Ludemann và Nimz sử dụng thành công. Hiện nay phương pháp này đã trở thành công cụ không thể thiếu khi nghiên cứu cấu tạo phân tử lignin.

So với cộng hưởng từ proton, phổ ^{13}C -NMR phân giải tốt hơn nhiều, trong khoảng chuyển dịch rộng hơn (200 ppm so với 12 ppm).

Tuy vậy, các phương pháp cộng hưởng từ trên đây vẫn còn một số hạn chế. Do đó, các nhà nghiên cứu đã sử dụng thêm các dạng cộng hưởng từ khác để đạt kết quả tốt hơn trong nghiên cứu lignin.

8.6. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA LIGNIN

Lignin là hợp chất cao phân tử có đặc tính thơm. Lignin có cấu tạo phân tử rất phức tạp, với nhiều kiểu liên kết dime. Hơn nữa, các đơn vị mắt xích phenylpropan lại có nhiều loại nhóm chức cũng như nhiều đặc trưng về cấu tạo.

Do đó, lignin có thể tham gia hàng loạt phản ứng hóa học, như phản ứng thế, phản ứng cộng, phản ứng oxy hóa, phản ứng trùng ngưng, trùng hợp...

Quá trình hóa học diễn ra khi nấu xylan sulfate và sulfite được trình bày ở chương 9. Các phản ứng diễn ra khi tẩy trắng xylan sulfate được thảo luận ở chương 11.

Lignin bị phân huỷ dưới tác dụng của các tác nhân hóa học và sinh học. Sự chuyển hóa của lignin dưới tác dụng của nấm, vi khuẩn và các enzym sẽ được trình bày ở chương 12.

Chương 9

**PHẢN ỨNG CỦA LIGNIN
TRONG QUÁ TRÌNH NẤU XENLULOZA
THEO PHƯƠNG PHÁP SULFAT VÀ SULFIT**

**9.1. PHẢN ỨNG CỦA LIGNIN KHI NẤU XENLULOZA
THEO PHƯƠNG PHÁP XUT VÀ SULFAT**

Trong quá trình nấu xenluloza, lignin hoà tan vào dung dịch nhờ phản ứng phân huỷ liên kết giữa các đơn vị mắt xích, chủ yếu là liên kết ete và một phần liên kết C-C.

Theo phương pháp xút (hoặc phương pháp xoda), lignin hoà tan chậm, do đó, phải tiến hành trong thời gian dài.

Khi thêm Na_2S vào dịch nấu, sự phân huỷ lignin được xúc tiến, nhờ đó rút ngắn thời gian phản ứng, giảm bớt hiện tượng phân huỷ polysaccarit, tăng hiệu suất và chất lượng xenluloza.

Phương pháp nấu xenluloza bằng dung dịch $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ gọi là phương pháp sulfat (theo tên của hoá chất Na_2SO_4 , bổ sung vào công đoạn thu hồi kiềm).

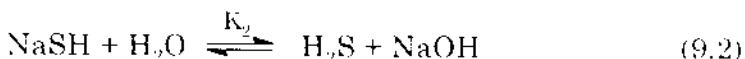
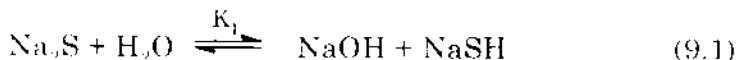
Để thu sản phẩm bột xenluloza theo phương pháp kiềm, dăm gỗ nguyên liệu được xử lý theo các điều kiện sau:

- Dung dịch NaOH với $\text{pH} = 13 \div 14$, $t^{\circ}_{\text{max}} = 155 \div 175^{\circ}\text{C}$, thời gian $2 \div 5$ h.
- Dung dịch $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ với $\text{pH} = 13 \div 14$, $t^{\circ}_{\text{max}} = 155 \div 175^{\circ}\text{C}$, thời gian $1 \div 3$ h.

Trong điều kiện đó, hầu hết lignin và một phần hemixenluloza bị phân huỷ và hoà tan vào dung dịch nấu, sản phẩm thu được là xenluloza dưới dạng chất xơ.

Theo phương pháp sulfat, do có thêm cấu tử thứ hai là Na_2S , thành phần tác nhân phản ứng trở nên phức tạp hơn.

Cân bằng của quá trình chuyển hóa trong dung dịch được thể hiện ở các sơ đồ sau:



Hằng số cân bằng của các phản ứng này là:

$$K_1 = [\text{HS}^-][\text{HO}^-]/[\text{S}^{2-}]$$

$$K_2 = [\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]/[\text{HS}^-]$$

trong đó $K_1 \approx 10$ và $K_2 \approx 10^{-7}$.

Vì $K_2 \ll K_1$ nên cân bằng ở sơ đồ 9.1 quyết định nồng độ ion HS⁻ trong hệ phản ứng.

Như vậy, trong phương pháp xút, tác nhân tấn công là HO⁻; trong phương pháp sulfat, xét về phương diện nồng độ cấu tử, tác nhân tấn công chủ yếu là HO⁻ và HS⁻.

Xét về khả năng nucleophil của các cấu tử chứa lưu huỳnh trong dung dịch, ta có dãy so sánh sau:



Dưới tác dụng của môi trường kiềm mạnh, ở nhiệt độ cao, áp suất cao, các mảnh gỗ nguyên liệu được thám dần hoá chất. Một loạt quá trình hoá lý và hoá học xảy ra.

Các quá trình hoá học chủ yếu gồm:

- Phân huỷ liên kết ete, este, glycozit... giữa lignin và hemixenluloza, đồng thời phá huỷ liên kết hydro giữa lignin và polysaccharit.

- Phân huỷ liên kết hoá học giữa các đơn vị mắt xích của lignin, như liên kết ete, và một phần nhỏ liên kết C-C...

Phân tử lignin bao gồm nhiều loại liên kết ete.

Đơn giản nhất là liên kết ete ArOCH₂, tồn tại trong phạm vi đơn vị mắt xích phenylpropan. Khi liên kết loại này bị bẻ gãy, chỉ có nhóm chức của lignin thay đổi, không có sự thay đổi lớn về khối lượng

phân tử. Tuy nhiên, nhờ xuất hiện thêm nhóm phenolat, khả năng hòa tan của lignin cũng được nâng lên.

Liên kết ete giữa các đơn vị cấu trúc cơ bản của lignin, như đã thấy từ bảng 8.1, là các dạng liên kết phổ biến nhất trong lignin. Đặc biệt, ở gỗ lá kim cũng như ở gỗ lá rộng, kiểu cấu trúc ete β -aryl chiếm tỷ lệ lớn nhất. Do đó, phản ứng phân huỷ loại liên kết này đóng vai trò quan trọng đối với quá trình hòa tan lignin.

9.1.1. Phản ứng của lignin khi nấu xenluloza theo phương pháp xút

Các nghiên cứu về phản ứng của lignin thường dựa trên các chất mô phỏng. Nhiều công trình khoa học với mức độ tin cậy cao đã được công bố, đặc biệt là các công trình xuất hiện sau 1970.

Để giúp người đọc dễ dàng nắm bắt thông tin, tác giả chỉ đề cập những vấn đề mấu chốt nhất.

9.1.1.1. Khả năng phân huỷ liên kết ete ở nhóm metoxy

Ở phân tử lignin gỗ lá kim, hầu như mọi mắt xích phenylpropan đều chứa một nhóm metoxy ở vị trí C₃. Trong khi đó, lignin gỗ lá rộng còn có thêm loại đơn vị chứa hai nhóm metoxy (đính với C₃ và C₅), nên hàm lượng metoxy lớn hơn (xem bảng 8.2).

Liên kết ete methylaryl khá bền. Trong môi trường kiềm ở điều kiện nấu xenluloza theo phương pháp xút, nhiệt độ khoảng 175°C, chỉ một phần nhỏ liên kết ete này bị phân huỷ. Quá trình đứt liên kết này chỉ xảy ra đáng kể ở nhiệt độ 200°C. Nhưng các quá trình nấu xenluloza thường không thực hiện ở nhiệt độ cao như vậy.

Cấu trúc ete methylaryl đặc biệt bị phá huỷ mạnh trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfat (trình bày ở phần sau).

9.1.1.2. Phản ứng của cấu trúc ete ở C_α

Liên kết ete ở C_α có thể tồn tại trong cấu trúc mạch hổ hoặc cấu trúc vòng, như coumaran và pinoresinol.

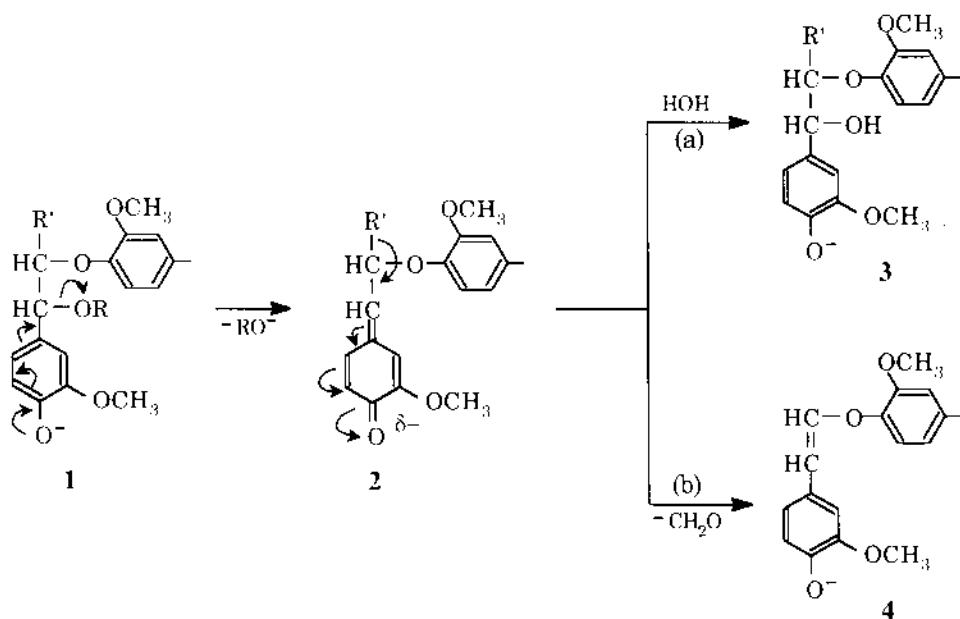
a. Phản ứng ở cấu trúc ete mạch hổ

Nhiều tác giả đã thực nghiệm với các chất mêtaphenol và nhận thấy:

- Khi H của OH phenol bị thế (cấu trúc phenol bị ete hoá), liên kết ete ở C_α bền trong môi trường kiềm.

- Liên kết ete ở C_α chỉ bị phân huỷ khi OH phenol tự do (không bị ete hoá).

Phản ứng ở nhóm cấu trúc ete C_α cũng phụ thuộc vào cấu tạo hóa học ở mạch propan. Khi ở vị trí γ là nhóm metylol, hướng phản ứng sẽ khác với trường hợp không có nhóm metylol (sơ đồ 9.3).



Sơ đồ 9.3. Phản ứng phân huỷ ete ở C_α

R': phần còn lại của mạch phenylpropan

Trường hợp (b): R' = CH₂OH; R: alkyl hoặc aryl.

Trong cấu trúc phenol tự do, dưới tác dụng của NaOH, nhóm phenol biến thành phenolat. Nhờ hiệu ứng điện tử, liên kết ete C_α bị phân huỷ theo kiểu tách loại β -alkoxy, chuyển dạng (1) thành dạng trung gian quinon metit (metylenquinon) (2).

Dạng quinon metit có thể phản ứng theo hai hướng, tuỳ thuộc cấu tạo hoá học của mạch propan.

Khi tác dụng với nước (hoặc OH⁻), xuất hiện dạng rượu benzylic với nhóm hydroxyl ở C_α (hướng a).

Khi R' = CH₂OH, với cấu trúc phenol tự do, phản ứng tách loại methylol xảy ra, tạo thành formaldehyt và cấu trúc ete styrylaryl (4) (hướng phản ứng b).

Phản ứng tách loại diễn ra với tốc độ lớn hơn nhiều so với phản ứng của dạng quinon metit với OH⁻. Vì vậy, cấu trúc styrylaryl (4) luôn được hình thành.

Cấu trúc styrylaryl khá bền, nên thực tế liên kết ete ở C_β trong trường hợp này không bị phân huỷ (sẽ thảo luận kỹ hơn ở phần sau).

Tuy nhiên, xét về cấu trúc ete C_α thì trong cả hai trường hợp (a) và (b), liên kết ete C_α đều bị phân huỷ.

b. Phản ứng ở cấu trúc mạch vòng

Dưới tác dụng của dung dịch kiềm, ete C_α mạch vòng cũng bị phân huỷ.

Qua thực nghiệm với các chất mô phỏng, các nhà nghiên cứu nhận thấy, ở dạng vòng phenylcoumaran và pinoresinol, liên kết ete ở C_α đều bị phân huỷ. Nhưng ở các dạng vòng khác nhau, quá trình biến đổi hoá học khác nhau.

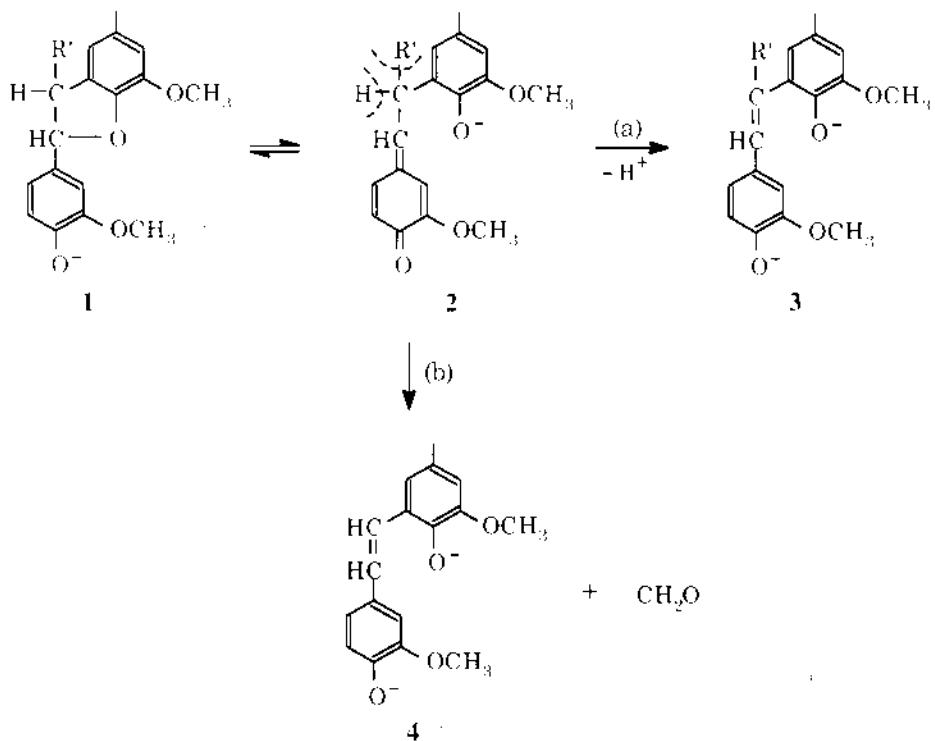
- Vòng phenylcoumaran:

Tương tự như dạng mạch hở, ở dạng vòng phenylcoumaran cũng xuất hiện hiệu ứng điện tử, phản ứng tách loại kiểu β-alkoxy xảy ra, đứt liên kết ete C_α, đồng thời hình thành quinon metit (2) (sơ đồ 9.4).

Từ dạng quinon metit, quá trình chuyển hoá có thể theo hai hướng, tuỳ theo cấu tạo hoá học ở mạch propan của đơn vị phenyl-propan.

Khi ở vị trí γ là nhóm methylol, tức R' = CH₂OH, phản ứng tách loại formaldehyt (hay tách loại methylol) xảy ra với tốc độ lớn hơn phản ứng phân huỷ ete và mở vòng (hướng b trên sơ đồ 9.4).

Khi ở vị trí γ không có nhóm CH_2OH , phản ứng phân huỷ ete và mở vòng xảy ra với tốc độ lớn hơn so với tách loại H ở vị trí C_β (hướng a ở sơ đồ 9.4).



Sơ đồ 9.4. Phản ứng phân huỷ ete ở C_α trong cấu trúc phenylcoumaran, với OH phenol tự do:

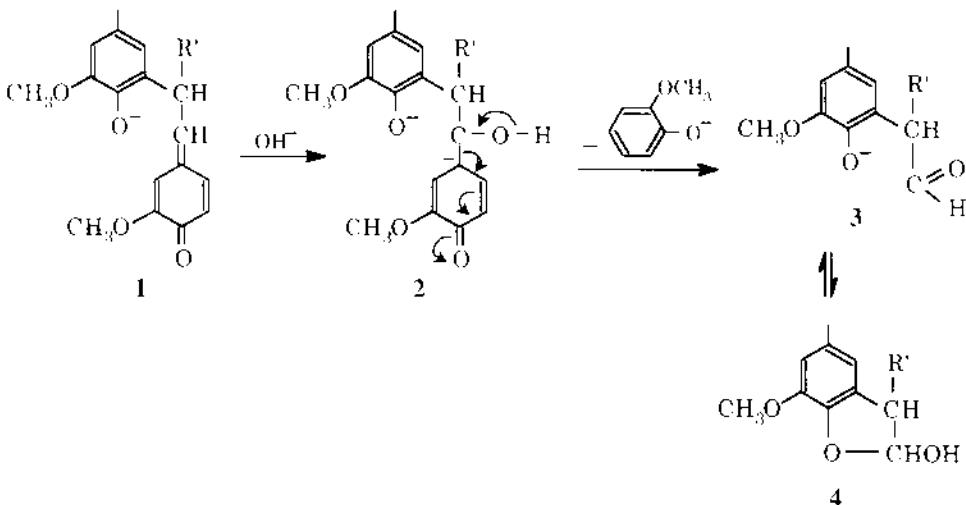
a) $\text{R}' \neq \text{CH}_2\text{OH}$; b) $\text{R}' = \text{CH}_2\text{OH}$.

Gierer cũng nhận thấy, khi mở vòng phenylcoumaran, có thể có quá trình phân huỷ liên kết C–C của dime (sơ đồ 9.5).

Dạng quinon metit (1), xuất hiện sau khi mở vòng, tác dụng với OH^- (hoặc nước), tạo thành nhóm hydroxyl ở C_α và tạo ra cacbanion ở C_1 (2). Liên kết $\text{C}_\alpha-\text{C}_1$ bị đứt, xuất hiện nhóm aldehyd ở C_α (3). Dạng hợp chất chứa nhóm carbonyl này có thể chuyển hóa thành dạng vòng hemiaxetal (4).

Như vậy, phản ứng đứt liên kết C_a-C₁ khi mở vòng phenylcoumaran cũng góp phần phân chia lignin thành các mảnh nhỏ hơn.

Tương tự như đối với cấu trúc ete ở C_a dạng mạch hở, khi OH phenol bị thế, phản ứng đứt liên kết ete ở vòng cũng không thể xảy ra.



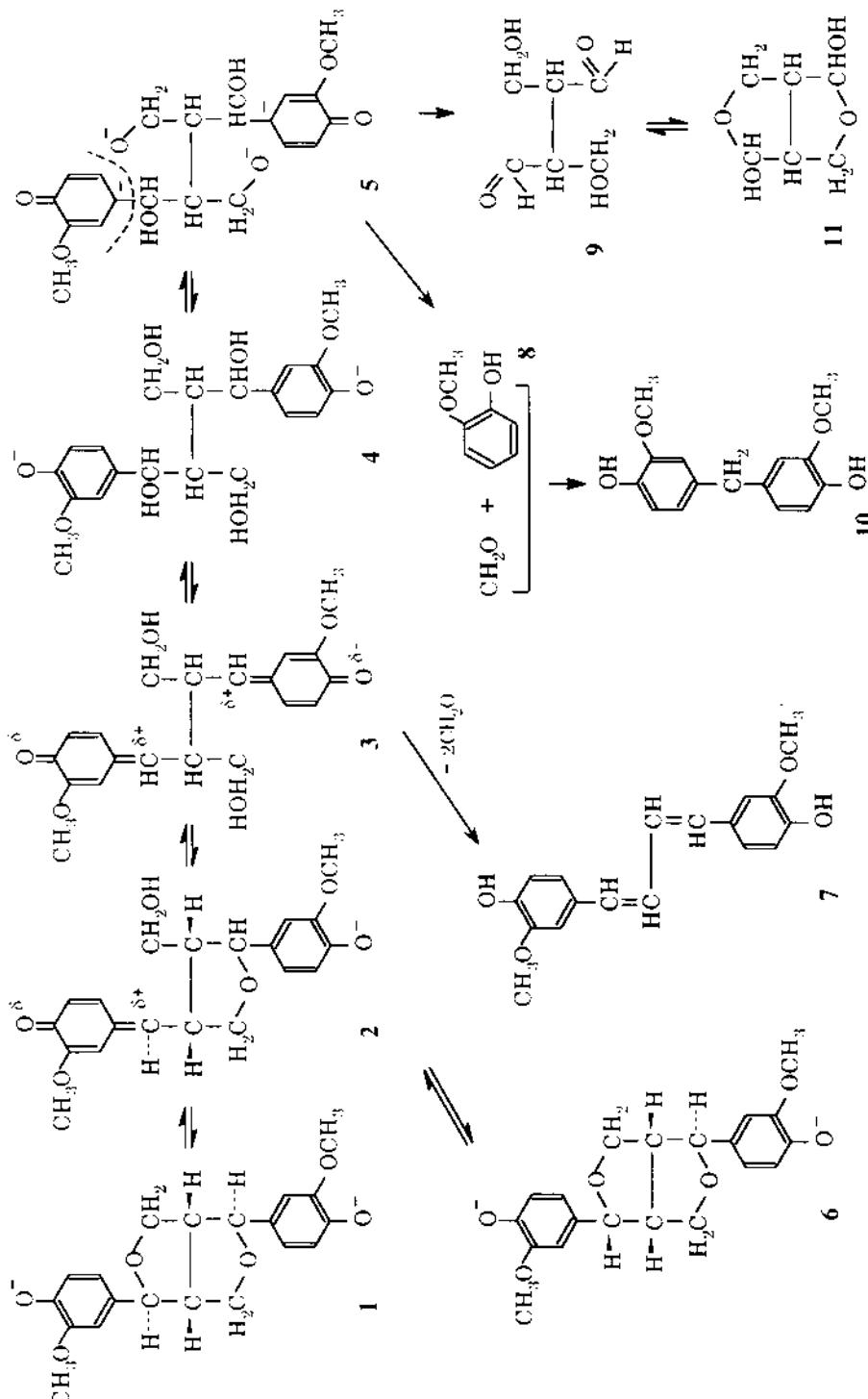
Sơ đồ 9.5. Phản ứng phân huỷ liên kết C-C khi mở vòng phenylcoumaran.

- Vòng pinoresinol

Gierer dùng pinoresinol làm chất mô phỏng để nghiên cứu quá trình phân huỷ liên kết ete ở C_a.

Sau khi axetyl hoá sản phẩm và xác định các chất sau phản ứng bằng phương pháp NMR, IR và khôi phổi, tác giả đã đưa ra sơ đồ 9.6 cho quá trình phân huỷ vòng pinoresinol trong lignin.

Trước hết, pinoresinol chuyển thành dạng quinon metit (2), trong đó một vòng tetrahydrofuran bị mở, dẫn tới sự biến đổi cấu hình từ dạng hướng ngoại thành hướng trực (khái niệm tương tự như đã sử dụng ở chương 2, T1). Vòng có thể được đóng trở lại với cấu hình đã thay đổi (epipinoresinol) (6) hoặc mở tiếp vòng thứ hai, dẫn tới dạng quinon metit (3). Dạng này có thể biến đổi theo hai hướng:



Sơ đồ 9.6. Phân huỷ cấu trúc ete vòng pinoresinol.

- Mất hai nhóm hydroxymethyl ở C_γ . chuyển thành dạng butadien (7).

- Kết hợp ion hydroxyl thành rượu bốn chức rượu (4), sau đó tạo thành cacbanion ở vị trí C_1 (5). Cuối cùng, cacbanion bị phân huỷ, tạo ra hai phân tử guaiacol (8) và hợp chất dihydroxy dialdehyt (9). Dạng này không bền, chuyển thành dạng vòng furan (11). Guaiacol có thể tác dụng với formaldehyt (sản phẩm phân huỷ $C_\beta-C_\gamma$), tạo thành diguaiacylmetan (10).

9.1.1.3. Phản ứng của cấu trúc ete C_β

Liên kết ete ở C_β khá bền trong môi trường kiềm. Liên kết này chỉ bị phân huỷ ở nhiệt độ tương đối cao.

Nhận xét này được rút ra từ thực nghiệm. Ở nhiệt độ 140°C, liên kết này bắt đầu bị phân huỷ, nhưng tốc độ chậm. Quá trình phân huỷ xảy ra đáng kể ở 160°C, nồng độ NaOH 2N.

Do đó, trong thực tế sản xuất xylanluloza phương pháp kiềm, nhiệt độ quá trình thường là 175°C.

a. Phân huỷ liên kết ete β -aryl trong cấu trúc phenol thế

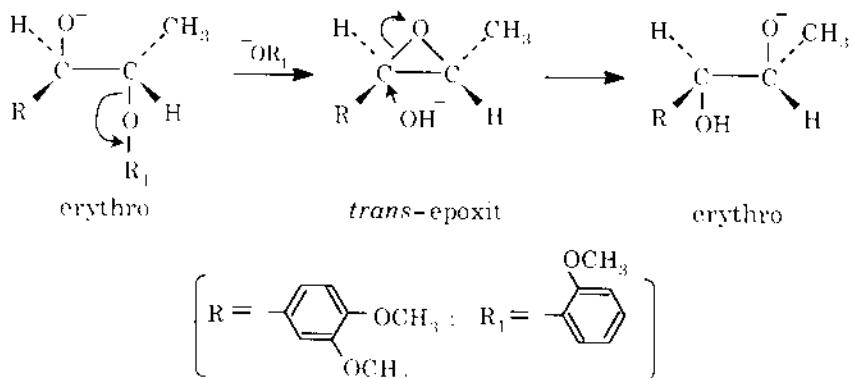
Khác với trường hợp ete ở C_α , liên kết ete ở vị trí C_β vẫn bị phân huỷ ngay cả khi OH phenol bị ete hoá, đặc biệt khi các vị trí α và γ có nhóm OH.

Khi sử dụng các chất mờ phỏng với các nhóm hydroxyl ở C_α và C_γ , sau 2 h phản ứng trong dung dịch NaOH 2N ở 170°C, có tới 90% liên kết ete ở C_β bị phân huỷ.

Ngược lại, khi OH ở các vị trí α và γ bị alkyl hoá, chỉ có 9% liên kết ete này bị phân huỷ.

Trên cơ sở đó, các nhà khoa học cho rằng, phản ứng thế nucleophil xảy ra ở đây là quá trình nội phân tử.

Cơ chế này cũng được xác nhận khi nghiên cứu hoá lập thể của phản ứng (sơ đồ 9.7).



Sơ đồ 9.7. Nghiên cứu hoá lập thể phản ứng thuỷ phân liên kết ete β -alkylaryl với chất mêtô phông không có OH phenol tự do.

Các tác giả nhận thấy, sau khi thuỷ phân liên kết ete ở C β , cấu hình *trans* vẫn được giữ nguyên sau hai lần chuyển hoá. Điều đó chứng tỏ phản ứng xảy ra trong phạm vi từng phân tử chất mêtô phông.

Trường hợp cả vị trí α và γ đều chứa nhóm hydroxyl, sẽ có hai khả năng tạo vòng epoxit, đó là α,β - và γ,β -epoxit.

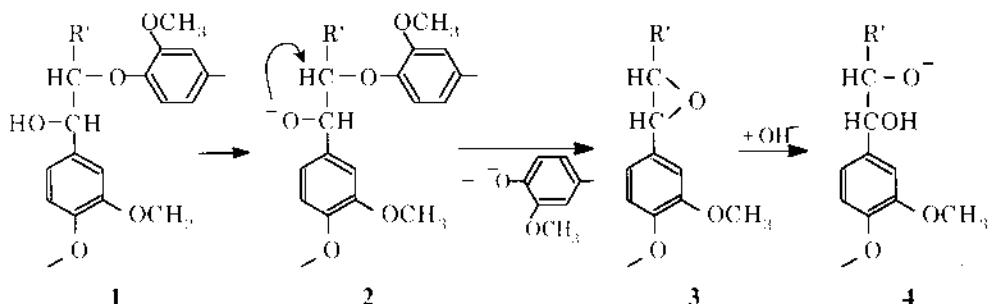
Để xác định hướng ưu tiên của phản ứng, các tác giả đã sử dụng các chất mêtô phông chỉ chứa một nhóm hydroxyl, hoặc ở vị trí α hoặc ở vị trí γ .

Thực nghiệm đã chỉ ra rằng phản ứng tạo α,β -epoxit diễn ra với tốc độ lớn hơn ba lần so với γ,β -epoxit.

Từ đó các nhà nghiên cứu đã đưa ra cơ chế phản ứng phân huỷ liên kết ete β -aryl của lignin qua giai đoạn trung gian tạo α,β -epoxit, thể hiện ở sơ đồ 9.8.

Dưới tác dụng của OH $^-$, xảy ra quá trình ion hoá nhóm hydroxyl ở C α . Do thuận lợi về hiệu ứng điện tử, vòng epoxit hình thành và đứt liên kết β -aryl. Dạng trung gian epoxit (3) trong điều kiện phản ứng lại tiếp tục biến đổi thành α,β -glycol (4)...

Cần lưu ý rằng, trong cấu trúc phenol thế, không xảy ra phản ứng tách loại metyol (khi R' = CH₂OH), vì không tạo thành dạng quinon metit hoạt động.



Sơ đồ 9.8. Phản ứng phân huỷ liên kết ete β -aryl trong cấu trúc phenol thô. dưới tác dụng của môi trường kiềm trong quá trình nấu xénluloza theo phương pháp xút.

b. Phản ứng liên kết ete β -aryl trong cấu trúc phenol tự do

Dưới tác dụng của dung dịch NaOH, liên kết β -aryl trong cấu trúc phenol tự do có thể phản ứng theo hai hướng, tùy theo cấu tạo hóa học của mạch propan (sơ đồ 9.9).

- Hướng (a): Khi $R' \neq CH_3OH$, phản ứng xảy ra theo hướng tạo thành epoxit trung gian.

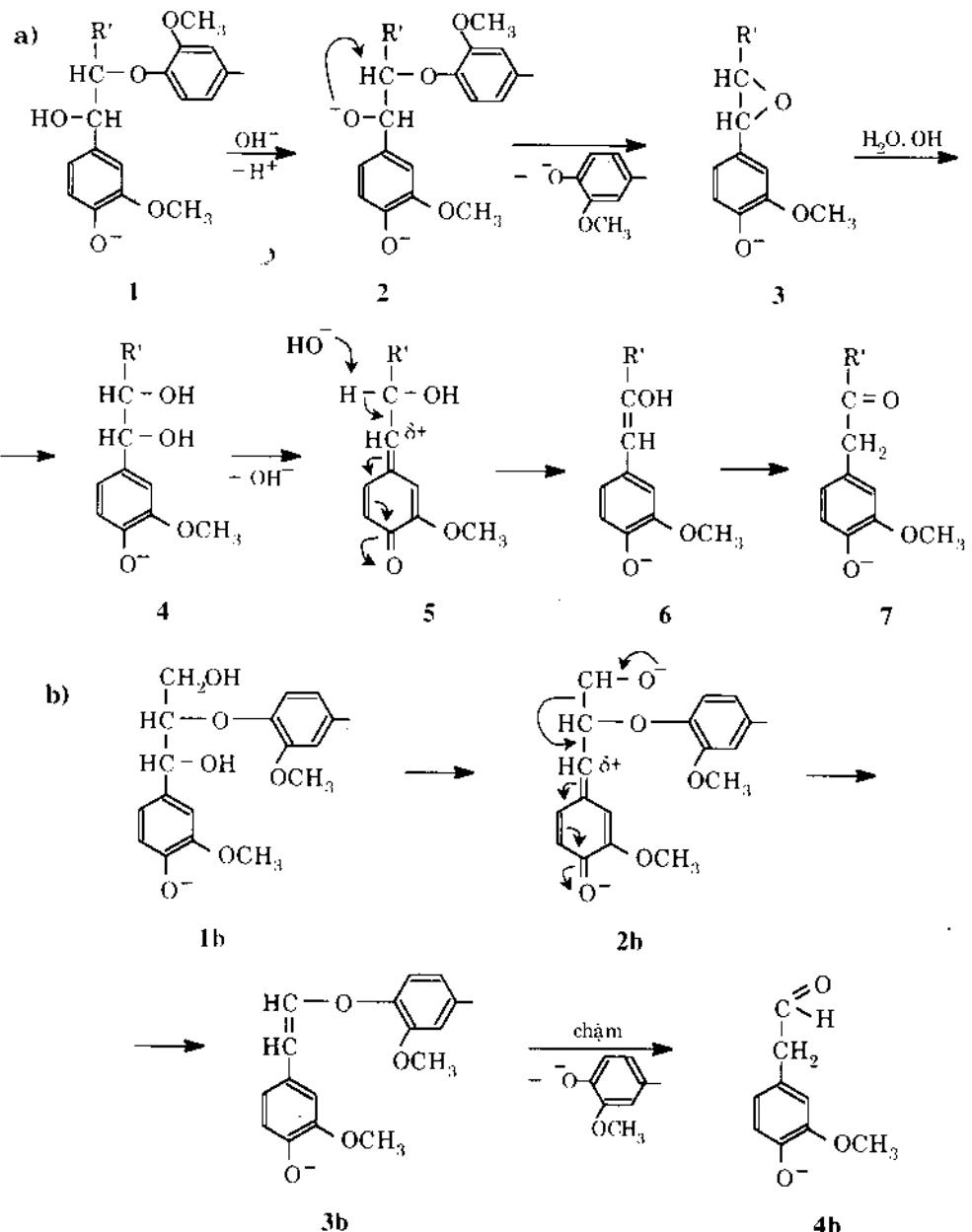
Dạng rượu benzylic (1) ion hoá dưới tác dụng của OH⁻, thành anion O⁻ ở C_α (2), tạo điều kiện chuyển dịch điện tử thuận lợi cho quá trình tách loại kiểu alkoxy, phản ứng liên kết ete β -aryl, đồng thời hình thành vòng epoxit theo cách đã mô tả ở sơ đồ 9.7.

Trong môi trường kiềm, dạng epoxit (3) biến đổi thành diol (4). Dưới tác dụng của kiềm, dạng diol chuyển hóa thành quinon metit (metylenquinon) (5), tiếp đó dẫn tới dạng guaicylaxeton (7).

Theo hướng (a), quá trình cũng có thể xảy ra tương tự đối với cấu trúc ete β -aryl với $R' = CH_3OH$. Tuy nhiên cấu trúc này chủ yếu phản ứng theo hướng (b).

- Hướng (b): Với $R' = CH_3OH$, phản ứng chủ yếu tiến hành theo hướng tách loại metyol ở C_β.

Nhờ hiệu ứng điện tử ở (1b), xảy ra phản ứng tách loại hydroxy (hoặc tách loại alkoxy RO⁻, nếu ở C_α có liên kết ete), hình thành dạng quinon metit (2b).



Sơ đồ 9.9. Phản ứng ở cấu trúc β -aryl:

hướng (a): qua giai đoạn trung gian tạo epoxit đồng thời phân huỷ ete β -aryl;

hướng (b): khi $R' = CH_2OH$. phản ứng tạo thành ete styrylaryl.

Phản ứng tách loại metyol diễn ra với tốc độ cao, tạo thành formaldehyt và dạng ete styrylaryl (3b). Dạng (3b) tương đối ổn định về hoá học đối với thủy phân, nhờ hệ thống điện tử liên hợp trong toàn bộ dime.

Tuy nhiên, dạng này cũng có thể dần dần chuyển hoá thành homovanilin (4b), sau khi tách loại cấu trúc guaiacyl.

Như vậy, theo cơ chế ở sơ đồ 9.9, sản phẩm cuối cùng của cả hai hướng là cấu trúc guaiacyl và các hợp chất chứa nhóm carbonyl.

Tuy vậy, trong môi trường kiềm, nhiệt độ cao, các chất dạng ete styrylaryl và các hợp chất carbonyl có thể tham gia phản ứng trùng hợp, ngưng tụ hoặc trùng ngưng, tạo thành cao phân tử, cản trở quá trình hòa tan lignin.

9.1.1.4. Phản ứng ngưng tụ lignin

Ngược với các phản ứng phân huỷ để phân chia lignin thành các phần nhỏ, hòa tan vào dung dịch, khi nấu xylanloza trong môi trường kiềm còn xảy ra phản ứng ngưng tụ, làm tăng khối lượng phân tử lignin. Hiện tượng này cản trở quá trình hòa tan lignin, đặc biệt là ở giai đoạn cuối của quá trình nấu.

Ngưng tụ là khái niệm rộng, trong đó bao hàm cả quá trình kết hợp các phân tử rất nhỏ của lignin cũng như quá trình đa tụ (trùng ngưng) tạo thành các đại phân tử lignin.

Một số hướng phản ứng ngưng tụ lignin được thể hiện ở sơ đồ 9.10.

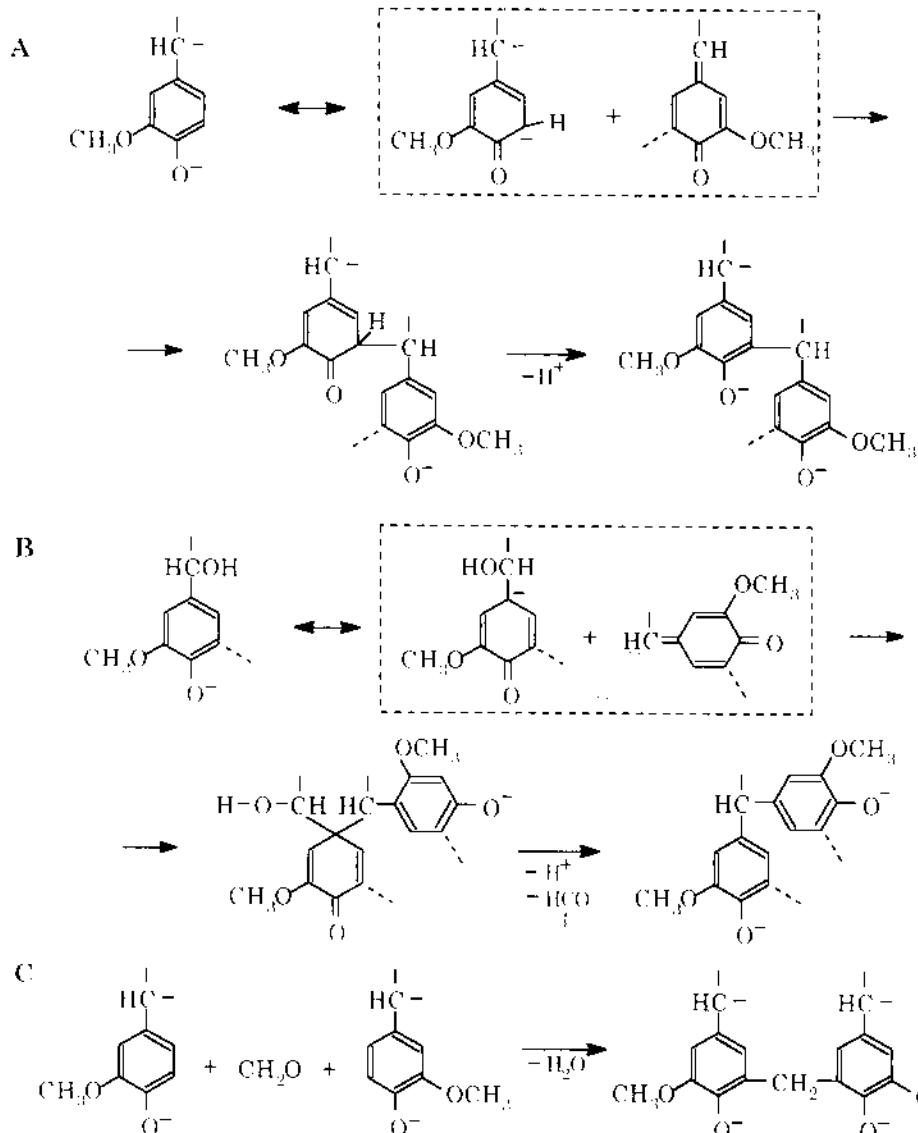
Thực tế là trong phân tử lignin ban đầu có tới một nửa vị trí C₅ không bị thế, sau khi nấu xylanloza trong môi trường kiềm, chỉ còn lại một phần ba số đơn vị C₅ tự do. Từ đó các tác giả cho rằng một trong các vị trí tham gia phản ứng ngưng tụ là C₅.

Quá trình ngưng tụ ít nhất diễn ra theo ba hướng chính:

A. Phản ứng kết hợp hai đơn vị phenylpropan, với sự tham gia của dạng quinon metit, tạo liên kết C-C ở C_α và C₅.

B. Kết hợp hai dạng quinon metit, sau phản ứng tách loại ta thu được dime với liên kết C-C ở C_α và C₁.

C. Phản ứng kết hợp các đơn vị cấu trúc của lignin, với sự tham gia của formaldehyt, sản phẩm tạo ra trong quá trình tách loại methylol. Phản ứng ngưng tụ theo kiểu này dẫn tới sản phẩm diarylmethan, với nhóm CH_2 làm cầu nối giữa đơn vị phenylpropan qua C₅.



Sơ đồ 9.10. Phản ứng ngưng tụ lignin xảy ra trong môi trường kiềm.

Phản ứng dạng này rất giống với quá trình da tơ hình thành nhựa phenol formaldehyt. Thực tế, các nhà sản xuất cũng sử dụng lignin thay thế một phần phenol để tổng hợp nhựa phenol formaldehyt.

Phản ứng ngưng tụ theo hướng C cũng có thể xảy ra với sự tham gia của đơn vị lignin chứa nhóm carbonyl, xuất hiện theo sơ đồ 9.9.

Như vậy, các phản ứng ngưng tụ tạo thêm các liên kết C-C trong dime và lignin nói chung, hạn chế quá trình phân huỷ và hoà tan lignin vào dịch nấu.

9.1.2. Vai trò natri sulfua khi nấu xenluloza theo phương pháp sulfat

9.1.2.1. Ngăn ngừa phản ứng ngưng tụ và phân huỷ liên kết ete giữa các monome

Như đã thảo luận ở phần trên, trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp xút, liên kết ete β -aryl có thể chuyển về dạng styrylaryl. Dạng này tương đối dễ hình thành do năng lượng thấp (nhờ hệ thống liên hợp điện tử trong toàn bộ dime).

Hơn nữa, cấu trúc styrylaryl hoặc tương đối ổn định hoặc tham gia vào phản ứng tạo hợp chất cao phân tử.

Như vậy, thực tế là một phần đáng kể liên kết β -aryl trong cấu trúc phenol tự do không bị phân huỷ trong dung dịch NaOH.

Bức tranh có thể khác đi khi có thêm cấu tử Na_2S trong thành phần dịch nấu sulfat. Sự có mặt của ion HS^- , với đặc trưng nucleophil mạnh hơn HO^- , sẽ thúc đẩy quá trình phân huỷ ete β -aryl.

Những công trình thuộc loại đầu tiên nhằm làm sáng tỏ vai trò của Na_2S trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfat là của Hägglund (1941) và Enkvist (1948).

Các tác giả đã sử dụng các chất mô phỏng cấu trúc của lignin để nghiên cứu. Các công trình này đã khơi nguồn cho sự phát triển hóa học lignin trên lĩnh vực này.

Gierer là một trong những tác giả nghiên cứu hệ thống và chi tiết các phản ứng xảy ra khi nấu sulfat.

Hydrosulfua có thể xúc tiến quá trình theo hai hướng chính:

- Hạn chế phản ứng ngưng tụ lignin.

Trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp xút, ít nhất có hai trong số các loại phản ứng ngưng tụ lignin xảy ra tại C_α của cấu trúc quinon metit. Khi có mặt ion hydrosulfua, nhờ mức độ nucleophil cao, ion này phản ứng nhanh với quinon metit tại vị trí α , ngăn ngừa quá trình ngưng tụ lignin.

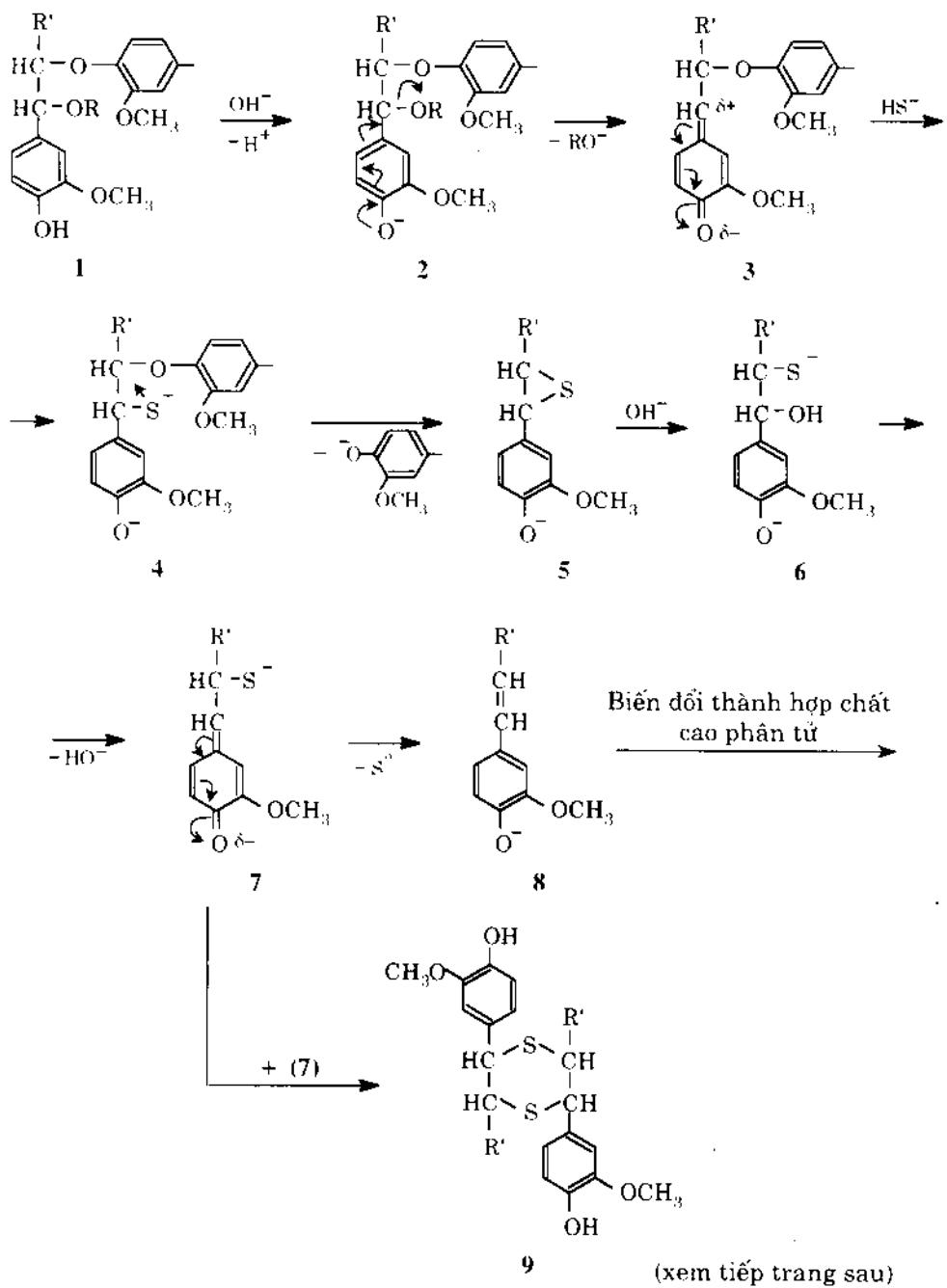
- Phân huỷ mạnh liên kết β -aryl.

Trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp xút, như đã thấy ở sơ đồ 9.9, phản ứng tách loại metylol ở vị trí γ trong cấu trúc quinon metit của ete β -arylglyxerol, giải phóng ra formaldehyt và đưa dime lignin về cấu trúc styrylaryl. Cấu trúc này tương đối ổn định đối với phản ứng thuỷ phân. Hơn nữa, formaldehyt sinh ra lại tham gia vào quá trình ngưng tụ lignin.

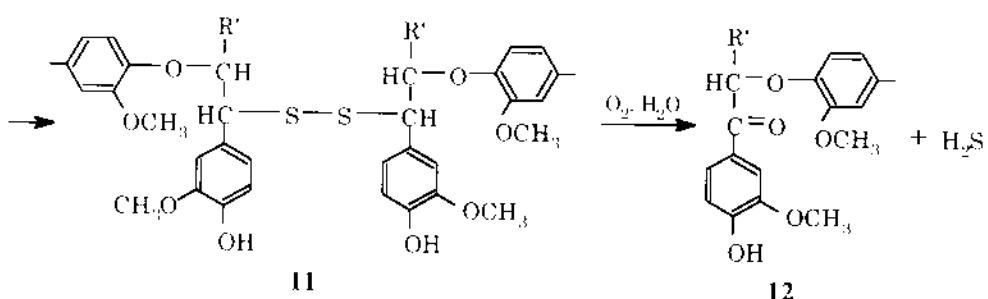
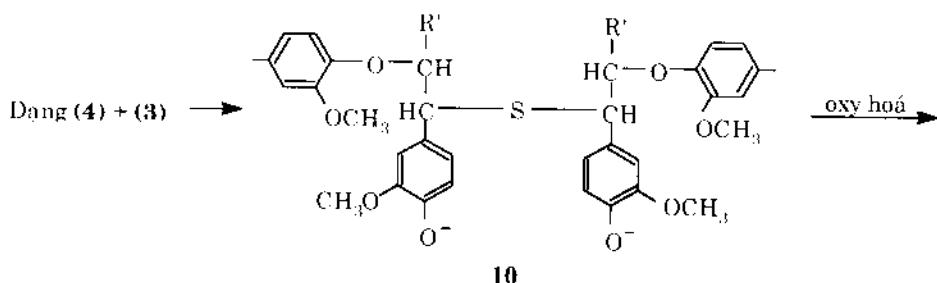
Khi nấu xenluloza theo phương pháp sulfat, hydrosulfua tác dụng nhanh với dạng quinon metit, chuyển hướng phản ứng, ngăn ngừa bớt xu hướng tách loại metylol, nghĩa là giảm khả năng tạo ra formaldehyt cũng như khả năng hình thành dạng styrylaryl, xúc tiến quá trình phân huỷ và hoà tan lignin.

Vai trò của hydrosulfua được thảo luận cụ thể hơn ở các phản ứng phân huỷ lignin theo sơ đồ 9.11.

Dưới tác dụng của OH^- , dạng phenol tự do (1) chuyển về dạng phenolat (2). Do hiệu ứng điện tử diễn ra trong dạng (2), phản ứng tách loại RO^- xảy ra, đưa dime về cấu trúc quinon metit (metylen-quinon) (3). Trong dịch nấu sulfat, ion hydrosulfua HS^- nhanh chóng tấn công vào nguyên tử C_α mang điện tích dương phần (nhờ mức độ nucleophil lớn hơn so với HO^-). Dạng (4) thực hiện quá trình tách loại ArO^- đồng thời tạo vòng episulfua (5). Dưới tác dụng của môi trường kiềm, vòng episulfua bị mở, tạo thành benzyl-mercaptan (6).



Sơ đồ 9.11. Vai trò của hợp chất lưu huỳnh trong quá trình nấu xenluloza phương pháp sulfat.



Sơ đồ 9.11. (tiếp theo)

Sau khi tách loại hydroxy, dạng (6) chuyển thành quinon metit – mercaptan (7). Dạng (7) có thể phản ứng theo hai hướng: phân huỷ mercaptan thành lưu huỳnh nguyên tố và dẫn tới hợp chất không. no kiểu styren. Hợp chất này có thể biến đổi tiếp tục. Cấu trúc (7) cũng có thể tác dụng với nhau, dẫn tới dạng vòng dibenzylsulfua.

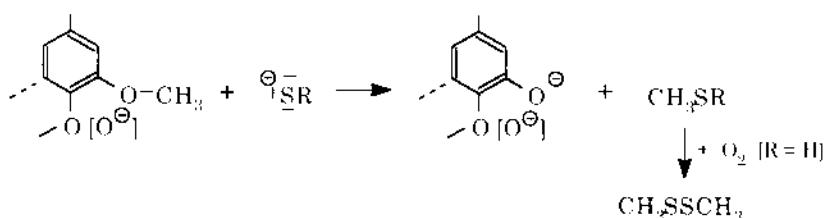
Ngoài sulfua mạch vòng, trong quá trình chuyển hóa này còn hình thành hợp chất sulfua và disulfua mạch hở.

Dạng (4) ở sơ đồ 9.11 có thể tác dụng với dạng (3) tạo ra sulfua (10) rồi tiếp tục thành disulfua (11). Disulfua bị oxy hoá, tạo thành hợp chất cacbonyl. Trong phản ứng này, lưu huỳnh tách ra dưới dạng H_2S . H_2S có mức độ nucleophil thấp hơn rất nhiều so với HS^- , do đó không có khả năng tham gia trực tiếp vào quá trình phân huỷ lignin. Về lý thuyết, H_2S ở đây có thể tham gia vào chuyển dịch cân bằng 9.2.

9.1.2.2. Phân huỷ liên kết ete methylaryl trong đơn vị phenylpropan

Nhờ mức độ nucleophil cao hơn HO⁻ nên HS⁻ có thể phân huỷ liên kết ete của nhóm metoxy, tạo thành phenolat và methylmercaptan. Methylmercaptan chuyển hóa tiếp thành dimethylsulfua và dimethyl-disulfua.

Bản thân hợp chất mercaptan cũng là tác nhân nucleophil, có thể tham gia vào quá trình phân huỷ lignin theo sơ đồ 9.12.



Sơ đồ 9.12. Phản ứng phân huỷ ete methylaryl (nhóm metoxy).

Như vậy, trong quá trình nấu xenluloza xảy ra hai xu hướng trái ngược nhau.

Phản ứng phân huỷ lignin chủ yếu gồm các chuyển hoá làm đứt liên kết ete ở C_α mạch hở và ở C_β, phân chia lignin thành các phần nhỏ hơn. Đây là động lực chính dẫn tới hoà tan lignin.

Trong quá trình nấu xenluloza phương pháp xút hoặc sulfat, liên kết C-C ở vị trí β và γ có thể bị phân huỷ, nếu ở vị trí γ là nhóm methylol. Phản ứng tách loại methylol tạo ra formadehyt thúc đẩy quá trình ngưng tụ lignin. Do đó, phản ứng này không xúc tiến hoà tan lignin.

Liên kết C-C giữa hai đơn vị phenylpropan cũng có thể bị đứt, khi phân huỷ ete dạng vòng phenyleoumaran và pinoresinol. Tuy nhiên đây cũng không phải là động lực chính làm lignin hoà tan.

Tisenco cho rằng, trong quá trình nấu xenluloza phương pháp sulfat, với sự có mặt của chất khử, có thể xảy ra phản ứng đứt liên kết C-C giữa các đơn vị phenylpropan theo cơ chế oxy hoá khử. Tuy

nhiên, cần có thêm nhiều kết quả thực nghiệm trực tiếp để chứng minh cho cơ chế này.

Khi nấu sulfat, ở lignin còn xảy ra quá trình phân huỷ liên kết ete methylaryl. Tuy nhiên phản ứng này chỉ tăng mức độ hydrat hoá của lignin, hỗ trợ quá trình hoà tan, không phải là động lực chính làm lignin chuyển vào dung dịch.

Xu hướng ngược đổi với phản ứng phân huỷ lignin là sự ngưng tụ lignin trong điều kiện nấu xenluloza. Phản ứng ngưng tụ xảy ra mạnh vào cuối quá trình nấu, tại đó lignin rất khó tiếp tục hoà tan, trong khi polysaccharit lại bị phân huỷ mạnh.

Vì vậy, quá trình nấu cần kết thúc đúng lúc, chấp nhận sự có mặt một hàm lượng lignin nào đó trong sản phẩm bột xenluloza. Phần lignin còn nằm lại trong bột sẽ được xử lý tiếp ở giai đoạn tẩy trắng xenluloza.

9.2. PHẢN ỨNG CỦA LIGNIN TRONG QUÁ TRÌNH NẤU XENLULOZA THEO PHƯƠNG PHÁP SULFIT

Khi cho nguyên liệu dăm gỗ tác dụng với dung dịch sử dụng để nấu xenluloza theo phương pháp sulfit, trong khoảng nhiệt độ $130 \div 170^{\circ}\text{C}$, lignin chuyển thành sản phẩm phân huỷ là lignosulfonat và hoà tan vào dung dịch.

Dịch nấu sulfit được tạo ra bằng cách cho khí sulfur δ tác dụng với dung dịch nước của các hydroxit kim loại hoặc amoni hydroxit.

Quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfit có thể tiến hành trong môi trường axit với $\text{pH} = 1.5 \div 2$, ở 140°C với việc sử dụng Ca^{2+} để giúp cho lưu huỳnh tồn tại ở dạng muối bisulfit. Phương pháp này cũng có thể thực hiện ở $\text{pH} = 4 \div 5$, khi sử dụng ion Mg^{2+} . Nếu dựa vào ion Na^+ hoặc NH_4^+ , quá trình nấu có thể tiến hành ở các pH cao hơn.

Theo pH của dung dịch, quá trình nấu được phân chia thành sulfit axit, sulfit trung tính hoặc kiềm.

Khi nấu sulfit, chủ yếu xảy ra hai quá trình hóa học, đó là phản ứng thuỷ phân và phản ứng sulfo hoá. Tuỳ thuộc vào pH của môi trường, các quá trình trên sẽ xảy ra với mức độ khác nhau.

Vì sản phẩm tạo ra khi lignin tác dụng với dung dịch sulfit là axit lignosulfonic, nên quá trình phản ứng được gọi là sulfo hoá. Nhiều tài liệu vẫn dùng thuật ngữ sulfit hoá. Song, gọi như vậy cũng chưa thỏa đáng, vì đến nay, tác nhân quá trình là gì vẫn chưa được làm sáng tỏ. (So sánh với quá trình nitrat hoá xenluloza – không phải là nitro hoá).

9.2.1. Tác nhân nucleophil trong quá trình sulfit

Phản ứng sulfo hoá chiếm vị trí quan trọng trong hóa học lignin. Nhiều công trình nghiên cứu được tiến hành và đã đạt một số kết quả về phương diện lý thuyết cũng như thực tiễn.

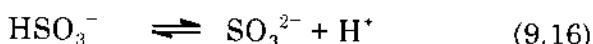
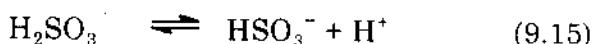
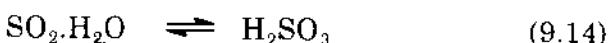
Tuy nhiên, có một vấn đề chưa được sáng tỏ và từ lâu đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học.

Khi cho các chất mỏ phỏng tác dụng với dung dịch sulfurơ trong nước, với pH = 1,5 ÷ 6, ở nhiệt độ 100 ÷ 150°C, sản phẩm thu được là axit sulfonic.

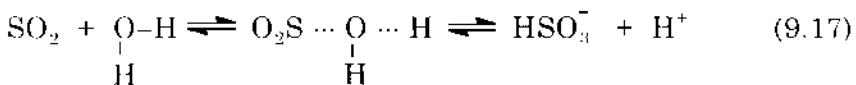
Xét về phương diện hoá trị, lưu huỳnh đã biến đổi từ S⁴⁺ sang S⁶⁺. Qua kết quả phản ứng, dường như đã xảy ra phản ứng oxy hoá khử làm thay đổi hoá trị của lưu huỳnh.

Vậy thực chất vấn đề là thế nào, tác nhân nucleophil là gì? Các nhà khoa học vẫn đang tranh luận để tìm lời giải đáp chính xác cho câu hỏi này.

Theo cách hiểu thông thường, khi SO₂ hòa tan vào nước, một số cân bằng sau được thiết lập:



Song, Ingruber lại cho rằng, trong dung dịch không tồn tại axit sulfurơ ở dạng không phân li. Vì vậy, ion bisulfit có thể được tạo thành từ SO_2 theo sơ đồ 9.17 và 9.18.



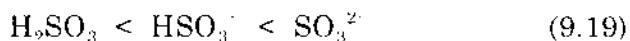
Hơn nữa, khác với các quan điểm thông thường, tác giả này cho rằng tác nhân sulfo hoá chủ yếu không phải là ion bisulfit mà là lưu huỳnh dioxit ở dạng hydrat hoá $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Song, Lendemann đã xác định thành phần dung dịch nước của SO_2 trong khoảng nhiệt độ $10 \div 35^\circ\text{C}$, với khoảng pH = 0,5 + 4,5 và nhận thấy, trong dung dịch cùng song song tồn tại các cấu tử SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^- .

Nồng độ của từng cấu tử phụ thuộc vào nhiệt độ và pH của dung dịch. Ví dụ, ở 35°C , với pH = 4, hàm lượng SO_2 và H_2SO_3 rất nhỏ, trong khi đó, hàm lượng HSO_3^- là 98,9%. Ở pH = 1,5, hàm lượng SO_2 là 61,4%, H_2SO_3 là 16,6% và HSO_3^- là 22,0%.

Như vậy axit sulfurơ cũng tồn tại trong dung dịch. Tất nhiên, ở khoảng nhiệt độ nấu sulfit $100 \div 150^\circ\text{C}$, tỷ lệ các cấu tử sẽ có nhiều thay đổi.

Dựa trên thành phần dung dịch và khả năng nucleophil của các cấu tử có thể có trong dịch sulfit, một số tác giả cho rằng, tác nhân phản ứng chủ yếu không phải là SO_2 mà là axit sulfurơ và các ion dạng muối của chúng. Các cấu tử được sắp xếp theo chiều tăng của mức độ nucleophil:

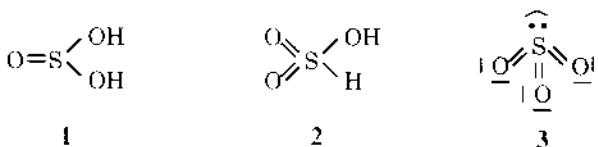


Nếu cấu tạo của axit sulfurơ và các ion dạng muối được hiểu theo cách thông thường thì không thể giải quyết được vấn đề thay đổi hoá trị của lưu huỳnh. Do đó, một số nhà nghiên cứu đã hình dung các cấu tử trên có thể có cấu tạo đặc biệt, thể hiện ở sơ đồ 9.20.

Dạng (1) là công thức thường thấy của axit sulfurơ. Khi dạng này

phản ứng, sản phẩm sẽ là este, không phải là hợp chất sulfo.

Dạng (2) là sản phẩm tautome của dạng (1). Khi dạng (2) phản ứng, ta sẽ thu được axit sulfonic.



Sơ đồ 9.20. Các dạng cấu tạo của axit sulfuro và ion

Công thức (2) có thể giải đáp được bản chất sản phẩm lignosulfonic của phản ứng, nhưng vẫn chưa thể hiện được mức độ nucleophil cao của cấu tử này.

Từ các phân tích trên, tác giả đã đưa ra công thức cấu tạo (3). Ở dạng này, nguyên tử lưu huỳnh có ba orbital phân tử lai tạo tham gia vào liên kết $p.d - \pi$. Cấu trúc như vậy bảo đảm khả năng phân cực mạnh của đám mây điện tử, độ linh động của cặp điện tử tự do (không liên kết) và mức độ nucleophil cao.

Từ cấu tạo trên đây, ta có thể hiểu được chiều tăng của khả năng nucleophil ở sơ đồ 9.19, vì sự hình thành điện tích âm ở nguyên tử oxy nhờ hiệu ứng điện tử $+I$ sẽ làm tăng độ linh động của cặp điện tử không liên kết.

Như vậy, đặc trưng orbital phân tử S-O ở anhydrit sulfuro khác với các cấu trúc trên, nên khả năng phản ứng của nó cũng khác về cơ bản so với axit sulfuro.

Hơn nữa, nếu anhydrit sulfuro phản ứng với lignin với tư cách là tác nhân nucleophil thì không thể tạo thành axit lignosulfonic mà là axit lignosulfinic, mà hợp chất này không được tìm thấy bằng thực nghiệm.

Theo các tác giả này, tác nhân nucleophil của dịch nấu sulfit là axit sulfuro, ion bisulfit và ion sulfit. Nồng độ các ion và axit này được xác định bởi trạng thái cân bằng. Trạng thái cân bằng của chúng phụ thuộc vào pH môi trường, nhiệt độ, áp suất.

Các cấu tử trên đều có thể tham gia phản ứng. Mức độ nucleophil của dung dịch là trung bình các giá trị nucleophil của từng cấu tử.

Trên đây là một số quan điểm khác nhau về tác nhân nucleophil.

Quá trình sulfit đã được áp dụng vào công nghiệp sản xuất bột xenluloza từ hơn một thế kỷ, vậy mà vẫn đề lý thuyết cơ bản vẫn chưa được làm sáng tỏ.

9.2.2. Phản ứng hóa học ở các nhóm cấu trúc của lignin trong quá trình sulfit axit

9.2.2.1. Phản ứng ở cấu trúc ete mạch hổ

Adler (1952) là một trong những người đầu tiên nghiên cứu quá trình sulfo hoá trên các chất mô phỏng. Tác giả đã cho chất 1a (sơ đồ 9.21) tác dụng với dung dịch sulfit pH = 1.5 + 6.0, ở 135°C trong 7.5 h. Sản phẩm phản ứng kết tủa dưới dạng muối bari.

Trên cơ sở số liệu về phân tích nguyên tố, xác định nhóm chức và phân tích UV, tác giả kết luận rằng sản phẩm (4) vẫn giữ nguyên liên kết ete ở vị trí β và đó là hợp chất có chứa nhóm axit sulfonic ở C_a.

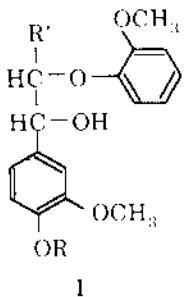
Qua nghiên cứu động học, tác giả nhận thấy, khi pH tăng, tốc độ phản ứng giảm.

Ngoài ra, các nhà nghiên cứu cũng nhận thấy dạng (2b) phản ứng nhanh hơn nhiều so với dạng (1b), vì dạng (1b) có cản trở không gian của nhóm thế lớn ở vị trí β .

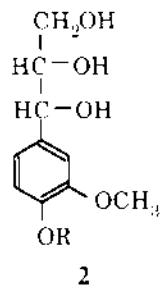
Với pH = 1.5, tốc độ sulfo hoá dạng (3b) và dạng (1b) tương tự nhau. Nhưng khi pH cao hơn, tốc độ phản ứng ở dạng (1b) cao hơn dạng (3b).

Một số tác giả khác đã nghiên cứu tiếp về quá trình biến đổi lignin có cấu trúc kiểu trên. Qua sulfo hoá chất (1a), (1b), (1c), (1d) ở pH = 1.5, nhiệt độ 135°C, trong thời gian 7 giờ, xuất hiện các sản phẩm tương ứng, chứa nhóm axit sulfonic ở C_a, với hiệu suất 64 + 97%.

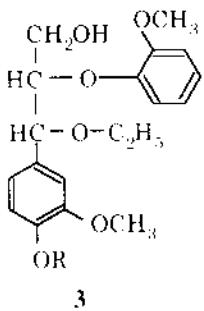
Để xác định sản phẩm, tác giả đã tiến hành methyl hoá rồi axetyl hoá các hợp chất thu được sau sulfo hoá. Các dạng 5a, 5b, 5c, 5d được nghiên cứu bằng NMR và khói phổ.



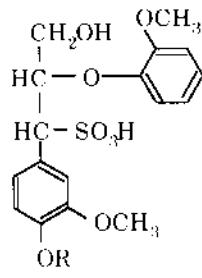
- 1a) R = H; R' = CH₂OH
1b) R = CH₃; R' = CH₂OH
1c) R = H; R' = H
1d) R = CH₃; R' = H



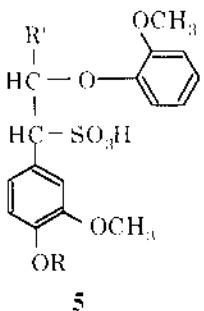
- 2a) R = H
2b) R = CH₃



- 3a) R = H
3b) R = CH₃:



- 4a) R = H
4b) R = CH₃



- 5a) R = COCH₃; R' = CH₂OCOCH₃
5b) R = CH₃; R' = CH₂OCOCH₃
5c) R = COCH₃; R' = H
5d) R = CH₃; R' = H

Sơ đồ 9.21. Phản ứng của các chất mô phỏng lignin trong quá trình nấu sulfit

Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, các chất sau phản ứng còn chứa một lượng chất ban đầu không phản ứng có dấu vết của guaiacol và các hợp chất đặc trưng phenol không xác định rõ cấu trúc.

Ngoài ra, trong quá trình phản ứng, dạng phenol tự do bị ngưng tụ mạnh, tạo thành hợp chất cao phân tử.

Để làm sáng tỏ cơ chế thế nucleophil, các nhà nghiên cứu đã tiến hành sulfo hoá dạng erythro và threo của các hợp chất 1a, 1b, 1c, 1d.

Không phụ thuộc vào cấu tạo lập thể ban đầu của chất mô phỏng, sản phẩm thu được đều chứa hỗn hợp các đồng phân với tỷ lệ hầu như không đổi.

Từ đó, các tác giả cho rằng, không phụ thuộc vào cấu trúc phenol tự do hay phenol thế, các phản ứng đều xảy ra theo cơ chế S_N1.

Tuy nhiên ở pH cao hơn 2, quá trình diễn ra ở C_α giống như thế nucleophil trong trường hợp có cản trở không gian, theo cơ chế S_N2.

Nếu như quá trình hoàn toàn theo cơ chế S_N1, sự chuyển hoá các dạng đồng phân lập thể sẽ đưa tới tỷ lệ erythro : threo = 1 : 1. Sự vượt trội của dạng erythro trong sản phẩm sulfo hoá chứng tỏ quá trình epime hoá xảy ra trước phản ứng thế nucleophil (xem khái niệm epime ở chương 2, T1).

Ở một số dạng cấu trúc của lignin, nhờ hiệu ứng điện tử diễn ra trong nhóm thế tại vị trí α và β, cơ chế S_N1 sẽ ưu tiên hơn.

Trong quá trình sulfo hoá cũng xuất hiện các hợp chất cao phân tử. Điều này chứng tỏ, ở điều kiện nấu sulfit cũng tồn tại phản ứng tách loại và ngưng tụ cạnh tranh với phản ứng sulfo hoá.

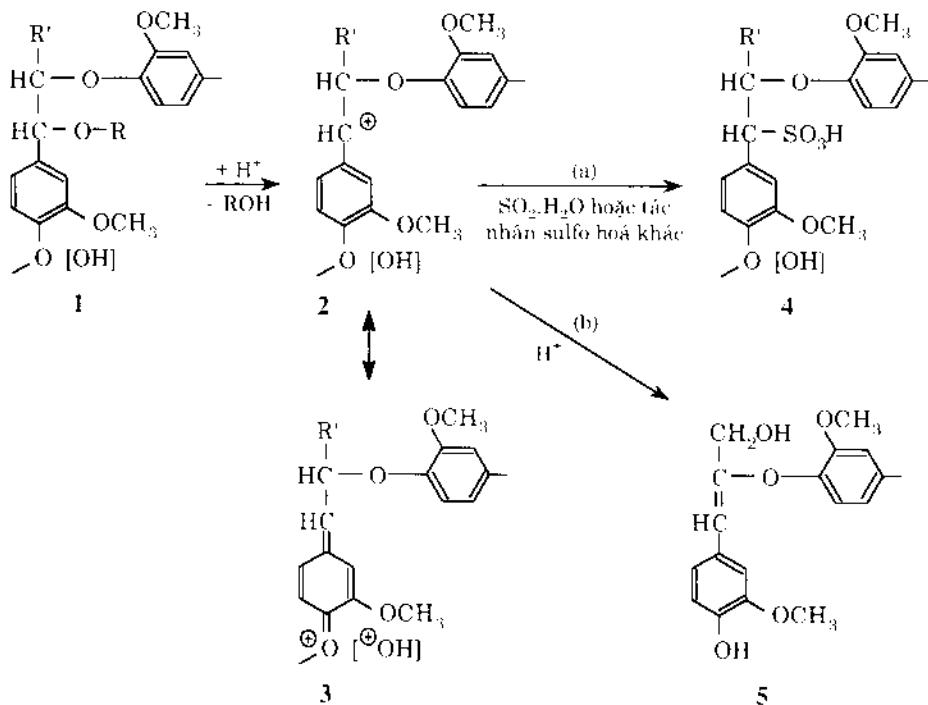
Từ các thực nghiệm và phân tích lý thuyết ở trên, các tác giả cho rằng, quá trình sulfo hoá lignin xảy ra theo sơ đồ 9.22.

Dưới tác dụng của H⁺, liên kết ete ở C_α bị đứt, xuất hiện ion cacboni ở vị trí α (2). Ion benzyl dễ hình thành do tồn tại dạng cộng hưởng.

Tiếp đó, xảy ra quá trình sulfo hoá ở C_α do sự tấn công của ion bisulfit (hoặc SO₃⁻ hydrat hoá), tạo thành axit lignosulfonic (4).

Với điều kiện phản ứng như trên, liên kết ete β-aryl không bị phân huỷ.

Trong nguyên liệu gỗ, ví dụ, gỗ lá kim, dạng liên kết ete mạch hở C_α-OR chỉ chiếm 6 ± 8%, nhưng sự phân huỷ liên kết này cũng góp phần quan trọng vào quá trình hòa tan lignin.



Sơ đồ 9.22. Phản ứng sulfo hoá lignin dạng phenol và phenol thê (liên kết β -aryl không bị phân huỷ)

R = H, alkyl, aryl

a) R' \neq CH₂OH và cả R' = CH₂OH;

b) R = CH₂OH, cấu trúc phenol tự do.

9.2.2.2. Phản ứng ở cấu trúc ete mạch vòng

a) Cấu trúc ete vòng coumaran

Sự biến đổi cấu trúc vòng coumaran trong quá trình sulfit chưa được sáng tỏ hoàn toàn.

Freudenberg cho rằng, dưới tác dụng của dịch sulfit, liên kết ete trong cấu trúc coumaran bị dứt, rồi xuất hiện nhóm sulfo ở C_α.

Tuy nhiên, một số tác giả khác nhận thấy quá trình hoá học ở cấu trúc vòng này còn diễn ra phức tạp hơn, trong đó xuất hiện thêm những liên kết mới.

b) Cấu trúc ete vòng pinoresinol

Người đầu tiên thực hiện quá trình sulfo hoá hợp chất dạng pinoresinol trong cấu trúc phenol tự do của lignin là Erdtman (1943).

Khi cho các chất dạng này tác dụng với dịch sulfit, pH = 1,5 ÷ 2,0, nhiệt độ 135°C, các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm dạng nhựa.

Sau đó, nhiều công trình khác đã được thực hiện.

Khi sulfo hoá các chất cấu trúc phenol tự do, pH = 2,0 ÷ 11,0, một số tác giả nhận thấy, ở pH = 2,0, 18% lượng mẫu bị hoà tan. Nhưng với pH ≥ 6, có tới 93 ÷ 99% chất ban đầu chuyển vào dung dịch. Ở pH 6,0 và 8,0, sản phẩm vô định hình được tách ra, với hàm lượng lưu huỳnh cao, có giải hấp thụ UV đặc trưng cho nhóm chức rượu guaiacylic.

Với cấu trúc phenol thế, ở pH = 2,0 ÷ 3,0, một phần chất ban đầu chuyển thành sản phẩm ngưng tụ vô định hình không chứa lưu huỳnh.

Trong khoảng pH = 4,0 ÷ 6,0, quá trình sulfo hoá diễn ra chậm, chỉ chuyển 8 ÷ 9% chất ban đầu vào dung dịch.

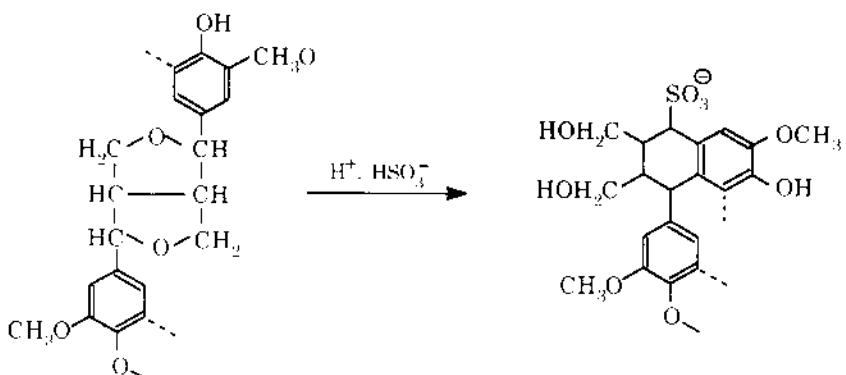
Trong môi trường kiềm, phản ứng xảy ra rất chậm, rất ít sản phẩm chuyển hoá.

Để nghiên cứu cơ chế phản ứng, một số tác giả đã tiến hành quá trình sulfo hoá trong môi trường axit và nghiên cứu sản phẩm bằng phương pháp NMR và khói phổ. Các tác giả đã xác định được là trong sản phẩm có chứa dạng dime với liên kết C-C mới, như ở sơ đồ 9.23.

9.2.2.3. Cấu trúc lignin có liên kết C=C ở α và β

Tỷ lệ dạng cấu trúc này ở lignin không lớn, nhưng trong quá trình nấu xylanluloza, loại hợp chất này được tạo ra thêm từ các hướng phản ứng khác. Do đó, đơn vị cấu trúc này cũng đóng vai trò nhất định trong quá trình sulfo hoá.

Đặc điểm lớn của nhóm cấu trúc này là có hệ thống liên hợp điện tử gồm vòng thơm và liên kết kép ở α, β.



Sơ đồ 9.23. Phản ứng ở cấu trúc ete vòng pinoresinol

Khả năng sulfo hoá của rượu coniferyllic đã được Klason phát hiện từ 1897. Từ đó, nhiều tác giả đã nghiên cứu về quá trình sulfo hoá nhóm cấu trúc lignin này.

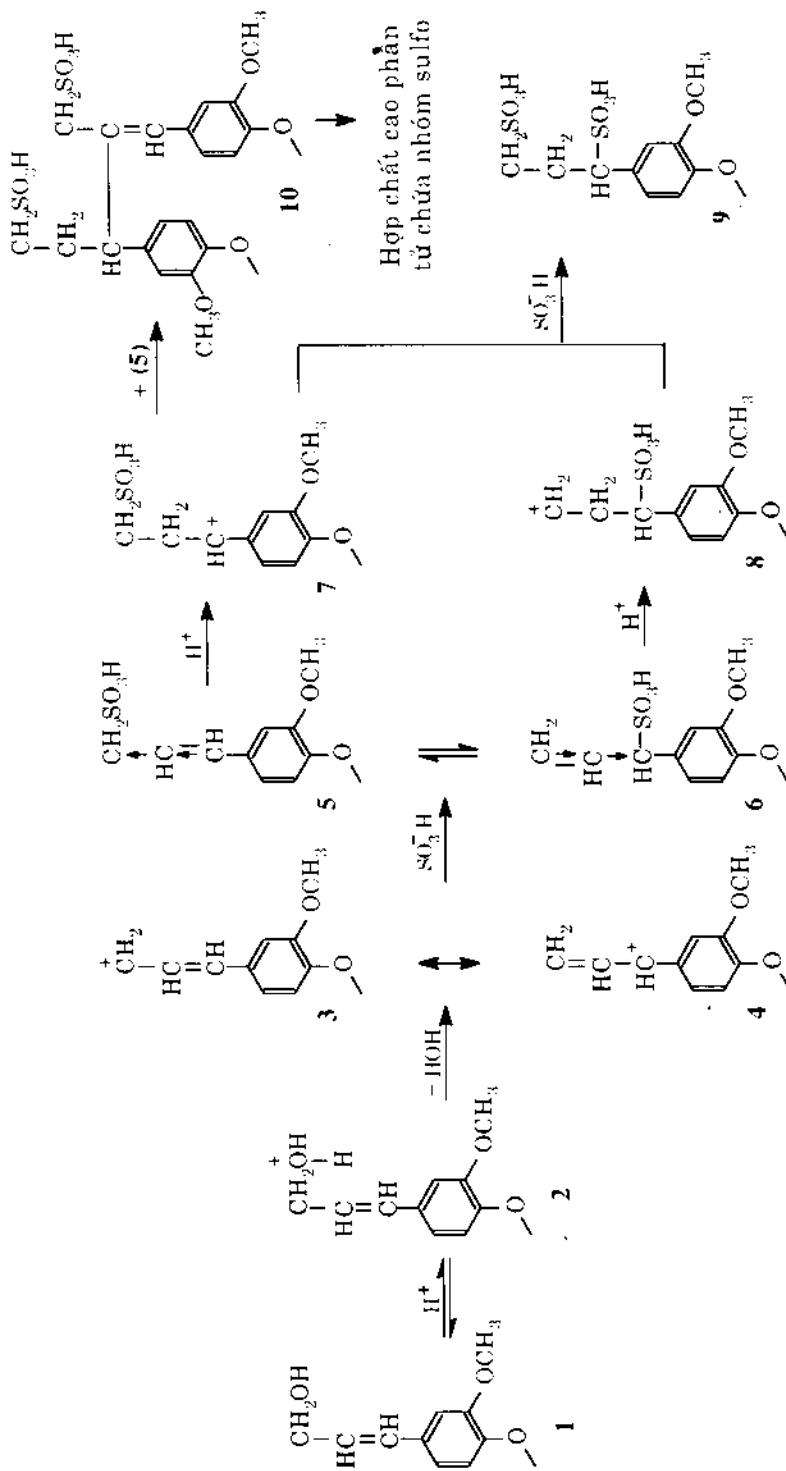
Từ kết quả của nhiều công trình, bức tranh chung về biến đổi hóa học của lignin có cấu trúc coniferyllic được thể hiện ở sơ đồ 9.24.

Trước tiên, proton tấn công vào hydroxyl của metyol. Sau đó, xảy ra phản ứng tách nước, hình thành ion cacboni ở γ (3), tồn tại cộng hưởng với dạng cacboni ở α (4). Các dạng cộng hưởng này tham gia phản ứng, tạo ra axit monosulfonic (5) và (6).

Ở giai đoạn tiếp theo, quá trình sulfo hoá tiếp tục diễn ra bằng cách cộng hợp ion bisulfit vào nối đôi, theo cơ chế nucleophil, dưới tác dụng của xúc tác axit. Nhờ hiệu ứng $-I$, nhóm sulfo ở vị trí β của cả hai loại axit sulfonic có mật độ điện tử cao hơn, trở thành đích tấn công của proton. Nhờ đó, hợp chất disulfonic hình thành, với nhóm sulfo ở α và γ .

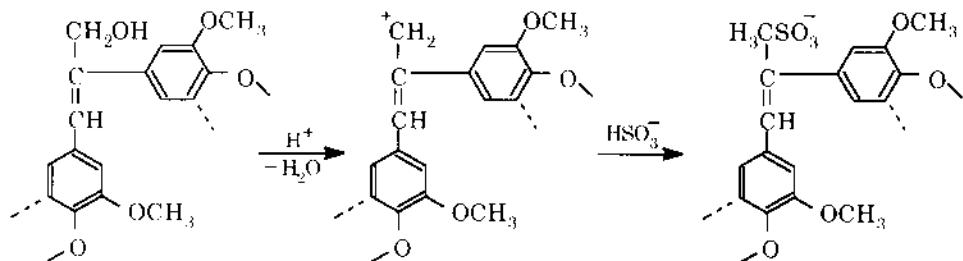
Ngoài phản ứng chính, proton cũng làm xúc tác cho quá trình trùng hợp các hợp chất không no (5) theo cơ chế cation, tạo thành dime và có thể tiếp tục phát triển mạch thành polyme.

Cấu trúc lignin kiểu stilben, với liên kết kép ở α và β cũng là sản phẩm trung gian thường được tạo ra trong quá trình nấu xylanluloza theo phương pháp sulfit axit.



Sơ đồ 9.24. Phản ứng của cấu trúc coniferylic dưới tác dụng của dung dịch nấu sulfit, môi trường axit.

Tương tự như ở sơ đồ 9.24, cấu trúc stilben với nhóm methylol ở γ có thể tham gia phản ứng sulfo hoá theo sơ đồ 9.25, tạo thành hợp chất chứa nhóm sulfo ở C γ .



Sơ đồ 9.25. Phản ứng của nhóm cấu trúc stilbel trong quá trình nấu xyluloza theo phương pháp sulfit axit.

9.2.2.4. Cấu trúc lignin chứa nhóm cacbonyl

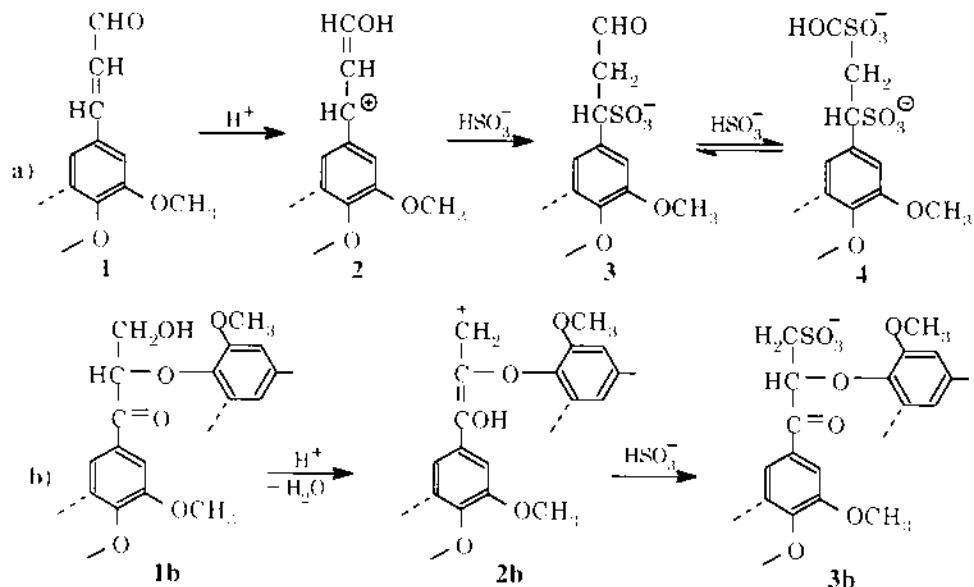
Dưới tác dụng của dịch nấu sulfit axit, nhóm cấu trúc của lignin chứa cacbonyl cũng tham gia phản ứng.

- Cấu trúc dạng coniferaldehyt vừa chứa nhóm aldehyt vừa có nối đôi, phản ứng tạo hợp chất disulfonic theo sơ đồ 9.26a.

Sau khi kết hợp proton vào nhóm cacbonyl, xuất hiện dạng ion cacboni ở α (2). Cacboni phản ứng với ion bisulfit tạo thành hợp chất monosulfonic (3). Phản ứng cộng hợp ion bisulfit vào nhóm cacbonyl dẫn tới hợp chất disulfonic (4).

- Trường hợp cấu trúc dạng xeton vừa chứa nhóm xeton vừa có nhóm methylol ở γ , phản ứng dẫn tới sản phẩm monosulfonic, với nhóm sulfo ở γ . Quá trình được mô tả ở sơ đồ 9.26b.

Trước hết, proton tấn công vào hydroxyl của methylol. Sau khi tách nước, xuất hiện ion cacboni ở γ . Ion bisulfit phản ứng với cacboni, tạo thành hợp chất sulfonic. Trong trường hợp này, nhóm xeton không tham gia phản ứng sulfo hoá.

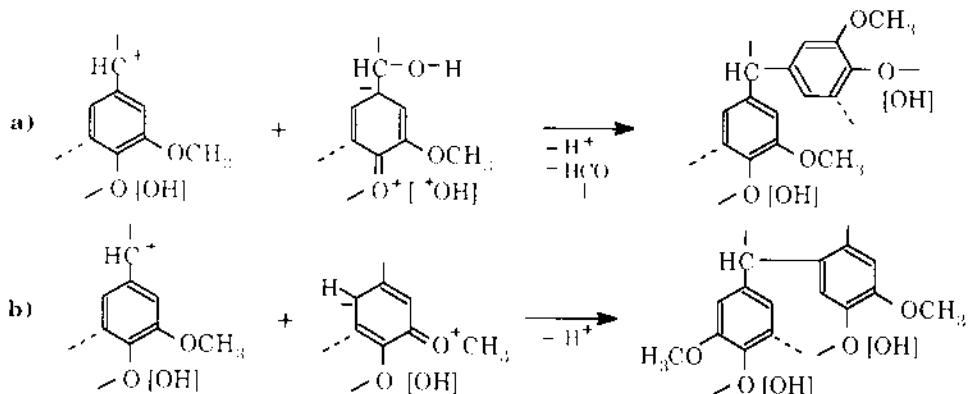


Sơ đồ 9.26. Biến đổi hóa học ở đơn vị cấu trúc chứa nhóm carbonyl:
a. Cấu trúc aldehyt; b. Cấu trúc xeton có OH ở C_γ.

9.2.2.5. Phản ứng ngưng tụ lignin trong môi trường axit

Song song với quá trình dứt liên kết ete ở C_α và sulfo hoá ở α, γ, lignin còn tham gia phản ứng ngưng tụ, tăng kích thước phân tử, cản trở sự hòa tan lignin vào dịch nấu.

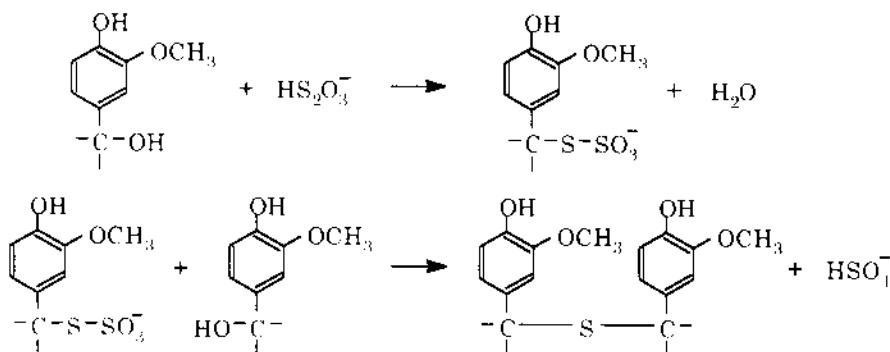
Ion carbonyl có thể tham gia phản ứng sulfo hoá, nhưng cũng sẵn sàng kết hợp với đơn vị cấu trúc khác của lignin, tạo ra liên kết C-C. Một số hướng phản ứng ngưng tụ được trình bày ở sơ đồ 9.27a và 9.27b.



Sơ đồ 9.27. Một số hướng phản ứng ngưng tụ lignin.

Theo (a), phản ứng ngưng tụ tạo ra liên kết mới C_α-C₁. Ở (b), liên kết mới là C_α-C₆.

Lignin cũng có thể ngưng tụ do các biến đổi hóa học với sự tham gia của ion thiosulfat. Ion này xuất hiện trong dịch nấu do chuyển hóa bisulfit. Quá trình ngưng tụ lignin theo hướng này được minh họa ở sơ đồ 9.28.



Sơ đồ 9.28. Phản ứng ngưng tụ lignin dưới tác dụng của thiosulfat.

Nói chung, quá trình ngưng tụ làm tăng khối lượng phân tử lignin, giảm khả năng hòa tan của chúng. Song, đối với ete vòng, ví dụ, pinoresinol, quá trình ngưng tụ có thể diễn ra trong phạm vi dime. Trong trường hợp đó, khối lượng phân tử không tăng, nhưng dù sao các liên kết C-C mới cũng làm giảm cơ hội phản ứng phân huỷ để hòa tan lignin.

Trong quá trình sulfit axit, lignin không những ngưng tụ với nhau mà còn có thể ngưng tụ với nhựa cây đặc trưng phenol. Vì vậy, những loại gỗ này không thích hợp với phương pháp nấu sulfit axit.

9.2.3. Phản ứng hóa học ở các nhóm cấu trúc của lignin trong quá trình sulfit trung tính và sulfit môi trường kiềm

9.2.3.1. Quá trình sulfit trung tính

Quá trình sulfit trung tính, trong đó dung dịch nấu xylanluloza có pH ban đầu là 7,0. Nhưng thực tế phản ứng cũng xảy ra trong môi

trường kiềm. Vì ở nhiệt độ cao, ion sulfit bị thuỷ phân, tạo ra môi trường kiềm theo sơ đồ:



Do đó, phản ứng sulfo hoá trong môi trường trung tính cũng tiến hành dưới tác dụng của xúc tác bazơ, trong đó, phần tử động học là ion phenolat.

Tác nhân nucleophil chủ yếu là ion sulfit.

Ở pH = 7.0, trong dung dịch tồn tại tỷ lệ giữa ion sulfit và bisulfit là 1 : 1. Khi pH tăng lên, thành phần ion sulfit cũng tăng lên.

Hơn nữa, như đã phân tích ở phần trước, mức độ nucleophil của ion sulfit cao hơn nhiều so với ion bisulfit.

a. Cấu trúc ete mạch hở

Để nghiên cứu quá trình sulfit các nhà khoa học cũng sử dụng các chất mô phỏng cho các dạng cấu trúc của lignin. Một trong những người đầu tiên dùng các chất mô phỏng để nghiên cứu là Lindgren (1947). Từ đó nhiều công trình khác đã được công bố, dần dần làm sáng tỏ biến đổi hoá học của lignin trong quá trình nấu sulfit trung hoà và kiềm.

Trong quá trình sulfit trung tính, các phần lignin có cấu trúc phenol tự do là cấu tử chủ yếu tham gia phản ứng phân huỷ và sulfo hoá (sơ đồ 9.30).

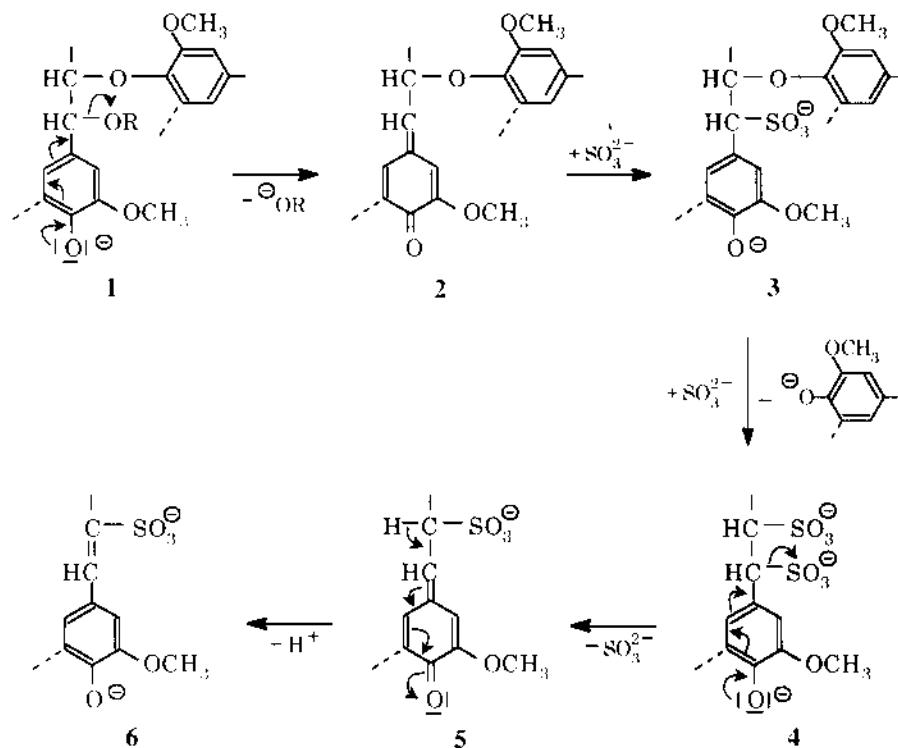
Đầu tiên, đơn vị phenyl propan chuyển về dạng quinon metit (metylenquinon) (2), đồng thời tách loại hydroxy benzylic hoặc RO khỏi C_α.

Dạng quinon metit phản ứng với ion sulfit (hoặc bisulfit) tạo thành hợp chất sulfonat có nhóm sulfo ở vị trí C_α (3). Sự có mặt của nhóm sulfo mang điện tích âm tạo thuận lợi cho phản ứng phân huỷ liên kết ete ở β và đính nhóm sulfo vào vị trí này (4).

Ở hợp chất (4), hiệu ứng điện tử dien ra, tạo điều kiện tách nhóm thế SO₃⁻ ra khỏi C_α, dẫn tới dạng quinon metit (5). Sau khi tách

hydro khỏi C_β, dạng (5) chuyển thành dạng styren chứa nhóm sulfo ở C_β (6). Quá trình này diễn ra mạnh khi pH > 7.

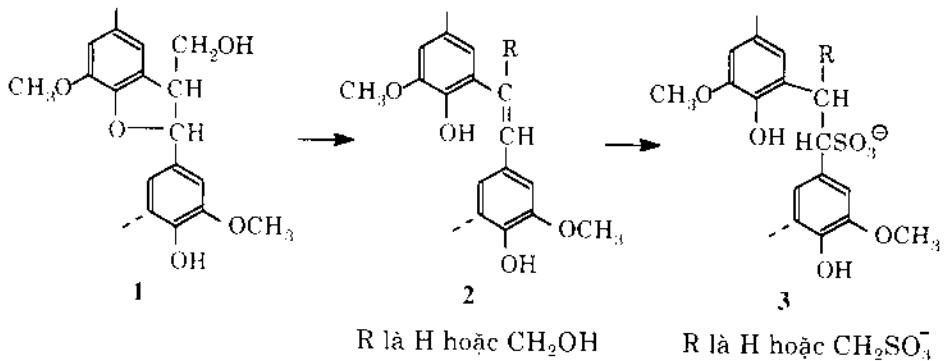
Sự phân huỷ liên kết ete ở α và β tạo thêm các đơn vị cấu trúc phenol tự do, thúc đẩy quá trình phân huỷ và sulfo hoá hoà tan lignin.



Sơ đồ 9.30. Phản ứng ở cấu trúc phenol tự do: phân huỷ liên kết ete ở α và β. R = H, alkyl, aryl

b. Cấu trúc ete vòng

Vòng phenylcoumaran (cũng như vòng pinoresinol) có thể tham gia phản ứng theo hai hướng: sulfo hoá bình thường, tạo hợp chất sulfo ở α và γ (3), hoặc tách loại methylol, tạo thành các dạng có cấu trúc liên hợp điện tử (2) (sơ đồ 9.31).

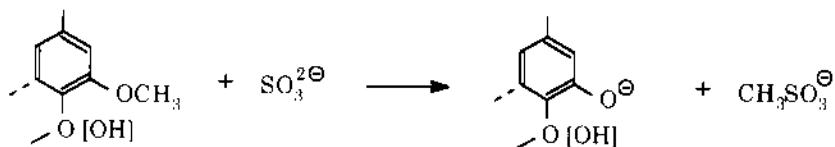


Sơ đồ 9.31. Phản ứng sulfo hoá và phản ứng tách loại metyol ở cấu trúc ete vòng phenylcoumaran.

Các chuyển hoá ở cấu trúc vòng không dẫn tới đứt liên kết C–C giữa các đơn vị cấu trúc phenylpropan, do đó, không làm giảm độ biến về kích thước phân tử lignin.

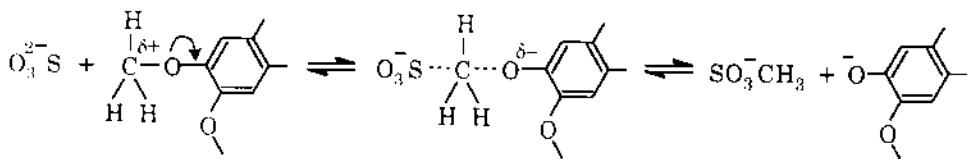
c. Phân huỷ liên kết ete methylaryl

Nhóm metoxy khá bền trong điều kiện nấu sulfit axit. Tuy nhiên, khi nấu xylanluloza theo phương pháp sulfit trung tính, liên kết ete methylaryl lại bị phân huỷ, tạo thành phenolat và metansulfonat (sơ đồ 9.32).



Sơ đồ 9.32. Phân huỷ ete methylaryl khi nấu sulfit trung tính.

Phản ứng phân huỷ ete methylaryl theo cơ chế S_N2 (sơ đồ 9.33).



Sơ đồ 9.33. Cơ chế phản ứng phân huỷ liên kết ete methylaryl.

9.2.3.2. Quá trình sulfit môi trường kiềm

Xenluloza cũng được sản xuất theo phương pháp sulfit môi trường kiềm.

Phản ứng của lignin trong quá trình này có nhiều điểm tương đồng với sulfit trung tính cũng như phương pháp nấu xenluloza sulfat.

Trong quá trình sulfit môi trường kiềm, phản ứng phân huỷ este β -aryl xảy ra ở cả cấu trúc phenol tự do và phenol thế.

Quá trình ngưng tụ lignin diễn ra ít hơn so với phương pháp sulfat.

Chương 10

CÁC CHẤT TRÍCH LY

10.1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ CÁC CHẤT TRÍCH LY

Ngoài các cấu tử chính của thành tế bào là xcnluloza, hemi-xenluloza và lignin, gỗ cũng như các thực vật nói chung còn chứa một hàm lượng nào đó các chất trích ly.

Chất trích ly là nhóm các hợp chất có thể hòa tan được trong nước hoặc dung môi trung hoà. Dung môi hữu cơ có thể là etylic, axeton, diolometan hoặc một số hỗn hợp dung môi.

Các chất trích ly bao gồm nhiều loại hợp chất có cấu tạo phân tử khác nhau, với những nhóm chức khác nhau, như các chất mạch béo, hợp chất họ tecpen, các polyphenol, một số cacbohydrat và dẫn xuất cũng như hợp chất chứa nitơ và một số muối khoáng...

Thông thường chất trích ly tập trung ở vỏ nhiều hơn ở phần thân gỗ. Một số loài cây lại có chất trích ly ở rễ, hoa, lá hoặc quả.

Ở các loại cây có họ hàng với nhau, chất trích ly thường tương tự nhau, tuy vậy, cũng có thể có những đặc điểm riêng đối với từng loài.

Các chất trích ly ở cây lá kim và cây lá rộng có nhiều nét khác nhau.

Nhiều cây lá kim có hệ thống kẽm dẫn nhựa dọc và ngang thân. Nhựa được sinh ra từ các tế bào bao quanh kẽm dẫn nhựa. Loại nhựa này được gọi là nhựa dầu (oleoresin). Ở gỗ lá kim, nhựa dầu chứa nhiều chất họ tecpen và dẫn xuất, đặc biệt là axit nhựa. Ở gỗ thông, hàm lượng axit nhựa trong nhựa dầu có thể chiếm tới 70 ÷ 80%.

Ở gỗ lá kim, ngoài nhựa dầu có trong kẽm dẫn nhựa, nhựa cây còn nằm trong tế bào parenchym. Hơn 95% tế bào parenchym nằm ở tia gỗ. Ở phần gỗ giác, các tế bào này là tế bào sống. Ở phần gỗ lõi, các tế bào này ngừng hoạt động. Nhựa trong parenchym bao gồm chủ yếu là este

của axit béo và các hợp chất sterol.

Trong quá trình nấu xyluloza từ dăm gỗ lá kim, nhựa trong kẽm dăm nhựa dễ bị phân tán vào dịch nấu.

Ngược lại, nhựa trong tế bào parenchym thường nằm lại trong đó, đặc biệt khi ruột (khoang) tế bào nhỏ và thành tế bào chắc.

Đối với những loại nguyên liệu có tế bào parenchym như vậy, để giảm bớt hàm lượng nhựa trong bột xyluloza, cần tiến hành sàng chọn để tách bớt tế bào parenchym chứa nhựa.

Gỗ lõi của cây lá kim thường chứa nhiều chất trich ly. Gỗ lõi bắt đầu hình thành cùng với sự chấm dứt hoạt động sinh học của tế bào parenchym.

Trong quá trình hình thành gỗ lõi, nhiều phản ứng hóa học xảy ra. Một lượng lớn chất trich ly xuất hiện, thâm khắp phần gỗ lõi.

Hàm lượng chất trich ly có thể tăng từ 4% lên 12 - 14% ở các loại gỗ thông.

Chất trich ly của gỗ lõi thường chứa nhiều polyphenol, có tác dụng bảo vệ cây khỏi sự phá hoại của vi sinh vật và côn trùng.

Chất trich ly ở gỗ lá rộng khác với gỗ lá kim.

Gỗ lá rộng không có kẽm dăm nhựa như ở trong gỗ lá kim. Do đó, gỗ lá rộng không có nhựa dầm.

Nhựa ở gỗ lá rộng tập trung ở tế bào parenchym nối với ống dẫn.

Nhựa gỗ lá rộng gồm có chất béo, sáp, hợp chất sterol...

Cũng như ở gỗ lá kim, khả năng thấm hóa chất để tách nhựa khỏi tế bào parenchym phụ thuộc vào kích thước mao quản cũng như độ bền cơ học của tế bào tia parenchym.

Khả năng tách nhựa khác nhau phụ thuộc vào các loài cây.

Nói chung, những loại gỗ nhiều nhựa không thích hợp với quá trình nấu xyluloza theo phương pháp sulfit.

Đối với nguyên liệu gỗ nhiều nhựa, các nhà sản xuất thường dùng phương pháp nấu sulfat.

Tuy vậy, trong nhiều trường hợp, chẳng hạn ở gỗ bạch đàn, sự có mặt của nhựa cũng gây ảnh hưởng xấu ít nhiều tới quá trình nấu sulfat, tẩy, rửa bột xenluloza.

Hàm lượng và thành phần các chất trích ly phụ thuộc vào loài cây, phụ thuộc vào các bộ phận của cây cũng như điều kiện sinh trưởng của chúng.

Tùy mục đích sử dụng, ta có thể khai thác chất trích ly ở hoa, lá, quả, vỏ, thân gỗ hoặc rễ cây.

Chất trích ly thường được phân chia thành các nhóm sau:

- Hợp chất mạch béo, như axit béo, chất béo...
- Các hợp chất dây tecpen và dẫn xuất, gọi chung là tecpenoit hoặc đơn giản gọi là các chất tecpen.
- Các hợp chất phenol như flavonoit, lignan, stilben...
- Cacbohydrat như đường, oligosaccarit, một số ít polysaccarit.
- Các hợp chất chứa nitơ.
- Các chất vô cơ...

Về thuật ngữ chỉ các hợp chất trong nhóm chất trích ly, chúng tôi cố gắng giữ nguyên gốc từ tiếng Anh để người đọc dễ tra cứu.

10.2. CÁC LOẠI CHẤT TRÍCH LY

10.2.1. Các hợp chất mạch béo

Ở phần này để đỡ lẩn lộn với các thuật ngữ chất béo, axit béo... chúng ta có thể dùng thuật ngữ aliphatic để chỉ nhóm chất mạch béo.

Trong các chất trích ly của gỗ có thể có các hợp chất sau: alkan, rượu, axit béo, chất béo (este của glyxerin với axit béo), sáp (este của axit béo với các rượu không phải là glyxerin), polyestolit...

Các hợp chất aliphatic trong chất trích ly của gỗ được trình bày tóm lược ở bảng 10.1.

Các hợp chất alken thường chỉ có ở một số ít loài cây.

Rượu mạch béo cũng tồn tại với hàm lượng nhỏ. Rượu chủ yếu là

arachinol (C_{20}), behenol (C_{22}) và một phần là lignocerol (C_{24}).

Các chất loại này khá bền dưới tác động của hoá chất.

Hợp chất aliphatic chủ yếu của thực vật là axit béo.

Bảng 10.1. Các chất dãy aliphatic trong gỗ và vỏ cây

	alkan và alcol	
<i>n</i> -alkan	$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$	$n = 8 \div 30$
Alcol	$CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$	$n = 16 \div 22$
Axit béo	$CH_3-(CH_2)_n-COOH$	$n = 10 \div 24$
Chất béo (este của glyxerin)	$ \begin{array}{c} CH_2-O-R' \\ \\ CH-O-R'' \\ \\ CH_2-O-R''' \\ \end{array} $	R', R'', R''' là gốc của axit béo hoặc H
Sáp (este của các loại ruou khác)	$ \begin{array}{c} R-C(=O)-O(CH_2)_n-CH_3 \\ \\ R-C(=O)-O-sterol \\ \\ R-C(=O)-O-tecpenol \\ \\ \end{array} $	R: gốc axit béo
Suberin (polyestolit)	Chứa các liên kết đặc trưng như: $ \left[O-(CH_2)_n-C(=O)- \right]_n \quad n = 18 \div 28 $ $ \left[O-(CH_2)_n-O-C(=O)-(CH_2)_n-C(=O)- \right]_n $	

Axit béo có thể tồn tại dạng tự do hoặc dưới dạng este của glyxerin gọi là chất béo, hoặc este của rượu khác gọi là sáp. Chất béo thường tập trung ở hạt, nhưng cũng có trong phần gỗ, thậm chí một số loại gỗ chứa hàm lượng khá lớn chất béo. Axit béo và chất béo là cấu tử chính của nhựa trong tế bào parenchym của gỗ lá kim và lá rộng. Đó là nguồn dự trữ dinh dưỡng của cây.

Este quan trọng nhất của axit béo là triglyxerit. Ngoài ra cũng có mono và diglyxerit.

Axit béo cũng tạo este với một số rượu có phân tử lượng lớn hơn glyxerin, như dẫn xuất rượu của dãy tecpen hoặc rượu sterol. Các este này được gọi là sáp.

Axit béo có thể là no hoặc không no (bảng 10.2).

Axit không no thường gặp là axit oleic, linoleic và linolenic.

Đó là những axit không no có 18 nguyên tử cacbon, tương ứng có một, hai và ba nỗi đôi trong phân tử.

Do có các nỗi đôi nên các axit không no thường không bền, dễ tham gia phản ứng cộng hoặc bị oxy hóa, trùng hợp...

Linoleic là loại axit không no, có nhiều trong dầu lanh, dầu hướng dương.

Trong tự nhiên, axit này chỉ tồn tại dưới dạng *cis-cis*.

Linoleic được dùng để sản xuất xà phòng, chất bảo vệ nhũ tương, hoặc dùng để sản xuất sơn đóng rắn nhanh.

Axit no thường gặp là palmitic (C_{16}): với hàm lượng ít hơn là các axit no từ stearic (C_{18}) đến lignoxeric (C_{24}).

Ngoài ra, gỗ cũng chứa những axit no khác, như axit lauric (C_{12}), myristic (C_{14}) và nhiều axit khác có mạch cacbon tới C_{26} .

Trong gỗ lá rộng, các chất béo tập trung ở tế bào tia gỗ.

Ở một số loại gỗ lá rộng ôn đới, axit tự do chiếm phần lớn trong số các hợp chất aliphatic của tia gỗ và có một ít ở lớp liên kết các tế bào tracheit cũng như trên vách của các ống dẫn.

Ở một số loài thông, axit tự do chủ yếu có trong tế bào xung quanh kẽm dẫn nhựa, một ít nằm trong tế bào tia và lớp liên kết giữa các tế bào tracheit.

Nói chung axit tự do phân bố khác nhau đối với các loài cây khác nhau.

Hơn nữa, thành phần các axit cũng thay đổi tùy theo loài cây. Ví

dụ, axit oleic có trong gỗ thông nhiều hơn so với gỗ lá rộng.

Trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfat, dưới tác dụng của kiềm nóng, axit không no có thể bị đồng phân hoá.

Như vậy, trong dầu tall có một phần axit linoleic đã đồng phân hoá thành chất có nối đôi liên hợp.

Ngược lại, các axit no khá bền vững trong quá trình nấu.

Các glyxerit dưới tác dụng của kiềm bị xà phòng hoá, giải phóng ra axit tự do và glyxerin.

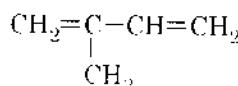
Bảng 10.2. Các axit béo thường có trong chất trích ly của gỗ

Axit no	Công thức ($C_nH_{2n+1}COOH$)	
Lauric	$C_{12}H_{24}COOH$	
Myristic	$C_{14}H_{28}COOH$	
Palmitic	$C_{16}H_{32}COOH$	
Stearic	$C_{18}H_{36}COOH$	
Arachidic	$C_{20}H_{40}COOH$	
Behenic	$C_{22}H_{44}COOH$	
Lignoceric	$C_{24}H_{48}COOH$	
Axit không no		
Palmitoleic	$C_{16}H_{28}COOH$	Δ^9
Oleic	$C_{18}H_{32}COOH$	Δ^9
Linoleic	$C_{18}H_{30}COOH$	Δ^9, Δ^{12}
Linolenic	$C_{18}H_{28}COOH$	$\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$
Eleostearic	$C_{20}H_{40}COOH$	$\Delta^9, \Delta^{11}, \Delta^{13}$
Pinolenic	$C_{18}H_{28}COOH$	Δ^9, Δ^{12}

10.2.2. Các chất tecpen và tecpenoit

Nhựa dầu trong kẽm dẫn nhựa của gỗ lá kim, đặc biệt là thông, chứa nhiều hợp chất tecpen và dẫn xuất của chúng là tecpenoit.

Hydrocacbon dãy tecpen, về hình thức, có thể coi là sản phẩm kết hợp của hai hoặc nhiều phân tử C₅H₈ (2-metylbutadien):



Các hợp chất dãy tecpen gồm:

Monotecpen	C ₁₀ H ₁₆	Gồm: 2 đơn vị isopren
Sesquitecpen	C ₁₅ H ₂₄	3 đơn vị isopren
Ditecpen	C ₂₀ H ₃₂	4 đơn vị isopren
Tritecpen	C ₃₀ H ₄₈	6 đơn vị isopren
Tetrattecpen	C ₄₀ H ₆₄	8 đơn vị isopren
.....		
Polytecpen		n đơn vị isopren

Mặc dù các hợp chất tecpen không phải được tạo thành trực tiếp từ isopren, nhưng về hình thức, có thể dựa vào isopren để xem xét cấu tạo của các chất tecpen.

Tecpen có thể tồn tại ở dạng vòng và không vòng.

Ở dạng không vòng, khi kết hợp hai phân tử isopren thành một phân tử monotecpen thì một nối đôi giảm đi. Do đó, monotecpen mạch thẳng (ví dụ, ocimen) chỉ có ba nối đôi.

Khi monotecpen mạch thẳng đóng một vòng thì một nối đôi lại giảm đi. Do đó, ở phân tử monotecpen dạng hai vòng chỉ có một nối đôi.

Üng với vị trí khác nhau của nối đôi, ta có các đồng phân khác nhau. Ví dụ, α -pinen và β -pinen là hai đồng phân của monotecpen vòng, có vị trí nối đôi khác nhau.

Do cấu tạo của hợp chất dãy tecpen có thể phân tích theo quy tắc isopren, các chất tecpen và dẫn xuất tecpenoït của chúng có thể gọi chung là isoprenoït.

Tuy vậy, trong thuật ngữ thông thường, để đơn giản, một số tác giả vẫn gọi là các chất tecpen.

Tecpenoit có thể là rượu, hợp chất chứa nhóm xeton hoặc chứa nhóm carboxyl.

Các isoprenoit thường tồn tại dưới dạng hỗn hợp của nhiều hợp chất tương tự nhau, rất khó phân riêng.

Một số hợp chất lại dễ dàng đồng phân hoá. Do đó, việc thu nhận và nghiên cứu từng hợp chất riêng biệt không phải là đơn giản.

Vì vậy, trong các công trình khác nhau, số liệu về tính chất vật lý đặc trưng cho từng hợp chất có thể có chênh lệch.

10.2.2.1. Monotecpen và tecpenoit

a) Monotecpen mạch hở và dẫn xuất

Hydrocacbon monotecpen mạch hở ít có mặt trong tự nhiên.

Một số hợp chất loại này là ocimen và myrcen.

Ocimen lần đầu tiên được tách ra từ lá *Ocimum basilicum*.

Đó là hợp chất có ba nối đôi, dễ bị oxy hoá bởi không khí.

Ocimen cũng có thể đồng phân hoá thành alloocimen.

Dưới tác dụng của axit, ocimen bị hydrat hoá thành rượu ocimenol.

Alloocimen không tồn tại trong tự nhiên. Nó được tạo thành do đồng phân hoá α -pinen hoặc ocimen dưới tác dụng của nhiệt.

Alloocimen có hệ ba nối đôi liên hợp, có hoạt tính cao.

Sản phẩm này được dùng trong công nghiệp hữu cơ cao phân tử.

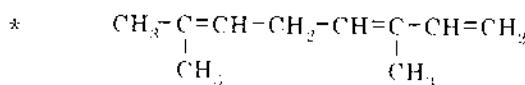
Myrcen có trong chất trích ly của một số thực vật.

Hợp chất này cũng có thể thu được nhờ đồng phân hoá β -pinen dưới tác dụng của nhiệt.

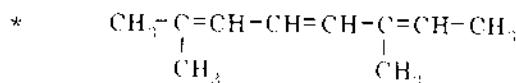
Myrcen cũng chứa ba nối đôi, nên dễ dàng tham gia nhiều phản ứng hoá học.

Các hợp chất hydrocacbon monotecpen mạch hở nói chung ít gặp trong tự nhiên. Phổ biến hơn cá là các dẫn xuất monotecpenoit như rượu, hợp chất carbonyl hoặc este.

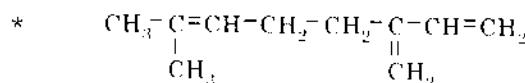
Các rượu thường gặp là geraniol, nerol, linalool... (sơ đồ 10.1).



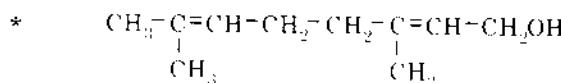
ocimen (2,6-dimetyl octatrien-2,5,7)



alloocimen (2,6-dimetyl octatrien-2,4,6)

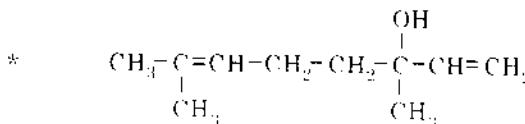


myreen (2-metyl-6-metylen octadien-2,7)



2,6-dimetyl octadien-2,6-ol-8

geraniol (dạng *trans*) và nerol (danh *cis*)



linalool (2,6-dimetyl octadien-2,7-ol-6)

Sơ đồ 10.1. Monotcpen mạch hở và dẫn xuất.

Geraniol là đồng phân *trans* của rượu monotcpen.

Hợp chất này có thể tồn tại ở dạng tự do hoặc dưới dạng este.

Khi đun nóng với alcolat, geraniol đồng phân hoá thành nerol (dạng *cis* của rượu monotcpen).

Geraniol cũng có thể tạo este với một số axit hữu cơ, cho ta chất có mùi dễ chịu.

Geraniol cũng có thể được tạo ra nhờ đồng phân hoá linalool, bằng cách đun nóng với anhydrit axetic.

Geraniol là chất lỏng không màu, có mùi thơm của hoa hồng, được dùng trong công nghiệp nước hoa.

Nerol là đồng phân *cis* của rượu monotecpen. Về tính chất hoá học, hợp chất này không khác mấy so với geraniol, đồng phân *trans* của nó.

Nerol tồn tại trong tự nhiên và cũng có thể thu được nhờ đồng phân hoá linalool.

Nerol cũng có mùi thơm của hoa hồng và được dùng trong công nghệ nước hoa.

Linalool khá phổ biến trong thực vật. Nó tồn tại ở dạng tự do hoặc dưới dạng este của axit hữu cơ.

Linalool dễ bị đồng phân hoá. Dưới tác dụng của axit hữu cơ, chất này đồng phân hoá thành geraniol và nerol. Dưới tác dụng của axit sulfuric, ở nhiệt độ thấp, linalool đồng phân hoá thành tecpineol (rượu monotecpen một vòng).

Khi có mặt anhydrit axetic, $60 \div 70^{\circ}\text{C}$, linalool bị mất nước, tạo thành dipenten và tecpinen.

Dưới tác dụng của nhôm kim loại, linalool đồng phân hoá thành campha và borneol.

Rượu linalool và dẫn xuất este của nó được dùng trong công nghệ nước hoa, vì linalool và este có mùi tử đinh hương.

b) Monotecpen mạch vòng và dẫn xuất

* Monotecpen mạch vòng:

Các hợp chất mạch vòng có mặt nhiều trong dầu thông.

Trong số các monotecpen mạch vòng, α -pinen là hợp chất quan trọng nhất. Đó là thành phần chủ yếu của dầu thông thương mại, nó cũng có trong nhiều loại tinh dầu khác. α -Pinen tồn tại cả dạng *d* và dạng *l*.

α -Pinen có thể tham gia nhiều phản ứng hoá học vì có nối đôi và có cấu trúc vòng dễ đồng phân hoá.

Dưới tác dụng của axit vô cơ, α -pinen hợp nước tạo thành rượu

bornylic và fenchyllic.

α -Pinen cũng dễ bị oxy hoá bởi không khí.

Khi bị oxy hoá, nó có thể tạo thành hợp chất chứa oxy như sobrenol, verbenol và verbenon.

α -Pinen kết hợp với hydroclorua, đồng phân hoá tạo thành bornyl clorua và một số dihydroclorua của limonen.

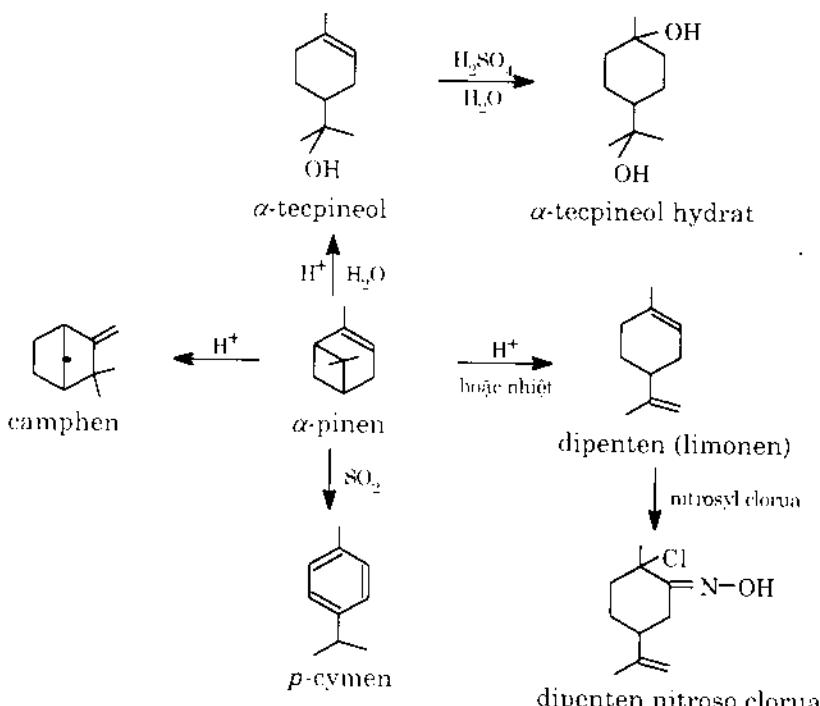
Dưới tác dụng của xúc tác và nhiệt, α -pinen đồng phân hoá thành dipenten, camphen, tecpen mạch hổ (alloocimen) và các sản phẩm khác.

Khi kết hợp với nitrosyl clorua, α -pinen cho dẫn xuất ở trạng thái rắn. Phản ứng này được áp dụng để làm sạch và xác định α -pinen.

α -Pinen được dùng làm nguyên liệu đầu cho tổng hợp campho và các hoá chất khác.

α -Pinen cũng được dùng trong công nghệ sơn.

Một số phản ứng điển hình bắt nguồn từ α -pinen được thể hiện ở sơ đồ 10.2.



Sơ đồ 10.2. Một số sản phẩm từ α -pinen.

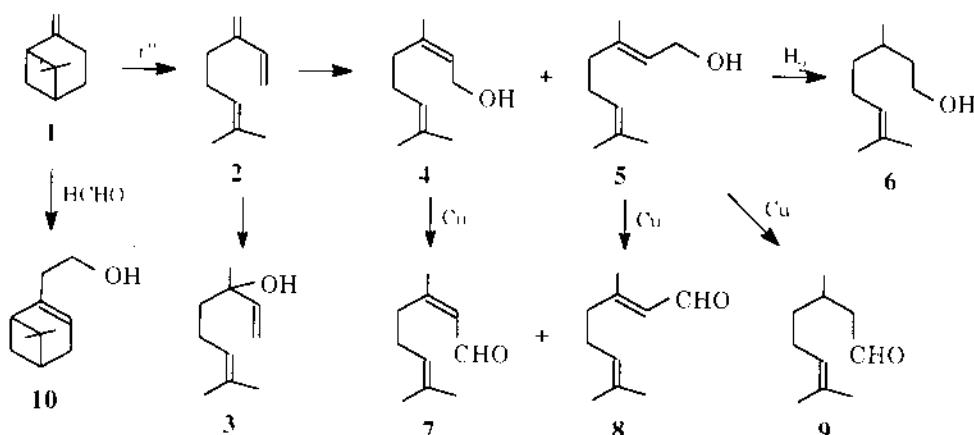
β -Pinen (hoặc nopol) đi kèm α -pinen trong nhiều nguyên liệu thực vật và thường tồn tại ở dạng l.

Khác với α -pinen, β -pinen không tạo sản phẩm kết tinh khi kết hợp với nitrosyl clorua.

Nó có thể bị oxy hoá thành axit nopolic tinh thể.

β -Pinen dễ isome hoá thành α -pinen.

β -Pinen cũng dễ chuyển hoá thành các chất khác. Dựa vào đặc điểm này, ta có thể tổng hợp hàng loạt hợp chất trên cơ sở β -pinen (sơ đồ 10.3).



Sơ đồ 10.3. Một số ví dụ về chuyển hoá β -pinen:

1. β -pinen; 2. myrcen; 3. linalool; 4. nerol; 5. geraniol;
6. citronellol; 7. neral; 8. geranal; 9. citronellal; 10. nopol.

β -Pinen có thể dùng làm nguyên liệu tổng hợp hương liệu hoặc gia vị. Quá trình phản ứng tiến hành như sau:

β -Pinen bị đồng phân hoá dưới tác dụng của nhiệt thành myrcen.

Sản phẩm kết hợp HCl với myrcen tiếp tục phản ứng với natri axetat tạo thành các axetat của linalool, geraniol và nerol.

Các axetat này thuỷ phân, tạo thành các rượu tương ứng.

Linalool và este của nó có mùi tử đinh hương.

Geraniol, nerol và các este của chúng có mùi hoa hồng. Sản phẩm hydro hoá là citronellol cũng có mùi tương tự.

Dưới tác dụng của xúc tác đồng, geraniol, nerol chuyển thành citronellal, geranial và neral.

Citronellal có thể làm hương liệu hoặc dùng làm nguyên liệu tổng hợp citronellol nhờ phản ứng khử.

Citronellal cũng được dùng để tổng hợp hydroxy citronellal nhờ phản ứng hydrat hoá, sau khi cộng hợp với bisulfit để ngăn ngừa phản ứng đóng vòng.

Hydroxy citronellal là hợp chất có mùi hoa lan; geranial và neral thì có hương chanh.

Kết hợp axeton với geranial và neral rồi đồng phân hoá, ta thu được hỗn hợp α -ionon, có mùi hoa violet.

Ngoài ra đồng phân β còn được dùng để tổng hợp vitamin A.

β -Pinen phản ứng với formaldehyt tạo thành nopol, hợp chất được dùng trong công nghiệp nước hoa.

Menthol, một loại rượu mạch vòng, có trong bạc hà, được tổng hợp từ β -pinen.

Đồng phân *l* thu được từ *l*- β -pinen, qua một loạt phản ứng, như hydro hoá, chuyển thành pinan rồi thành 2,6-dimetyl-2,7-octadien, *d*-citronellol, *d*-citronellal, isopulegol.

Sau đó, isopulegol được hydro hoá tạo thành *l*-menthol.

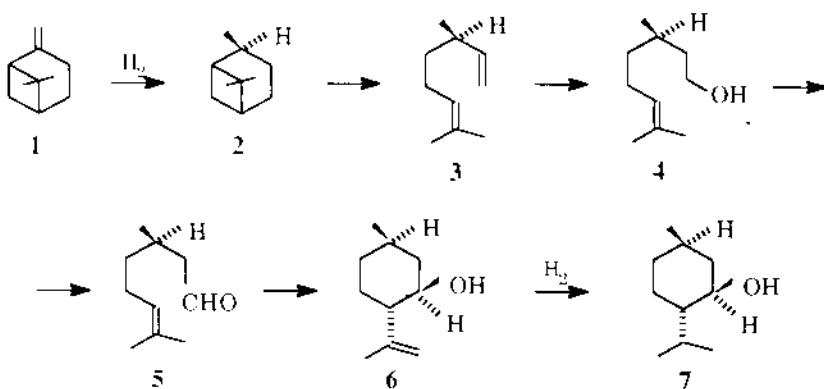
Phương pháp tổng hợp menthol được trình bày ở sơ đồ (10.4).

Menthol raxemic cũng có thể thu được từ 3-menthen qua một số giai đoạn phản ứng: oxy hoá menthen thành rượu rồi oxy hoá tiếp thành menthon, sau đó khử thành *d*, *l*-menthol.

Camphen là monotocpen hai vòng, cũng có các đồng phân quang học.

Do dễ kết tinh nên nó có thể tách riêng dưới dạng tinh khiết.

Cấu trúc vòng của camphen kém bền, dễ đồng phân hoá.



Sơ đồ 10.4. Phương pháp tổng hợp *l*-menthol:

1. *l*- β -pinen; 2. pinan; 3. 2,6-dimetyl-2,7-octadien;
4. *d*-citronellol; 5. citronellal; 6. isopulegol; 7. *l*-menthol.

Camphen có thể bị oxy hoá trực tiếp thành campho, hoặc qua giai đoạn hydrat hoá thành isoborneol rồi oxy hoá tiếp thành campho. Trong quá trình đó, xảy ra một loạt phản ứng mở và đóng vòng.

Camphen có thể thu được từ α -pinen, nhờ chuyển hoá trực tiếp hoặc qua giai đoạn tác dụng với hydrochlorua tạo thành bornylchlorua, sau đó tách loại hydrochlorua chuyển thành camphen.

Nhờ có khả năng phản ứng như trên, camphen là chất trung gian quan trọng của quá trình tổng hợp campho và nhiều chất khác từ pinen.

Clô hoá camphen hoặc hỗn hợp camphen- α -pinen, ta thu được toxaphen dùng làm chất diệt sâu bọ, côn trùng.

Toxaphen là hỗn hợp các đồng phân mà thành phần của hỗn hợp gắn với công thức thực nghiệm $C_{10}H_{10}Cl_8$.

Camphen cũng có trong bạch đàn, long não, hoặc trong lá cam.

Δ^3 -Caren là cấu tử chính của dầu thông Ấn Độ *Pinus longifolia*. Hợp chất này cũng có trong dầu thông ôn đới.

Δ^3 -Caren có mùi dễ chịu. Trong không khí, nó dễ dàng bị oxy hoá và nhựa hoá.

Δ^3 -Caren đồng phân hoá thành sylvestren. Chất này, đến lượt mình, cũng dễ bị nhựa hoá trong không khí.

Khi tác dụng với hydrochlorua, Δ^3 -caren chuyển thành hỗn hợp các hydrochlorua của sylvestren và dipenten.

Limonen (1-metyl-4-isopropyl-cyclohexadien-1,8) là một trong những tecpen đơn vòng quan trọng nhất.

Limonen có nhiều trong thông.

Limonen tương đối ổn định, tuy vậy, cũng có thể bị oxy hoá một phần trong không khí.

Limonen có thể bị hydrat hoá, tạo thành rượu α -tecpineol và rượu hai chức tecpin hydrat.

Limonen và một số tecpenoit có thể tham gia quá trình bắt đốt hoá.

Dưới tác dụng của nhiệt và xúc tác đồng format, limonen chuyển thành hỗn hợp *p*-cymen và *p*-menthan.

β -Phellandren là một trong những cấu tử chính của dầu thông. Nó cũng có trong một số loại tinh dầu khác.

β -Phellandren là monotecpen một vòng.

Do có hệ hai nối đôi liên hợp, nó là một trong những hợp chất tecpen kém bền nhất, có xu hướng polyme hoá khi chưng cất ở áp suất thường.

Ngoài các hợp chất kể trên, trong gỗ cũng có các monotecpen khác như:

- Loại 2 vòng: α -thujen, Δ^1 -caren, santen (có trong bạch đàn và cây lá kim).

- Loại 1 vòng: tecpinolen và α -tecpinen.

Một số hợp chất tecpen dạng vòng thường gấp được trình bày ở số đồ 10.5.



α -pinen



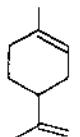
β -pinen



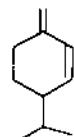
camphen



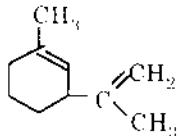
Δ^3 -caren



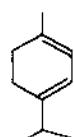
limonen



β -phellandren



sylvestren



α -tecpinen

Sơ đồ 10.5. Một số tecpen dạng vòng thường gặp

* Dẫn xuất của monotecpen mạch vòng trong tự nhiên:

Dẫn xuất quan trọng của monotecpen vòng là các hợp chất chứa nhóm hydroxyl hoặc nhóm carbonyl.

Các dẫn xuất chứa oxy này có nhiều trong tinh dầu một số loại cây lá kim.

Tinh dầu thông lấy từ thân gỗ lâu năm có thể chứa tới 50 ÷ 60% α -tecpineol.

Hợp chất dạng tinh thể trắng campho có nhiều trong cây long não là hợp chất chứa nhóm xeton.

Ngoài ra, một số dẫn xuất khác cũng được khai thác và sử dụng.

• α -Tecpineol:

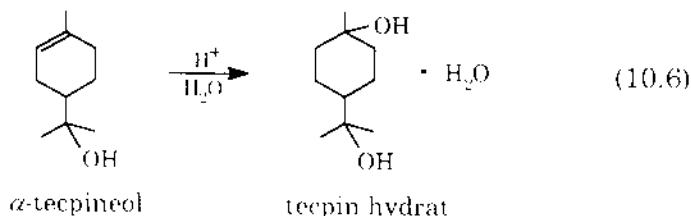
α -Tecpineol là dẫn xuất rượu của monotecpen một vòng.

Đó là cấu tử chủ yếu của tinh dầu thông và cũng có mặt trong tinh dầu long não và một số loại tinh dầu khác.

α -Tecpineol dễ bị dehydrat hoá, hình thành dipenten và các chất tecpen khác, tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng.

α -Tecpineol có thể được tạo thành do dehydrat hoá tecpin hydrat hoặc khi axit sulfuric tác dụng với α -pinen.

Ngược lại, α -tecpineol cũng có thể hydrat hoá, dưới tác dụng của axít, thành tecpin hydrat.



Teepin hydrat được dùng trong y học.

• **Borneol:**

Borneol là rượu tecpen hai vòng, ứng với bốn đồng phân quang học.

Đó là cấu tử quan trọng của tinh dầu long não và cũng có mùi như campho.

Borneol tạo thành nhờ hydrat hóa α -pinen.

Borneol có thể bị oxy hóa thành campho.

Este của borneol là bornylaxetat, có trong tinh dầu của một số cây lá kim.

Este có thể thu được khi cho borneol tác dụng với lượng dư axit axetic.

Bornylaxetat thường được dùng để sản xuất xà phòng.

• **Rượu fenchylic:**

Rượu fenchylic cũng là dẫn xuất của monotecpen hai vòng. Hợp chất này có trong dầu thông hoặc được tạo thành từ pinen. Rượu fenchylic, dạng α và β , ứng với bốn đồng phân quang học.

• **Campho:**

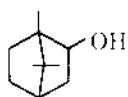
Campho là dẫn xuất chứa nhóm carbonyl của monotecpen hai vòng. Dầu campho thu được từ gỗ và các bộ phận khác của cây long não *Cinnamomum camphora* (Lauraceae).

Dầu này chứa một lượng lớn các chất dãy tecpen và tecpenoit.

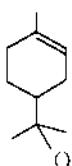
Song có thể một số chất được hình thành ngay trong quá trình chưng theo hơi nước.

Campho là sản phẩm được sử dụng từ lâu. Đó là hợp chất khá bền về hoá học.

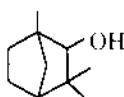
Một số dẫn xuất của monoteopen được thể hiện ở sơ đồ 10.7.



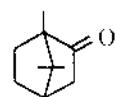
borneol



α -tepineol



rujou fenchyllic



campho

Sơ đồ 10.7. Dẫn xuất monoteopen.

Nói chung, dẫn xuất monoteopen chứa nhóm hydroxyl hoặc carbonyl phổ biến hơn trong tự nhiên so với dẫn xuất chứa nhóm carboxyl.

Một dạng tồn tại khác của monoteopen là *p*-cymen.

Thành phần hóa học của *p*-cymen là C₁₀H₁₆, trong khi đó monoteopen có thành phần hóa học là C₁₀H₁₆, ứng với hai phân tử isopren C₅H₈. Do đó, xét về thành phần hóa học, có thể coi *p*-cymen là hợp chất dehydro hóa của monoteopen.

Hợp chất này có đặc tính thơm, trong khi đó, các monoteopen đã nghiên cứu ở phần trước chỉ là các hợp chất hydrocacbon có chứa nối đôi.

Trong gỗ, *p*-cymen chỉ xuất hiện với hàm lượng nhỏ.

Tuy vậy, dầu thông thu được khi ngưng tụ khí thải của quá trình nấu xylanloza sulfit lại chứa một hàm lượng lớn *p*-cymen. Đó là kết quả của quá trình đồng phân hóa - dehydro hóa, chuyển monoteopen khác thành *p*-cymen. Như vậy, ta có thể tổng hợp được *p*-cymen và các dẫn xuất từ α -pinen.

Dẫn xuất của *p*-cymen chứa nhóm hydroxyl cũng tồn tại trong thực vật.

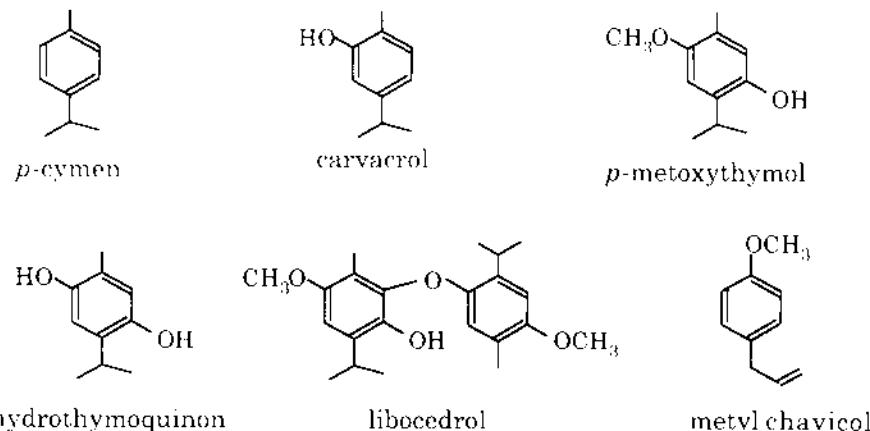
Carvacrol và thymol là các đồng phân của cymen chứa nhóm hydroxyl. Chúng có mặt trong một số loại tinh dầu. Carvacrol tồn tại trong một số loài thuộc họ Cupressaceae.

Carvacrol, *p*-methoxythymol, *p*-methoxycarvacrol, hydrothymoquinon, thymoquinon là các cấu tử dễ bay hơi, có trong tùng hương.

Dehydrodi-*p*-methoxythymol, libocedrol và heyderiol, 6-(*p*-methoxycarboxy)-*p*-methoxythymol cũng trích ly được từ gỗ lõi tùng hương.

Metylchavicol hoặc esdragol tồn tại với lượng nhỏ trong một số loại dầu thông và tinh dầu khác.

Một số dẫn xuất của *p*-cymen được trình bày ở sơ đồ 10.8.



Sơ đồ 10.8. Dẫn xuất của *p*-cymen.

10.2.2.2. Sesquitecpen và dẫn xuất

So với monotecpen, các hợp chất sesquitecpen và dẫn xuất của chúng tồn tại trong tự nhiên với lượng ít hơn.

Sesquitecpen có 15 nguyên tử cacbon, về hình thức là sự kết hợp ba phân tử isopren.

Nhiều sesquitecpen và dẫn xuất có mặt trong bạch đàn, tùng...

Các hợp chất hydrocacbon thường gặp là cadinen, longifolen, cedren, muurolen, α - và β -santalalen.

Cadinen là hợp chất hai vòng, cấu tạo vòng kiểu naphtalen bị khử một phần, chỉ còn lại hai nối đôi.

Cadinen có năm đồng phân, ứng với vị trí nối đôi khác nhau. Khi tác dụng với HCl, các đồng phân đều cho cùng một loại sản phẩm.

Cedren, longifolen là hợp chất ba vòng.

Dẫn xuất sesquitepen chứa nhóm hydroxyl, cacbonyl hoặc cacboxyl.

Rượu α - và β -santalol hoặc cadinol có mặt trong gỗ bạch đàn.

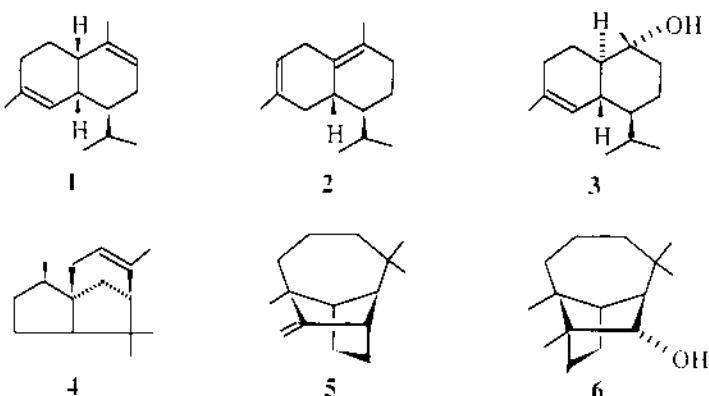
Cedrenol và cedrol có trong tùng.

Lanceol, rượu bậc một một vòng, hoặc guaiol cũng có mặt trong thực vật. Guaiol là hợp chất kiểu azulen bị khử một phần.

Khi hydro hoá, guaiol tạo ra sản phẩm thế của azulen có màu xanh. (Azulen là hợp chất gồm một vòng bảy cạnh, ngưng tụ với vòng năm cạnh, có hệ nối đôi liên hợp. Azulen có số lượng cacbon tương tự naphtalen nhưng cách phân bố cacbon thì khác).

Dẫn xuất chứa nhóm cacbonyl như α - và γ -antlanton cũng có trong gỗ lá kim. Một số dẫn xuất sesquitepen chứa nhóm cacboxyl hoặc vòng lacton cũng được tách ra từ một số loài thuộc Cupressaceae, như axit cuparenic, dẫn xuất axit của chất thơm cuparen.

Một số sesquitepen và dẫn xuất được trình bày ở sơ đồ 10.9:



Sơ đồ 10.9. Sesquitepen và dẫn xuất:

1. α -muurolen; 2. δ -cadinen; 3. α -cadinol;
4. α -cedren; 5. longifolen; 6. juniperol.

10.2.2.3. Ditecpen và dẫn xuất

Ditecpen và dẫn xuất có thể là hợp chất mạch hở, một vòng, hai hoặc ba vòng và thường chứa nhiều nối đôi. Ditecpen hydrocacbon ít tồn tại trong tự nhiên.

Camphoren là một ditecpen hydrocacbon, có trong dầu long nǎo.

Thunbergen là hợp chất một vòng.

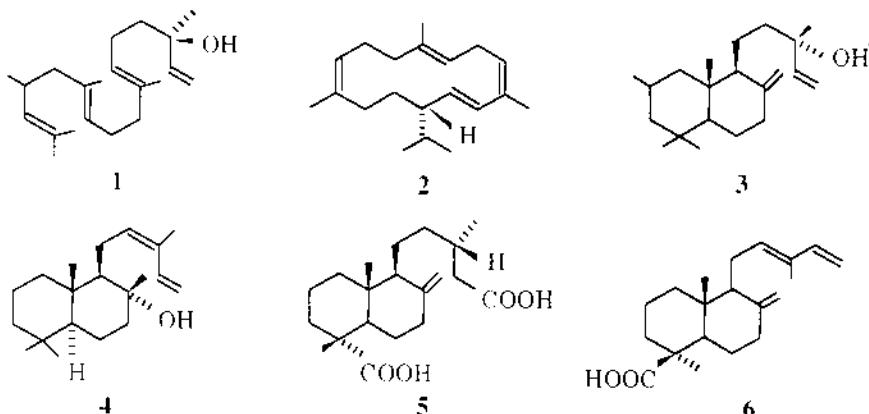
Ditecpenoït chứa nhóm hydroxyl như phytol, rượu mạch hở, có một nối đôi trong phân tử. Phytol có thể thu được khi xà phòng hoá clorophyl.

Dẫn xuất phổ biến nhất của ditecpen là axit nhựa.

Mù thông sau khi tách phần dễ bay hơi (tinh dầu hay dầu thông mà phần chủ yếu là monotecpen và dẫn xuất cũng như một ít sesquitecpen và dẫn xuất), phần còn lại là colophan, chủ yếu là các axit nhựa.

Axit nhựa thường có hệ thống vòng như phenantren bị khử một phần (sơ đồ 10.10).

Axit nhựa thường có dạng abietic và pimamic. Khi dehydro hoá axit abietic, ta thu được reten (1-metyl-7-isopropylphenantren), trong khi đó, từ axit pimamic ta thu được pimantran (1,7-dimethyl-phenantren).

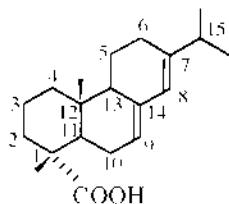


Sơ đồ 10.10. Ditecpen và dẫn xuất:

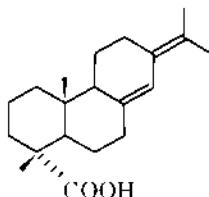
1. geranyl linalool; 2. thunbergen; 3. β -epimanol;
4. abienol; 5. pinifolic axit; 6. elliotionic axit.

Cấu trúc của axit nhựa được thể hiện theo hoá lập thể, ví dụ α -pimamic ứng với nét đậm, còn β -pimamic ứng với nét đứt. Các axit kiểu abietic và pimamic được trình bày ở sơ đồ 10.11.

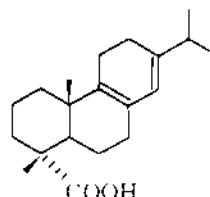
Kiểu abietic



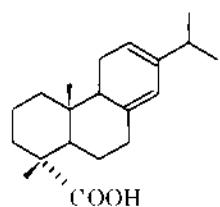
axit abietic



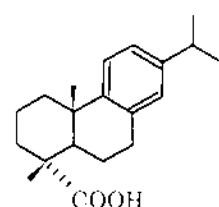
axit neoabietic



axit palustrie

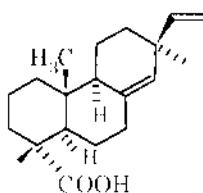


axit levopimamic

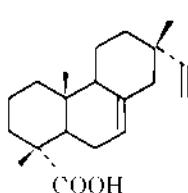


axit dehydro abietic

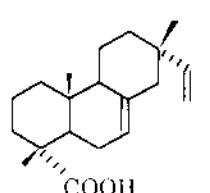
Kiểu pimamic



axit pimamic



axit isopimamic



axit sandaracopimamic

Sơ đồ 10.11. Các axit nhựa kiểu abietic và pimamic.

Các axit kiểu abietic bao gồm axit abietic, neoabietic, palustrie, levopimamic... Các hợp chất này khác nhau ở vị trí nối đôi trong phân tử.

Tuy nhiên, một đặc điểm chung quan trọng là chúng có hệ thống nối đôi liên hợp. Do đó, các axit này dễ đồng phân hoá, oxy hoá hoặc trùng hợp.

Axit abietic thường là cấu tử chính của colophan. Các axit khác như neoabietic, khi dun nóng, có thể chuyển một phần thành abietic.

Đặc biệt là levopimarie, mặc dù axit này là cấu tử chính trong nhựa dầu của thông, nhưng hầu như không có mặt trong thành phần của colophan. Vì dưới tác dụng của nhiệt, khi phân đoạn dầu thông và colophan, levopimarie đã đồng phân hóa thành abietic.

Axit levopimarie phản ứng với anhydrit maleic dễ hơn so với axit abietic, neoabietic hoặc palustric. Axit levomarie có thể phản ứng ở nhiệt độ thường, trong khi đó, các axit khác ở nhiệt độ cao hơn.

Axit kiểu abietic, khi dun nóng, có thể tham gia phản ứng bất đối hoá. Quá trình này phần nào xảy ra trong tự nhiên, nên trong nhựa dầu đồng thời có cả axit dihydro abietic và cả axit dehydro abietic. Tuy nhiên, quá trình bất đối hoá chủ yếu xảy ra dưới tác dụng của nhiệt. Trong điều kiện nhiệt độ cao, một số nguyên tử hydro của phân tử abietic này có thể bứt ra và kết hợp vào phân tử khác. Kết quả là ở một phân tử có thể xuất hiện vòng thơm, còn ở phân tử khác thì không còn nối đôi (như tetrahydroabietic có trong colophan là axit không có nối đôi, trong khi đó dehydroabietic lại chứa vòng thơm).

Các axit kiểu pimarie như axit pimarie, axit isopimarie, axit sandaracopimarie không có hệ nối đôi liên hợp như trong axit abietic nên ổn định hơn so với abietic.

Axit pimarie có cấu trúc khác với abietic ở vị trí cacbon 7.

Ở axit pimarie, cả nhóm thế metyl và nhóm thế vinyl đều liên kết với C₇, còn ở abietic chỉ có nhóm thế isopropyl ở vị trí này.

Hơn nữa, cấu hình của axit abietic giống với pimarie ở C₁, C₁₁, C₁₂ và C₁₃, trong khi đó cấu hình của axit levopimarie (thuộc nhóm abietic) lại khác với pimarie ở C₁₃.

Mặc dù cùng một kiểu hợp chất, axit pimarie và isopimarie cũng có sự khác nhau về cấu hình và vị trí nối đôi. Axit isopimarie có cùng cấu hình với pimarie ở C₁, C₁₁ và C₁₂. Nhưng hai axit này lại là các epime xét theo vị trí C₁₃ và C₇.

Axit nhựa thường tồn tại dạng tự do, khó tham gia phản ứng este hoá với rượu.

Dựa vào tính chất này, ta có thể tách axit béo khỏi axit nhựa, vì axit béo dễ tạo este hơn.

Axit nhựa cũng có thể tạo muối không tan trong axeton với một số amin. Ví dụ, xylohexylamin tạo muối không tan trong axeton với hầu hết các axit nhựa.

Các amin có khả năng tạo kết tủa khác nhau đối với từng axit nhựa.

Axit nhựa tạo hợp chất màu đỏ khi tác dụng với hỗn hợp axit sulfuric và anhydrit axetic. Dựa vào phản ứng này ta có thể phát hiện được axit nhựa.

Tuy vậy, cũng cần kết hợp với những phép phân tích khác, vì trong thực vật cũng có một số hợp chất cho màu tương tự với tác nhân này, như một số sterol hoặc rượu tecpen.

Các axit nhựa khác nhau có thể phân riêng một phần qua sắc ký. Sắc ký khí dùng để phân riêng methyl este của các axit nhựa.

Tuy vậy một phần axit nhựa có thể đồng phân hoá thành hợp chất khác dưới tác dụng của nhiệt.

10.2.2.4. Tritecpen và dẫn xuất

Tritecpen và tritecpenoit thường có ở mù cây, lá, vỏ và phần gỗ của cây.

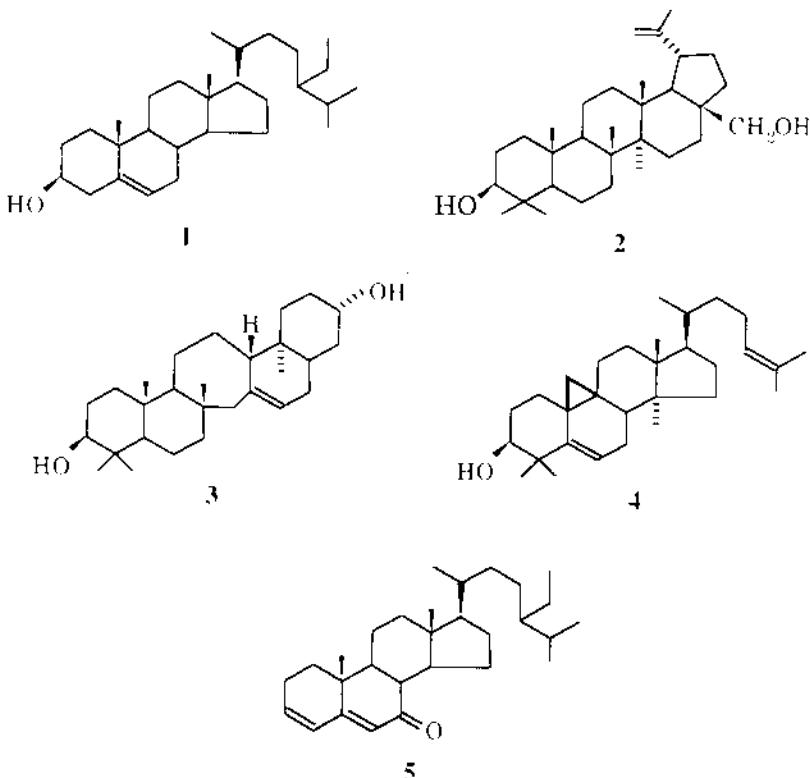
Hydrocarbon tecpen với công thức $C_{30}H_{48}$, tritecpen tồn tại rất ít trong tự nhiên.

Squalen là một dihydrotritecpen. Đây là hợp chất mạch hổ, chứa 6 đơn vị isopren, có 6 nối đôi tách biệt.

Tritecpen này có trong thực vật và động vật.

Do có nhiều nối đôi, squalen dễ bị oxy hoá trong không khí, nhựa hoá và polyme hoá. Hợp chất này cũng có thể bị vòng hoá.

Dẫn xuất của tritecpen là tritecpenoit. Các dẫn xuất có thể chứa nhóm carbonyl, hydroxyl hoặc carboxyl (số đố 10.12).



Sơ đồ 10.12. Tritecpenoit (số sánh với dạng sterol):

1. β -sitosterol; 2. betulinol; 3. serratendiol;
4. xyloartenol; 5. tremulon.

Rượu tritecpen có thể tồn tại tự do, ở dạng hợp chất axetat hoặc glycozit (saponin).

Saponin được xếp thành các nhóm nhỏ, tuỳ theo bản chất của aglycon thu được trong quá trình thuỷ phân.

Một nhóm saponin tạo ra steroit, còn nhóm khác tạo dẫn xuất rượu hoặc hydroxy axit của tritecpen.

Saponin có thể phân tán trong nước nhờ chứa đơn vị saccarit liên kết dưới dạng glycozit.

Trong khi đó, rượu tritecpen tự do lại kỵ nước. Nhờ tính chất này mà cây bị thương ít bị mất nước.

Một số rượu tritecpen thường gặp là: betulinol, serratendiol, xycloartenol.

Dẫn xuất tritecpen còn tồn tại dưới dạng hợp chất cacbonyl, hydroxydammarenon-II (dipterocarpol), tremulon... (sơ đồ 10.12).

Ngoài ra, dẫn xuất axit của tritecpen cũng tồn tại trong thực vật, như oleanolic (caryophyllin), một loại hydroxy axit đơn chức, công thức $C_{30}H_{48}O_3$.

Hợp chất 5 vòng này tồn tại dạng tự do, có trong lá cây oliu và trong một số cây khác.

Tritecpenoit có thể có cấu trúc vòng khác nhau, bốn hoặc năm vòng, thường gặp là năm vòng.

Một số chất có cấu trúc vòng giống nhau nhưng lại khác nhau về sự phân bố nhóm thế methyl...

Nhiều tritecpenoit chứa nối đôi trong vòng nhưng lại không tham gia phản ứng cộng hợp với những tác nhân thông thường.

Các nối đôi kém hoạt động này có thể tham gia phản ứng tạo màu với tetranitrometan.

Một số tritecpenoit có cấu trúc vòng và mạch nhánh tương tự với sterol.

Ví dụ, xycloartenol có khung cacbon gần giống với sterol nên được gọi là methylsterol. Song tính chất quang học cũng như phản ứng màu của xycloartenol thì tương ứng với tritecpenoit, khác với tính chất của sterol.

10.2.3. Các hợp chất sterol

Trong tự nhiên, tồn tại một loạt hợp chất 5 vòng, với hệ thống vòng xyclopentenphenantren bị khử, gọi là steroit.

Steroit bao gồm nhiều loại hợp chất, nhưng đối với hoá học gỗ thì quan trọng nhất là các hợp chất kiểu sterol (10.12).

Sterol là rượu bậc hai chứa từ 27 đến 29 nguyên tử cacbon trong phân tử.

Như vậy, sterol không thuộc isoprenoit. Song một phần hệ thống vòng của sterol tương tự như terpenoit.

Sterol trong tự nhiên có một nhóm hydroxyl ở C₃, với cấu hình β . Các nhóm methyl liên kết với C₁₀ và C₁₃. Mạch nhánh, với số cacbon thay đổi, tuỳ từng loại chất, đính với C₁₄.

Hợp chất sterol với một nối đôi gọi là stenol, khi không có nối đôi được gọi là stanol.

Hợp chất kiểu sterol có thể tồn tại tự do, hoặc dưới dạng liên kết este và glycozit, như este của axit phthalic với β -sitosterol cũng như β -sitosterol-D-glycozit.

β -Sitosterol là đại diện chính của hợp chất kiểu sterol. Hợp chất này có trong một số loại cây lá kim và lá rộng. Ngoài ra, trong thực vật cũng tồn tại một số hợp chất khác.

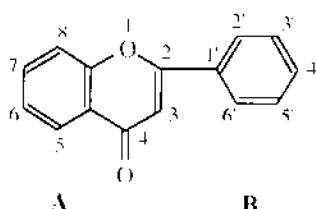
β -Sitosterol có cấu tạo mạch cacbon gần giống với cholesterol, một loại hợp chất kiểu sterol có trong động vật.

Các hợp chất sterol tạo màu khi tác dụng với anhydrit axetic và axit sulfuric ở nhiệt độ thấp. Màu sắc tuỳ thuộc điều kiện phản ứng.

10.2.4. Flavonoids

Flavonoid là nhóm hợp chất có bộ khung carbon C₆C₃C₆ tương tự như flavon.

Flavon có cấu tạo như ở sơ đồ sau:



Sơ đồ 10.13.

Flavon gồm hai vòng thơm và một vòng pyran.

Vòng thơm bên trái được gọi là vòng A.

Vòng thơm bên phải được gọi là vòng B.

Vòng trung gian chứa nguyên tử oxy gọi là vòng pyran.

Các vị trí của các nguyên tử được đánh số như ở sơ đồ 10.13.

Ở flavon, vòng thơm B nối với vòng pyran tại vị trí 2.

Khi vòng thơm B nối với vòng pyran ở vị trí 3, hợp chất được gọi là isoflavon.

Flavonoit là các hợp chất có khung cacbon $C_6C_3C_6$, tương tự flavon. Các vòng thơm có thể mang nhóm hydroxyl với số lượng và vị trí khác nhau.

Tùy thuộc vào cấu tạo của phần mạch C_3 trong bộ khung $C_6C_3C_6$, flavonoit được xếp thành các phân nhóm sau:

- Chalcon;
- Flavon và flavonol;
- Flavanon và dihydroflavonol;
- Flavan-3-ol;
- Flavan-3,4-diol.

Phân tử của các hợp chất ở các phân nhóm trên đều có hai vòng thơm, mang nhóm hydroxyl với số lượng và vị trí khác nhau, tùy thuộc từng chất. Các hợp chất này có cấu trúc mạch $C_6C_3C_6$, nhưng khung cấu nối C_3 giữa hai nhân thơm thì khác nhau tùy thuộc từng loại hợp chất.

Mạch cấu nối C_3 có thể là mạch hở (trong chalcon), mạch vòng đơn (trong flavanon) hoặc vòng có nối đôi (flavon, flavonol).

Ở flavon, flavonol hoặc chalcon, nhóm $C=O$ ở mạch cấu nối C_3 liên hợp điện tử với vòng A cũng như vòng B.

Trong khi đó, ở flavanon cũng như ở dihydroflavonol, nhóm $C=O$ chỉ liên hợp điện tử với vòng A.

Do từng phân nhóm của flavonoit có cấu tạo riêng, chúng vừa có tính chất chung, vừa có những khác biệt về tính chất vật lý và hoá học.

Trong thực vật, các hợp chất trên thường tồn tại dưới dạng hỗn hợp của các dẫn xuất, với tỷ lệ khác nhau, tuỳ thuộc nguồn gốc thực vật.

Các polyphenol thường tập trung ở vỏ cây. Tuy vậy, phần gỗ cũng có một hàm lượng nhất định, nhất là gỗ lõi.

Đa phần các phân nhóm phenol đều có mặt trong cây keo. Ngoài ra, polyphenol cũng có trong bạch đàn, dẻ và một số loại gỗ thông...

* Hợp chất kiểu chalcon

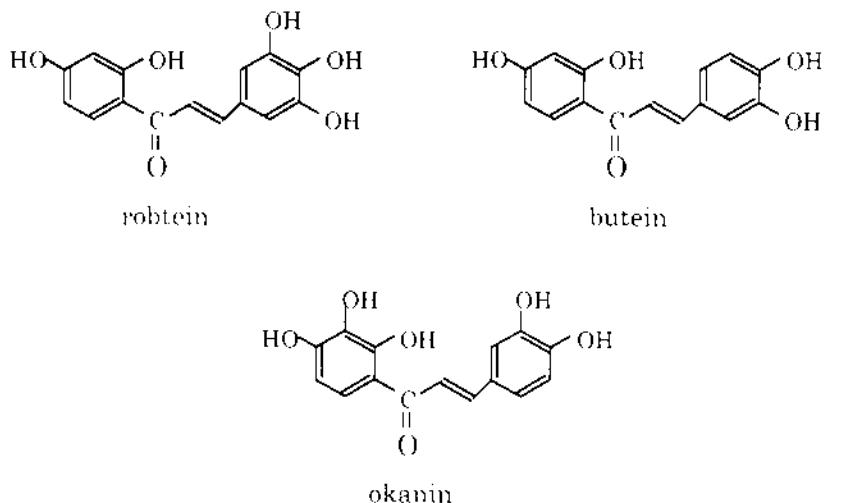
Chalcon là loại flavonoid có cấu tạo mạch C₃ trong cấu trúc C₆C₃C₆ ở dạng mạch hổ.

Nhóm carbonyl tạo thành hệ liên hợp điện tử với cả vòng A và vòng B.

Chalcon là hợp chất có màu, chỉ tồn tại với lượng ít trong một số thực vật.

Nó có thể được tạo thành do mở vòng furan của cấu trúc C₃ trong hợp chất kiểu flavanon. Do đó, một số hợp chất chalcon có thể được hình thành ngay trong quá trình trích ly polyphenol từ thực vật.

Cấu tạo một số hợp chất chalcon được trình bày ở sơ đồ 10.14.



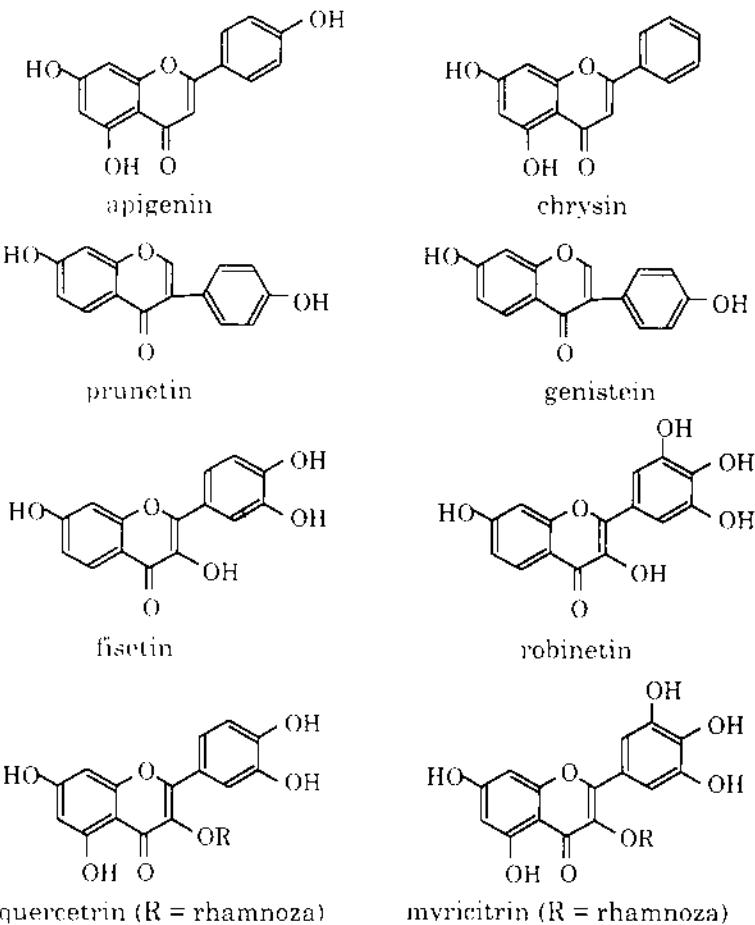
Sơ đồ 10.14. Hợp chất kiểu chalcon.

* Hợp chất kiểu flavon và flavonol

Các polyphenol, trong đó chỉ có hai vòng thơm chứa nhóm hydroxyl, còn vòng pyran chứa mạch C₃ không có nhóm hydroxyl, được gọi là flavon.

Một số hợp chất thuộc loại này là chrysin (5,7-dihydroxyflavon), apigenin (5,7,4'-trihydroxyflavon).

Khi nhóm phenyl (nhân thơm B) liên kết với mạch trung gian C₃ ở nguyên tử cacbon số 3 (thay cho số 2), hợp chất được gọi là isoflavon. ví dụ, prunetin, genistein (7,4'-dihydroxyisoflavan), santal (5,3',4'-trihydroxy-7-methoxyisoflavan)... (sơ đồ 10.15).



Sơ đồ 10.15. Hợp chất kiểu flavon và flavonol.

Khi vòng pyran có nhóm hydroxyl thì dẫn xuất được gọi là flavonol. Một số hợp chất thuộc loại này là:

fisetin (3,7,3',4'-tetrahydroxyflavon)

kaempferol (3,5,7,4'-tetrahydroxyflavon)

robinetin (3,7,3',4',5'-pentahydroxyflavon)

quercetin (3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavon)

hoặc quercetin (là dẫn xuất glycozit của quercetin).

Đặc điểm của các hợp chất trên là nguyên tử C₃ vừa mang liên kết đôi vừa mang nhóm thế hydroxyl.

Các flavon hoạt động huỳnh quang dưới tác dụng của tia tử ngoại.

Các hợp chất có nhóm hydroxyl ở 3, 3' và 4' có màu đậm.

Nếu hydroxyl tồn tại ở 3, 4' và 7, dẫn xuất có tính axit.

Các chất có hydroxyl ở 3, 5 và 8 tạo phản ứng màu với sắt clorua.

Liên kết hydro có thể xuất hiện giữa nhóm hydroxyl ở C₅ và nhóm C=O.

* *Hợp chất kiểu flavanon và dihydroflavonol*

Flavanon có mạch tương ứng với flavon nhưng vòng pyran không chứa nỗi đôi. Do đó, flavanon có thể gọi là 2,3-dihydroflavon.

Một hợp chất kiểu này là butin.

Khác với flavon hay flavonol, nhóm C=O của flavanon chỉ liên hợp điện tử với vòng A của phân tử.

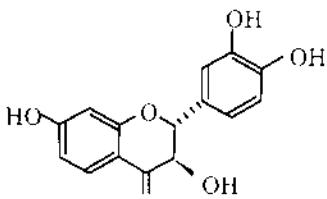
Trong tự nhiên, flavanon có tâm bất đối, chúng là chất hoạt động quang học.

Flavanon là các hợp chất không màu, hầu như không hoạt động huỳnh quang dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại, khác với flavon.

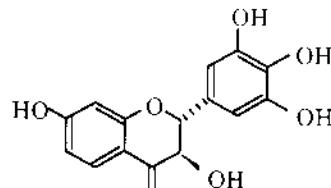
Flavanon dễ chuyển hóa thành flavon hoặc chalcon. Do đó, trong quá trình trích ly, một phần hợp chất flavanon có thể chuyển hóa thành các hợp chất khác.

Khi ở vị trí 3 thuộc vòng pyran của flavanon có nhóm hydroxyl, hợp chất được gọi là dihydroflavonol.

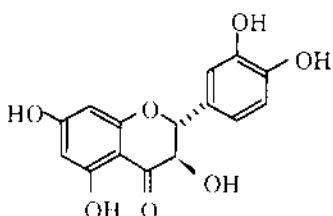
Một số hợp chất loại này là taxifolin, fustin, dihydrorobinetin... (sơ đồ 10.16).



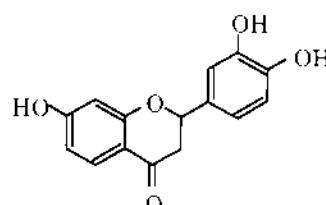
(+)-fustin



(+)-dihydrorobinetin



taxifolin
dihydroquercetin



(+)-butin

Sơ đồ 10.16. Hợp chất kiểu flavanon và dihydroflavonol.

* Các hợp chất flavan-3-ol:

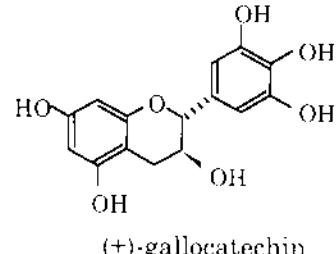
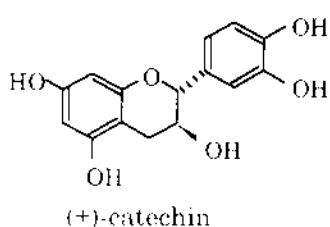
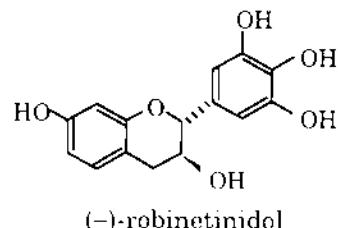
Flavan-3-ol là polyphenol, trong đó vòng pyran chứa nhóm hydroxyl ở vị trí 3, không có nhóm C=O ở vị trí 4.

Đại diện của nhóm chất này là catechin.

Catechin là tên riêng để chỉ một hợp chất. Tuy vậy, một số tác giả cũng sử dụng thuật ngữ này để chỉ các hợp chất thuộc nhóm này.

Hai đồng phân lập thể (+)-catechin và (-)-epicatechin (khác cấu hình ở C₃) là các hợp chất chủ yếu của thực vật. Các chất này có trong vỏ và gỗ của một số loài như keo, dẻ...

Ngoài ra còn có các hợp chất khác, với số lượng nhóm hydroxyl khác nhau như (+)-allocatechin, (-)-epiafzelechin (3,5,7,4'-tetrahydroxyflavan) (sơ đồ 10.17).



Sơ đồ 10.17. Hợp chất kiểu flavan-3-ol.

Flavan-3-ol là các hợp chất tinh thể không màu, một phần tan trong nước.

Các hợp chất này dễ bị ngưng tụ hoặc trùng hợp, đặc biệt là trong môi trường axit.

Flavan-3-ol có thể thu được bằng cách hydro hóa flavan-3,4-diol.

* Các hợp chất leucoantoxyanin

Nhiều loài cây có lá, vỏ hoặc gỗ chứa các chất không màu, nhưng khi tác dụng với dung dịch axit vô cơ thì có màu đỏ hoặc màu giống như antoxyanidin. Đó là các hợp chất leucoantoxyanin hoặc một số trường hợp là leucoantoxyanidin. Các chất này khó tách ra dưới dạng tinh khiết.

Các hợp chất trên có tên gọi liên quan đến antoxyanin hoặc antoxyanidin, nên trước hết cần giới thiệu đôi nét về các hợp chất này (sơ đồ 10.18).

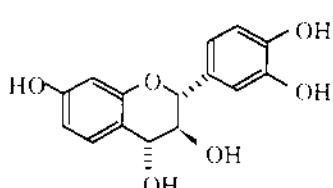
Antoxyanidin là hợp chất thuộc loại flavonoid, có tính bazơ đủ mạnh để tạo thành muối bền với axit vô cơ.

Chúng tạo dung dịch màu đỏ trong axit và màu xanh da trời trong môi trường kiềm.

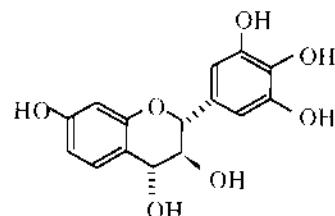
Ở dạng bazơ tự do, antoxyanidin là chất đồng phân với flavanon, là dẫn xuất của flavon mà nhóm carbonyl bị khử thành rượu.

Antoxyanidin thường tồn tại dưới dạng glycozit, gọi là antoxyanin. Hợp chất dạng aglycon hoặc glycozit tìm thấy trong hoa, lá một số loài cây.

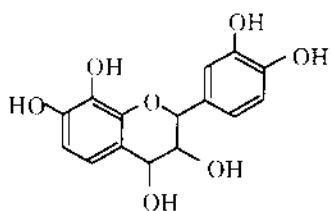
Tuy vậy, antoxyanidin có lẽ được tạo ra từ leucoantoxyanin vốn có trong thực vật.



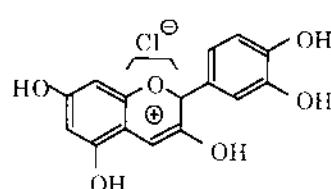
(+)-leucofisetinidin



(+)-leucorobinetinidin



melacacidin



xyanidin

Sơ đồ 10.18. Các hợp chất kiểu leucoantoxyanin

10.2.5. Các chất tannin

Từ lâu con người đã biết dùng một số chất trích ly từ thực vật để thuộc da.

Tannin là thuật ngữ chung để chỉ các chất có tác dụng thuộc da.

Về hoá học, đó là nhóm chất có thành phần hoá học khác nhau, có nhiều nhóm hydroxyl tự do và có độ trùng hợp khác nhau.

Thông thường, chỉ có các hợp chất có khối lượng phân tử tương đối lớn mới thực sự được gọi là tannin.

Tuy vậy cũng có một số hợp chất phân tử thấp, qua đa tụ có thể có tính chất thuộc da.

Các hợp chất tannin có thể xếp thành hai nhóm: tannin thuỷ phân và tannin ngưng tụ.

Tannin thuỷ phân là hợp chất polyphenol chứa liên kết este và liên kết glycozit.

Khi bị thuỷ phân, các hợp chất này chủ yếu tạo ra axit gallic, axit ellagic và saccarit (thường là glucoza).

Tannin thuỷ phân thường nằm ở lá, còn ở trong gỗ chỉ có một lượng nhỏ.

Tannin thuỷ phân có thể đơn giản như glucogallin, hoặc phức tạp hơn như digalloyl-glucoza...

Các tác giả đã đưa ra một số sơ đồ cấu tạo của tannin. Trong tự nhiên, cấu tạo của tannin có thể phức tạp hơn nhiều.

Tannin ngưng tụ là loại tannin mà dưới tác dụng của axit sẽ trung ngưng hoặc trung hợp thành các hợp chất có phân tử lượng lớn hơn.

Quá trình ngưng tụ như vậy có thể xảy ra trong tự nhiên, dưới tác dụng của enzym.

Trước đây các nhà nghiên cứu cho rằng tannin ngưng tụ chỉ được tạo ra từ catechin. Sau đó một số tác giả khác cho rằng, một phần tannin cũng hình thành từ các đơn vị flavan-3,4-diol.

Giả thiết này dựa trên thực tế là leucoantoxyanin thường đi kèm tannin.

Hơn nữa các nhà nghiên cứu cũng phát hiện: các polyme từ leucoantoxyanin có trong các mẫu tannin thông thường. Các polyme này có thể chuyển từng phần thành antoxyanidin.

Như vậy, trong tự nhiên, tannin ngưng tụ được tạo thành từ hydroxyflavan, dạng antoxyanin và dạng catechin.

Để phần nào hình dung được quá trình tạo thành hợp chất tannin, cao phân tử có khả năng thuộc da, ta có thể xem xét chiều hướng phản

ứng của monome flavan-3,4-diol và flavan-3-ol khi hình thành biflavonoit, triflavonoit... (sơ đồ 10,19).

Trong số các flavonoit như đã nghiên cứu ở phần trước, chỉ có flavan-3,4-diol và flavan-3-ol là tham gia vào phản ứng tạo hợp chất tannin phân tử lượng lớn, đáp ứng được yêu cầu chất thuộc da.

Đặc điểm này có thể giải thích trên cơ sở xem xét cấu tạo phân tử các flavonoit.

Trừ hai nhóm hợp chất thuộc hydroxyflavan là flavan-3,4-diol và flavan-3-ol, các flavonoit khác đều mang nhóm C=O ở vị trí 4 của phân tử.

Nhóm C=O liên hợp điện tử với vòng A, giảm mức độ nucleophil, cản trở xu hướng đa tụ xảy ra tại vòng thơm A.

Hơn nữa, nhóm C=O cũng chiếm mất một vị trí đáng ra có thể tham gia phản ứng đa tụ (trùng ngưng).

Ngược lại, nhóm OH ở vị trí meta trong vòng A của flavan-3,4-diol cũng như nguyên tử oxy của vòng pyran có thể tạo ra tâm nucleophil ở vị trí 6 và 8.

Đối với flavan-3-ol, khả năng nucleophil tăng lên bởi ba nhóm thế ở vị trí meta trong vòng A của catechin.

Sự bố trí các nhóm hydroxyl ở vị trí meta so với nhau và với oxy ở vòng pyran của flavan-3,4-diol cũng tạo thuận lợi để xuất hiện ion benzylearboni ở vị trí 4. Ion này được ổn định nhờ hệ thống liên hợp điện tử của các nguyên tử oxy và nhân thơm A.

Do đó, flavan-3,4-diol tác dụng với một hợp chất loại flavan-3-ol có thể tạo thành biflavonoit.

(+)-catechin hoặc (+)-gallocatechin có thể tạo ra tâm nucleophil mạnh nhất, trong khi đó leucofisetinidin và leucorobinetinidin có xu hướng tạo thành ion benzylearboni để tham gia vào phản ứng thế electrophil.

Ion này có lẽ tấn công vào vị trí 8 ở vòng A của catechin để tạo

thành biflavonoid.

Quá trình trùng ngưng có thể xảy ra theo cơ chế tương tự như trên để tạo thành các biflavonoid và tannin cao phân tử từ:

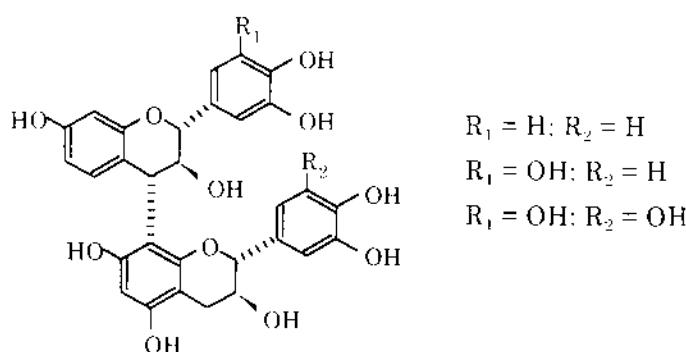
(+)-leucofisetinidin và (+)-catechin;

(+)-leucorobinetinidin và (+)-catechin;

(+)-leucorobinetinidin và (+)-allocatechin;

v.v...

Trên đây chỉ là một số hướng phản ứng. Các hợp chất có số lượng và vị trí nhóm hydroxyl khác nhau nên có thể có nhiều tâm phản ứng khác nhau. Kết quả là hợp chất cao phân tử sẽ có cấu tạo rất phức tạp.



Sơ đồ 10.19. Sự hình thành biflavonoid.

10.2.6. Lignan

Lignan là dime của phenylpropan, trong đó có liên kết giữa hai nguyên tử cacbon ở vị trí β ở nhánh của mỗi đơn vị phenylpropan.

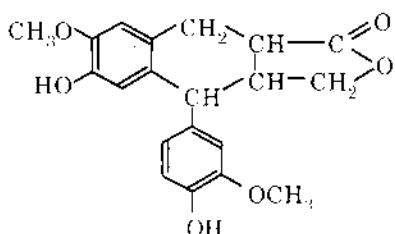
Thông thường, nguyên tử cacbon cuối cùng của nhánh propan bị oxy hoá và tồn tại dưới dạng lacton, rượu hoặc este.

Một số loại lignan thường gặp là: pinoresinol, conidendrin, matairesinol, siringaresinol...

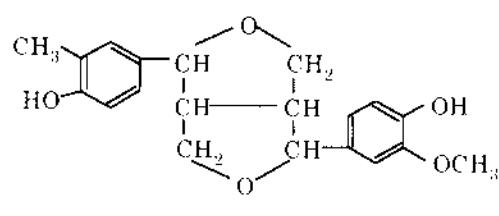
Sự phân bố lignan cũng tùy thuộc loài cây. Có loài chứa một loại lignan, cũng có loài chứa nhiều loại lignan khác nhau.

Đa số lignan trong gỗ và trong mủ cây có chứa đơn vị guaiacyl.

Tuy vậy cũng có loại lignan chứa hai nhóm metoxyl trên một đơn vị phenylpropan, như dimethoxyisolariciresinol.



conidendrin



pinoresinol

Sơ đồ 10.20. Lignan.

10.2.7. Các hợp chất stylben

Stylben là tên gọi của 1,2-diphenyletylen. Đó là hợp chất có hệ nối đôi liên hợp trong toàn phân tử.

Trong các chất trích ly của gỗ, một số hợp chất có cấu tạo tương tự stylben nên được gọi là các hợp chất stylben.

Hợp chất stylben thường thấy là pinosylvin (*3,5-dihydroxy-trans-styrene*).

Pinosylvin có trong cây họ thông. Hợp chất methyl ete của nó cũng tồn tại trong gỗ lõi của thông.

Cũng như stylben, pinosylvin có hệ nối đôi liên hợp nên có khả năng phản ứng cao.

Nó có thể ngưng tụ với lignin khi nấu xylanloza phương pháp sulfit, do đó, cần tránh quá trình công nghệ.

Pinosylvin hoạt động huỳnh quang, ta có thể quan sát hợp chất này trên nền nền sắc ký dưới tác dụng của tia tử ngoại.

Ngoài pinosylvin và dẫn xuất là cấu tử chính của loại hợp chất này, trong một số loài cây còn có những hợp chất khác. Ví dụ, 4-hydroxystylben, 4-methoxystylben trong thông; 2,4,3',5'-tetrahydroxy-stylben trích ly được từ cây dâu tằm.

Thông thường hợp chất stylben chỉ có các nhóm thế hydroxy hoặc metoxy.

Song, trong một số trường hợp, chúng cũng tồn tại dưới dạng hợp chất phức tạp hơn, như 3-D-glucozit của 3.5.4'-trihydroxystylben.

Hợp chất này trích ly được từ bạch đàn.

Trong tự nhiên, hợp chất hydroxystylben có tác dụng kìm hãm sự phát triển của nấm mốc, nên chức năng của chất trích ly này là bảo vệ cây.

10.2.8. Các hợp chất tropolon

Tropolon là cycloheptatrienolone. Đầu của từ dễ chỉ chức rượu và chức xeton của hợp chất.

Đó là hợp chất vòng bảy cạnh. Trong vòng có hệ ba nối đôi liên hợp. Nhóm carbonyl cũng có thể liên hợp điện tử với vòng.

Tropolon có tính chất của hợp chất thơm.

Tùy theo vị trí tương đối của nhóm hydroxyl so với nhóm carbonyl, ta có 1,2-tropolon, 1,3-tropolon và 1,4-tropolon (sơ đồ 10.21).

Từ gỗ lõi của tùng *Thuja plicata*, ta có thể trích ly được α -, β - và γ -thujaplicin, sản phẩm thế của tropolon, còn được gọi là isopropyl-tropolon.

Tropolon có tính axit cao hơn phenol thông thường, có khả năng tautome hoá cao và tồn tại dạng cộng hưởng.

Khi tác dụng với muối sắt, tropolon cho phức chất màu đỏ và chuyển sang xanh lá cây nếu dư muối sắt; tạo phức màu xanh lá cây khi tác dụng với đồng axetat, thậm chí đồng kim loại.

Ngoài các hợp chất thujaplicin, trong cây cũng có một số hợp chất tropolon khác, nhưng hàm lượng thường nhỏ hơn. Vòng tropolon cũng có trong thành phần của alcaloit.

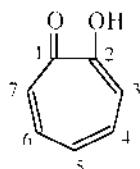
Trong thực vật cũng có dẫn xuất axit của tropolon, như axit thujic.

Axit này dễ đồng phân hoá tạo thành *p*-isopropylbenzoic.

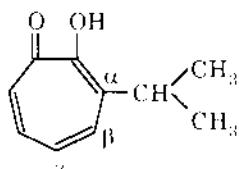
Thujic có thể tồn tại dạng axit hay dạng este, như methyl este.

Các hợp chất tropolon có tác dụng diệt nấm mốc, đóng vai trò chất bảo vệ cây.

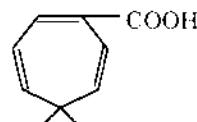
Trong các quá trình công nghệ, nếu có mặt tropolon, vấn đề ăn mòn thiết bị cần được quan tâm.



tropolon



α -thujaplicin
(3-propyltropolon)



axit thujić

Sơ đồ 10.21. Các hợp chất tropolon.

10.2.9. Cacbohydrat

Phần lớn cacbohydrat không bị trích ly khỏi tế bào thực vật bằng dung môi trung tính. Chỉ có một phần nhỏ cacbohydrat phi xenluloza và dẫn xuất có thể hòa tan được trong nước hoặc dung môi trung tính.

Đường saccaroza, glucoza và fructoza thường có trong gỗ giác và phần vỏ trong của cây, kẽ cỏ cây lá rộng và lá kim.

Một lượng nhỏ arabinoza và glucoza cũng có trong gỗ lõi của một số loài, ví dụ *L*-arabinoza có trong gỗ lõi của thông, tùng.

Axit *L*-arabinonic cũng có trong gỗ lõi dưới dạng 1,4-lacton.

Một điều đáng quan tâm đối với các nhà sản xuất xenluloza – giấy là sự có mặt của saccaroza và các đường khác trong bã mía. Trong quá trình nấu xenluloza, trong môi trường kiềm, đường bị biến đổi và góp phần làm tiêu hao hóa chất. Do đó, trước khi đưa vào thiết bị nấu, ngoài công đoạn khử tụy, cần phải làm giảm đến tối thiểu hàm lượng đường trong nguyên liệu mía.

Ngoài đường đơn và đường saccaroza, trong thực vật còn có oligosaccharit khác như trisaccharit, tetrasaccharit, pentasaccharit.

Raffinoza, trisaccarit, gồm một đơn vị D-galactoza, một đơn vị D-glucoza và một đơn vị D-fructoza.

Stachyoza, tetrasaccarit, gồm hai đơn vị galactoza, một đơn vị D-glucoza và một đơn vị D-fructoza.

Verascoza, pentasaccarit, có cấu tạo: [D-galactoza]₃-D-glucoza-D-fructoza.

Saccarit cũng liên kết với một số chất khác thành hợp chất glycozit, ví dụ tannin (xem 10.2.5).

Tannin, nhất là tannin thuỷ phân, là hợp chất của một số saccarit với polyphenol, liên kết glycozit hoặc este.

10.3. BIẾN ĐỔI HÓA HỌC CỦA CHẤT TRÍCH LY TRONG QUÁ TRÌNH NẤU XENLULOZA

* *Trong quá trình nấu xenluloza phương pháp sulfat:*

Trong môi trường kiềm, nhiệt độ cao, các chất trích ly có thể bị chuyển hóa hoặc phân huỷ.

Các chất béo, sáp, với cấu tạo este, bị thuỷ phân (xà phòng hoá), tạo thành dạng muối natri. Các chất này đóng vai trò bảo vệ như xà phòng.

Đặc biệt, muối của axit nhựa là chất bảo vệ nhũ tương rất hiệu quả cho quá trình hòa tan các chất trung hoà và các chất trích ly kỵ nước.

Đối với nguyên liệu gỗ lá rộng, nhiều loại nhựa khó tan, gây khó khăn cho quá trình nấu xenluloza.

Nếu thêm xà phòng từ dầu tall (là sản phẩm phụ của quá trình nấu xenluloza phương pháp sulfat), quá trình hòa tan nhựa sẽ thuận lợi hơn.

Nhựa cây bị biến đổi nhiều khi nấu xenluloza. Este của axit béo với sterol cũng như với dẫn xuất alcol của tritecpenoit trong gỗ lá rộng (chất sáp) bị xà phòng hoá chậm.

Các hợp chất không no dưới dạng axit béo, axit nhựa và tecpenoit

phân tử lượng cao bị polyme hoá thành các hợp chất có khối lượng phân tử lớn, cản trở quá trình sản xuất xyluloza giấy.

* Trong quá trình nấu xyluloza phương pháp sulfit:

Khi nấu xyluloza phương pháp sulfit, mức độ thuỷ phân của este axit béo phụ thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng.

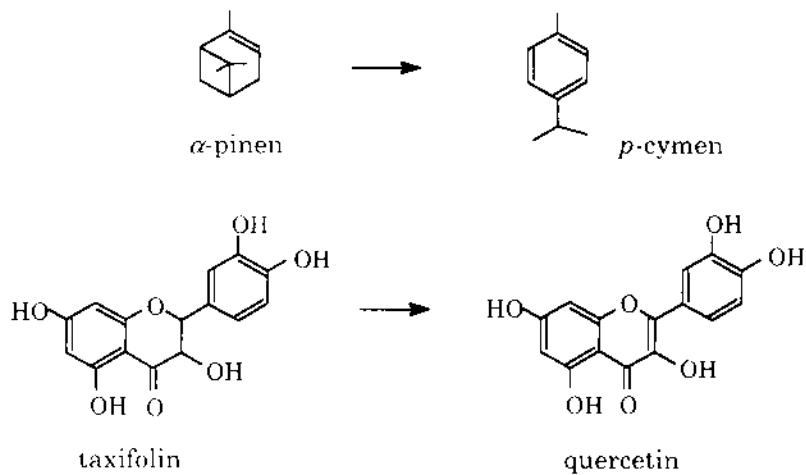
Một số cấu tử nhựa cũng bị sulfo hoá, tăng khả năng hòa tan vào dịch nấu.

Mặt khác, trong quá trình nấu, một phần nhựa có thể bị tách ra khỏi nguyên liệu thực vật, phân tán vào môi trường lỏng.

Các mảnh phân tử lignin chứa các nhóm sulfo đã hòa tan vào chất lỏng có thể đóng vai trò chất bảo vệ hệ nhũ tương của các cấu tử ky nước.

Phản ứng dehydro hoá cũng có thể xảy ra ở các chất teopen, tecpenoit và flavonoit.

Sự hình thành *p*-cymen từ α -pinen, và quercetin từ taxifolin là kết quả phản ứng dehydro hoá trong quá trình nấu sulfit axit (sơ đồ 10.22).



Sơ đồ 10.22. Biến đổi hoá học của chất trích ly trong quá trình nấu xyluloza theo phương pháp sulfit.

Các cấu tử chứa nôii dôi tecpenoit, bao gồm cả axit nhựa có thể bị polyme hoá thành các hợp chất có khối lượng phân tử lớn, gây khó khăn cho quá trình sản xuất xenluloza giấy.

Sự phân huỷ và hoà tan lignin trong trường hợp nguyên liệu thực vật chứa nhiều nhựa trở nên khó khăn. Do đó, quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfit trong môi trường axit chỉ thích hợp với các loại nguyên liệu ít nhựa.

Chất trích ly cũng có thể bị phân huỷ dưới tác dụng của vi sinh vật và enzym. Do đó, sự cản trở của chất trích ly đối với quá trình sản xuất xenluloza giấy bước đầu được xử lý bằng công nghệ sinh học.

10.4. ỨNG DỤNG CÁC CHẤT TRÍCH LY

Từ lâu con người đã biết sử dụng chất trích ly thực vật, như chất màu tự nhiên hoặc các chất thuộc da.

Hiện nay chất trích ly vẫn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực và càng ngày phạm vi ứng dụng của chất trích ly càng được mở rộng, mặc dù trong một số trường hợp, chất tổng hợp đã thay thế các hợp chất tự nhiên.

Các sản phẩm từ chất trích ly được khai thác và sử dụng nhiều là dầu thông, nhựa thông, axit béo, các chất thuộc da. Ngoài ra trên thị trường còn có các sản phẩm khác như long não, dầu long não, dầu tung, dầu bạch đàn... Ở nước ta một số cây đặc sản cũng được trồng để lấy chất trích ly dùng trong lĩnh vực hoá chất, y dược và gia vị...

Hiện nay phần lớn chất màu lấy từ thực vật đã được thay thế bằng chất tổng hợp. Chất màu tự nhiên chỉ còn được dùng trong phạm vi hẹp, để tạo ra các sản phẩm may mặc đặc trưng cho cộng đồng người nào đó. Tuy vậy, nhìn chung các chất trích ly càng ngày càng được khai thác sử dụng nhiều hơn, nhất là lĩnh vực chất màu thực phẩm.

Nguồn cung cấp chất trích ly quan trọng là thông. Từ lâu con người đã biết chính mủ thông để sử dụng.

Phần dễ bay hơi là tinh dầu thông, giàu hợp chất monoterpene, sesquiterpen và dẫn xuất. Phần còn lại là colophan, chủ yếu là axit nhựa.

Chất trích ly cũng có thể thu được bằng cách sử dụng dung môi để chiết tách, sau đó phân đoạn.

Nguồn cung cấp dầu thông, colophan và axit béo quan trọng là công nghiệp sản xuất xenluloza theo phương pháp sulfat, nguyên liệu là thông.

Dăm gỗ được gia công trong dung dịch kiềm chứa natri hydroxyt và natri sulfua, ở nhiệt độ $170 \div 175^{\circ}\text{C}$. Trong điều kiện đó phần lớn chất trích ly bị phân tán vào dịch nấu.

Trong giai đoạn đầu của quá trình nấu, tecpenoit dễ bay hơi bị cuốn theo khí thải và tiếp đó được ngưng tụ.

Dầu thông thu hồi có mùi khó chịu vì chứa một số hợp chất lưu huỳnh. Qua quá trình làm sạch, ta thu được dầu thông chất lượng cao, đáp ứng yêu cầu sử dụng.

Trong quá trình nấu xenluloza theo phương pháp sulfat, axit nhựa và axit béo được giải phóng, nằm lại trong dịch đen dưới dạng muối natri.

Dịch đen được bốc hơi tới nồng độ 25% chất rắn.

Xà phòng natri của axit nhựa và axit béo được tách ra khỏi dung dịch nước. Sau khi axit hoá, thu được dầu tall, gồm axit nhựa, axit béo và một số chất trung tính.

Dầu tall thô có thể qua chưng cất dưới chân không để thu các sản phẩm đạt yêu cầu về chất lượng.

Dầu thông thu được thường dùng để sản xuất dầu thông tổng hợp.

Trên thị trường, chỉ có một phần tinh dầu hay dầu thông thu được từ mủ cây, còn lại phần lớn là dầu thông tổng hợp. Loại sản phẩm này đa dạng, tùy thuộc yêu cầu sử dụng.

Dầu thông tổng hợp dùng cho sản xuất tecpin hydrat (sử dụng trong y tế).

Một lượng lớn dầu thông được dùng để sản xuất thuốc diệt sâu bọ toxaphen.

Dầu thông cũng được dùng trong công nghiệp sơn, công nghiệp vật liệu cao phân tử, sản xuất campho (hợp chất dùng trong y học và trong công nghiệp xenluloza axetat, xenluloza nitrat)...

Colophan bán trên thị trường có chất lượng khác nhau, tuỳ thuộc vào hàm lượng axit nhựa cũng như hàm lượng các chất trung tính trong đó.

Colophan thường dùng dưới dạng biến tính, như qua các quá trình hydro hoá, dehydro hoá, bất đối hoá, este hoá, polymé hoá, hoặc dùng ở dạng muối...

Loại colophan có hàm lượng abietic cao có thể dùng để sản xuất anhydrit maleic Diels-Adler.

Xà phòng từ colophan hiện tại ít được dùng để tẩy rửa, chủ yếu dùng làm chất nhuộm, chẳng hạn trong công nghiệp cao su tổng hợp.

Colophan được dùng trong công nghiệp hoá chất sơn, vecni, keo dán, mực in, kẹo cao su, công nghiệp giấy...

Một số chất trích ly từ vỏ, lá hoặc gỗ của một số loài cây từ lâu đã được dùng làm thuốc nhuộm hoặc chất thuộc da.

Mặc dù một số hợp chất crom có thể dùng để thuộc da, chất thuộc tannin thực vật vẫn đóng vai trò rất quan trọng trong ngành thuộc da.

Tannin có trong nhiều loài cây, nhưng nguồn cung cấp chính là cây me riu (quebracho) mọc nhiều ở Nam Mỹ. Keo, dέ hoặc một số loài cây vùng ven biển cũng chứa nhiều tannin.

Tannin có thể tách từ thực vật bằng nước nóng. Một số trường hợp, quá trình trích ly được tiến hành trong thiết bị áp lực, nhiệt độ trên 100°C. Dịch trích ly được cô đặc hoặc sấy khô thành dạng bột.

Thường toàn bộ chất trích ly được sử dụng, không cần tách khỏi tạp chất (chỉ cần hàm lượng tannin > 60%).

Nhiều thực vật chứa tannin, nhưng để đáp ứng yêu cầu về chất lượng của sản phẩm da thuộc, tannin cũng phải đạt được những tính chất cần thiết. Do đó, một số dịch trích ly chứa tannin không được dùng cho công nghệ thuộc da.

Trong những trường hợp đó, ta có thể sử dụng tannin vào mục đích khác như tổng hợp các chất dùng để kiểm soát độ nhớt của huyền phù bùn khoan mỏ dầu, dùng làm nguyên liệu trong sản xuất chất kết dính, sơn...

Ở nước ta cũng có một số loài cây cho tannin. Tuy vậy, xét về hiệu quả kinh tế khi sản xuất lớn, cây cần có hàm lượng tannin tương đối cao và mọc tập trung để dễ khai thác.

Một hệ chất trích ly khá quan trọng ở nước ta, đó là mủ cao su.

Mủ cao su, hay còn gọi là latex, chứa khoảng 25 ÷ 35% polyisopren dạng *cis*, khoảng 1,5 ÷ 2% protein, 1,5 ÷ 2% nhựa, 1,5% đường, 0,5 ÷ 1% tro và một lượng nhỏ axit béo. Phần còn lại là nước. Latex là nguyên liệu cho công nghiệp cao su.

Mặc dù cao su tổng hợp được sản xuất rộng rãi, nhưng cao su thiên nhiên vẫn là mặt hàng chiến lược của thế giới.

Ngoài các chất trích ly đã kể ở trên, một số chất trích ly khác cũng được sử dụng hoặc nghiên cứu để sử dụng trong thực tiễn.

Một số hợp chất sterol thực vật có thể dùng trong y dược như β -sitosterol, dihydro- β -sitosterol.

Rutin, một hợp chất glycozit của quercetin, cũng được nghiên cứu sử dụng trong điều trị tim mạch.

Conidendrin được demetyl hoá thành chất chống oxy hoá.

Dihydroquercetin cũng có tính chống oxy hoá. Nó cũng có thể được chuyển hoá thành quercetin, một chất chống oxy hoá mạnh hơn, dùng trong y dược.

Các chất chống oxy hoá nguồn gốc thực vật có ưu điểm là có thể dùng trong bảo quản thực phẩm.

Thujaplicin là chất chống nấm mốc.

Hầu hết các hợp chất kể trên có thể thu hồi từ dịch thái của quá trình nấu xenluloza.

Chương 11

PHẢN ỨNG HÓA HỌC TRONG QUÁ TRÌNH TẨY TRẮNG XENLULOZA

Bột xenluloza chưa tẩy thường có màu sẫm (tối). Trong quá trình nấu xenluloza, nhất là nấu theo phương pháp sulfat, lignin bị phân huỷ và hình thành các cấu trúc mang màu. Theo tiến trình nấu, nguyên liệu dăm gỗ sẫm màu dần dần cho tới khi đạt được hiệu suất bột khoảng 60 – 70%. Sau đó, màu của dăm gỗ lại sáng dần theo mức độ delignin hoá. Tuy nhiên, sản phẩm thu được vẫn là bột nấu, trong đó có các cấu trúc mang màu.

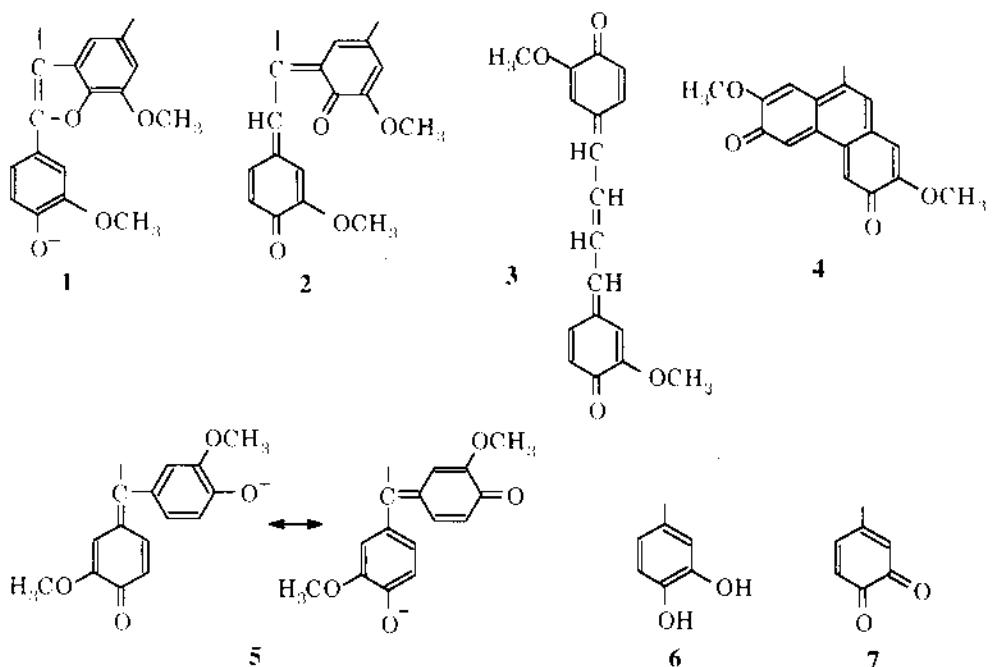
Màu sắc của bột cũng xuất phát từ chất màu tự nhiên, nhất là trường hợp bột giấy sản xuất theo phương pháp cơ học hoặc cơ - nhiệt - hoá.

Ngoài ra, trong bột cũng tồn tại những cấu trúc có khả năng chuyển hoá thành dạng có màu, đó là các chất màu tiềm năng.

Phần lớn chất có màu trong bột sau nấu đều xuất phát từ lignin (sơ đồ 12-1). Tuy nhiên, màu sẫm của bột cũng một phần do nhóm mang màu có mặt trong polysaccarit gây ra, ví dụ, nhóm cacbonyl.

Dạng arylcoumaron (1) và stilben quinon (2) tạo thành từ stilben do phản ứng oxy hoá. Butadien quinon (3) có thể hình thành do oxy hoá dạng hydroxyarylbutadien (xuất hiện từ cấu trúc pinoresinol trong lignin dạng phenol tự do khi nấu xenluloza theo phương pháp sulfit hoặc sulfat). Quá trình đóng vòng dẫn tới hợp chất trung gian, sau đó bị oxy hoá thành cấu trúc vòng dion (4). Các dạng cộng hưởng (5) là kết quả phản ứng ngưng tụ lignin diễn ra trong quá trình nấu xenluloza. Dạng catechol (6) hình thành khi nấu xenluloza theo phương pháp kiềm hoặc trung tính. Dạng này có thể bị oxy hoá trở thành cấu trúc quinon (7).

Để đạt độ trắng mong muốn, phần lignin còn lại trong bột cần được tách bỏ, nói cách khác là giải phóng xơ xenluloza khỏi các nhóm mang màu triệt để đến mức có thể.



Sơ đồ 11.1. Một số cấu trúc mang màu và chất màu tiềm nồng:

1. arylcoumaron; 2. stilben quinon; 3. butadien quinon; 4. diol dạng vòng; 5. dạng quinon metit cộng hưởng; 6. catechol; 7. o-quinoit.

Để đạt mục tiêu trên, có hai phương án cân lựa chọn: 1) tẩy trắng trên cơ sở loại bỏ lignin khỏi bột, 2) tẩy trắng trên cơ sở bảo toàn lignin.

Phương án đầu thường áp dụng đối với bột hoá học, nhằm giữ cho độ trắng ổn định lâu dài. Quá trình tẩy trắng được tiến hành theo nhiều giai đoạn. Tác nhân tẩy truyền thống là clo và một số hợp chất của clo. Một số tác nhân khác cũng được sử dụng, như oxy, ozon và peroxit...

Trong quá trình tẩy trắng, các chất trích ly và tạp chất có màu bị phân huỷ và hoà tan, nên độ trắng của bột được cải thiện.

Để thu bột xenluloza cho chế biến hoá học, ngoài việc tách lignin và các tạp chất khác, ta cũng cần triệt để loại bỏ hemixenluloza. Khi chuẩn bị bột xenluloza cho làm giấy, cần tránh loại bỏ hết hemixenluloza (xem chương 7).

Phương án tẩy thứ hai là bảo toàn lignin. Quá trình xử lý này chỉ đạt độ trắng vừa phải. Phương pháp này thường áp dụng cho bột hiệu suất cao, như bột cơ học và nửa hoá học.

Các loại hoá chất thường dùng để tẩy bột theo phương án này là natri dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) và peroxit.

11.1. TẨY TRẮNG TRÊN CƠ SỞ PHÂN HUỶ LIGNIN

Trong quá trình tẩy trắng, sự phân huỷ lignin xảy ra chọn lọc hơn so với quá trình nấu xenluloza. Tuy nhiên, giá hoá chất tẩy thường cao, chi phí xử lý môi trường ở công đoạn tẩy cũng cao, nên trong thực tế sản xuất, nhiệm vụ phân huỷ lignin phần lớn dành cho khâu nấu. Bột xenluloza sau nấu chỉ còn lại một hàm lượng nhỏ lignin dành cho khâu tẩy.

Nhìn chung, lượng hoá chất tẩy được tính toán dựa trên hàm lượng lignin còn sót lại trong bột sau nấu. Tuy nhiên, khả năng tách bỏ lignin (cũng có nghĩa là khả năng tẩy trắng) phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như cấu trúc phân lignin còn lại sau nấu, khả năng tiếp cận của hoá chất đối với lignin cũng như sự phân bố của lignin trong tế bào thực vật. Nếu quá trình nấu không dừng đúng lúc, phần lignin còn lại có thể bị ngưng tụ mạnh, vẫn để tách phân lignin bị ngưng tụ đó ra khỏi nguyên liệu xơ sẽ trở nên khó khăn hơn.

Phương pháp nấu xenluloza cũng ảnh hưởng tới độ trắng ban đầu của bột vào tẩy. Bột xenluloza sulfit chưa tẩy thường có độ trắng cao hơn so với bột sulfat chưa tẩy. Do đó, bột sulfat được tẩy trắng với điều kiện công nghệ khắt khe hơn so với bột sulfit.

Quá trình tẩy trắng bột xenluloza cho sản xuất giấy hay cho chế biến hoá học thường được tiến hành theo nhiều giai đoạn kế tiếp nhau, trong đó mỗi giai đoạn có yêu cầu riêng về hoá chất cũng như điều kiện tẩy. Công nghệ được lựa chọn phù hợp với từng loại bột đưa vào tẩy để vừa đạt độ trắng cao vừa bảo toàn tính chất cơ lý của sản phẩm.

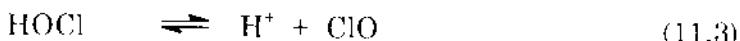
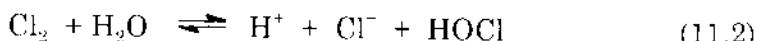
11.1.1. Phản ứng của lignin

11.1.1.1. Phân huỷ lignin và tẩy trắng dựa trên clo và hợp chất của clo

a. Giới thiệu về clo và hợp chất của clo

* Clo:

Khi hòa tan khí clo vào nước, các phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



Trạng thái cân bằng nhanh chóng được thiết lập, với

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{Cl}^-] [\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} \approx 3.9 \cdot 10^{-1}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]} \approx 2.9 \cdot 10^{-8}$$

($\text{p}K_2 \approx 7.5$ ở 25°C).

Độ lớn của K tăng khi nhiệt độ tăng. (Ở các tài liệu khác nhau, giá trị này rất khác nhau).

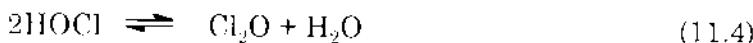
Thành phần của hệ thay đổi tuỳ thuộc vào pH của môi trường.

Khi $\text{pH} = 5.5$, dung dịch chỉ có HOCl

Với $\text{pH} < 5.5$, có Cl_2 xuất hiện. Tỷ lệ Cl_2 càng tăng khi pH giảm.

Khi $\text{pH} > 5.5$, xuất hiện ion hypoclorit. pH càng tăng, tỷ lệ ion hypoclorit càng tăng.

Axit hypocloric cũng có thể chuyển hoá thành diclomonoxit Cl_2O theo sơ đồ sau:



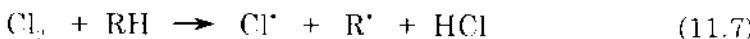
trong đó: $K_3 = \frac{[\text{Cl}_2\text{O}]}{[\text{HOCl}]^2} < 10^{-2}$

Tuy giá trị của hằng số cân bằng không nhỏ, nhưng cân bằng này đạt được khá chậm, do đó, thực tế chỉ tồn tại một lượng nhỏ Cl_2O trong

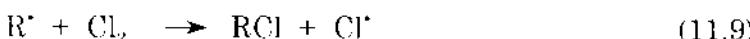
dung, dịch. Tuy nhiên, Cl_2O có hoạt tính rất cao, cần phải tính đến sự có mặt của nó trong dung dịch khi $\text{pH} < 7,5$.

Giai đoạn clo hoá tiến hành trong môi trường axit. Phần lớn clo bị tiêu hao nhanh trong 5 - 10 phút đầu. Trong giai đoạn đầu của quá trình, sự khuếch tán là yếu tố quyết định tốc độ phản ứng chung. Hệ chất được khuấy trộn tốt sẽ tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra.

Clo có thể phản ứng với chất hữu cơ dưới dạng clo phân tử, hoặc dưới dạng gốc tự do, kết quả của phản ứng phân huỷ phân tử Cl_2 . Gốc tự do Cl^{\cdot} cũng có thể phản ứng với ion clorua, tạo thành ion - gốc. Gốc clo cũng hình thành khi clo phân tử tác dụng với chất hữu cơ. Các phản ứng diễn ra theo sơ đồ sau:

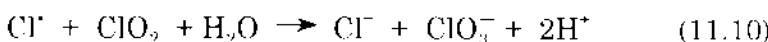


Gốc tự do Cl^{\cdot} hình thành với tốc độ chậm. Nhưng một khi đã xuất hiện, gốc này sẽ khởi đầu cho phản ứng chuỗi xảy ra với tốc độ cao giữa Cl^{\cdot} và chất hữu cơ. Phản ứng chuỗi xảy ra theo sơ đồ:



Các nhà nghiên cứu cho rằng phản ứng của clo hoặc hypoclorit với cacbohydrat chủ yếu xảy ra theo cơ chế gốc. Điều này đã được chứng minh bằng thực nghiệm. Khi cho vào hệ phản ứng các chất triệt tiêu gốc tự do (còn gọi là chất bẫy gốc tự do), phản ứng trên chậm lại hoặc bị ngừng.

Một trong những chất có tác dụng triệt tiêu gốc tự do chính là clodioxit ClO_2 . Phản ứng bẫy gốc tự do diễn ra theo sơ đồ:



Dựa trên tác dụng bẫy gốc tự do của ClO_2 , các nhà công nghệ đã thay thế giai đoạn clo hoá đơn thuần (C) bằng giai đoạn tẩy có sử dụng clodioxit và clo nguyên tố (D/C) hoặc (D + C). Nhờ tiến bộ này của công

nghệ, chất lượng bột xentuloza được nâng lên. Ngoài ý nghĩa nâng cao chất lượng bột sau tẩy, việc thay thế một phần clo nguyên tố bằng clodioxit còn có tác dụng tốt về mặt môi trường (xem 12.5.2).

Tuy gốc tự do Cl^{\bullet} bị triệt tiêu nhờ ClO_2 , phản ứng phân huỷ lignin vẫn xảy ra bình thường, vì clo tác dụng với lignin theo cơ chế khác, với sự tham gia của phân tử Cl_2 .

Nguyên tử clo có ái lực lớn đối với điện tử. Tại một thời điểm nào đó, hiện tượng phân cực sẽ xảy ra trong phân tử clo:



Dạng phân cực trên đây của clo tham gia phản ứng với lignin theo cơ chế electrophil, nghĩa là phía clo có diện tích dương phản sét tấn công vào vị trí có mật độ điện tử cao của phenylpropan (sơ đồ 11.18).

* *Hypoclorit:*

Dung dịch hypoclorit thường được chuẩn bị bằng cách sục clo vào dung dịch NaOH (hoặc huyền phù sữa vôi), tạo thành hypoclorit theo sơ đồ:



Khi để lâu, hypoclorit sẽ phân huỷ thành clorua và clorat. Với sự có mặt của ion kim loại nặng, hypoclorit bị phân huỷ thành clorua và oxy.

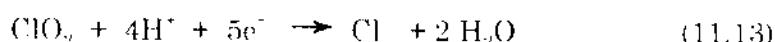
Khi hypoclorit bị khử thành clorua, hai đương lượng oxy hoá được sử dụng. Ví dụ, dung dịch hypoclorit 1M chứa $2 \times 35.5 = 71$ gam clo hoạt tính trong một lít dung dịch.

* *Clodioxit:*

Trong thời gian gần đây, clodioxit được sử dụng nhiều để tẩy trắng, nhất là với dây chuyền ECF. ClO_2 là chất khí, được tổng hợp bằng cách khử clorat. Tác nhân khử có thể là SO_2 , HCl , NaCl , CH_3OH ...

Clodioxit phản ứng khá chọn lọc với lignin và hầu như không phá huỷ polysaccharit.

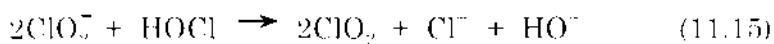
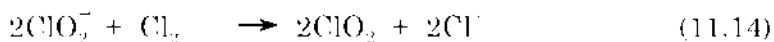
Trong môi trường axit yếu ($\text{pH} = 4 - 5$), clodioxit có thể bị khử thành clorua:



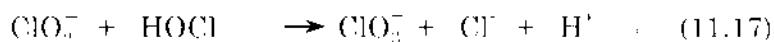
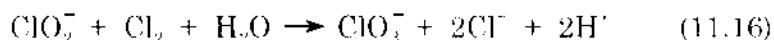
Theo phản ứng 11.13, năm đương lượng oxy hoá được sử dụng. Như vậy, 1 lít dung dịch ClO_2 nồng độ 1 M chứa $5 \times 35.5 = 177.5\text{g}$ clo hoạt tính.

Trong môi trường kiềm, ClO_2 bị khử thành clorit. Ở phản ứng này, chỉ có một đương lượng oxy hoá được sử dụng ($\text{Cl}^{4+} \rightarrow \text{Cl}^{3+}$).

Phản ứng oxy hoá khi dùng ClO_2 trong điều kiện tẩy trắng là rất phức tạp. Nhiều cấu tử chứa nguyên tố clo xuất hiện trong hệ phản ứng, như axit hypocloro, axit clorơ, axit cloric. Các tác giả cho rằng ClO_2 chuyển hoá nhanh thành clorua và clorit, sau đó clorit phản ứng chậm với các thành phần của bột xenluloza. Song, ClO_2 lại liên tục được tái sinh nhờ phản ứng giữa clo hoặc axit hypocloro với clorit theo sơ đồ sau:



Clo và axit hypocloro cũng có thể tác dụng với clorit, tạo thành clorat:



b. Phản ứng của lignin với clo và hợp chất của clo

* Clo hoá:

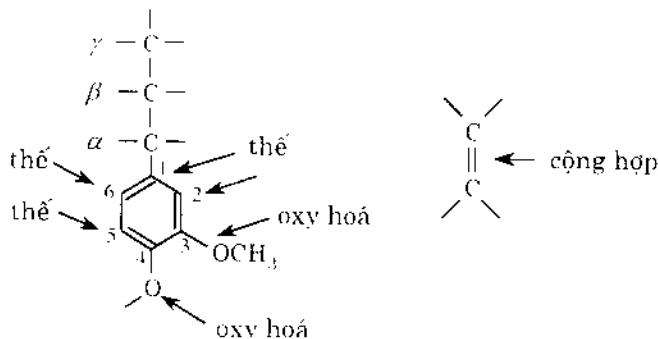
Clo tác dụng với lignin chủ yếu theo hướng phản ứng thế và oxy hoá. Lignin còn có nỗi dôi ở nhánh propan, nên một lượng nhỏ clo cũng tiêu hao do phản ứng cộng hợp clo vào nỗi dôi.

Để đánh giá khả năng phản ứng của lignin, ta hãy nghiên cứu cấu tạo của đơn vị phenylpropan (sơ đồ 11.18).

Đối với phản ứng thế ở nhân thơm, nhóm hydroxyl tại vị trí 4 và nhóm methoxy ở vị trí 3 hoạt hoá nhân thơm tại các vị trí *ortho* và *para* so với 4 và 3. Ngược lại, nhóm carbonyl hoặc carboxyl ở C_α làm giảm hoạt tính ở vị trí *ortho* và *para*, nhưng tăng cường phản ứng ở meta.

Quá trình depolymer hoá lignin có thể xảy ra theo hai hướng:

- Thể mạch nhánh ở C₁ theo cơ chế electrophil;
- Phân huỷ do oxy hoá liên kết ete aryl và phân huỷ nhân thơm.



Sơ đồ 11.18. Các hướng phản ứng của lignin.

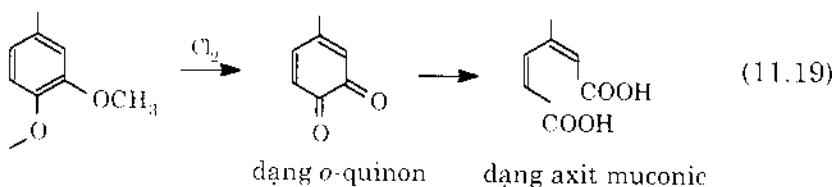
Phản ứng thế chủ yếu xảy ra ở C₆ và C₅, tạo ra lignin clorua. Khi phản ứng thế xảy ra ở C₁, lignin sẽ bị chia tách thành các phân tử nhỏ hơn.

Phản ứng oxy hoá có thể phân huỷ liên kết ete methylaryl.

Khi quá trình oxy hoá diễn ra ở C₁, lignin cũng bị phân huỷ thành các phần nhỏ hơn.

Ở phần nhánh, phản ứng cộng hợp vào nối đôi cũng làm tăng hàm lượng clo trong lignin clorua. Tuy nhiên, hàm lượng nối đôi ở mạch nhánh thấp, nên phản ứng này cũng chỉ đóng vai trò thứ yếu trong clo hóa lignin.

Lignin không những bị phân huỷ ở các liên kết ete như đã nói ở trên mà bản thân vòng thơm cũng có thể bị phá vỡ dưới tác dụng oxy hoá bởi clo, qua giai đoạn trung gian o-quinon:



Trong quá trình clo hoá, khoảng 3 phân tử clo bị tiêu hao cho một đơn vị phenylpropan. Phản ứng thế và cộng diễn ra rất nhanh, tiêu hao tới 50 ÷ 60% lượng clo sử dụng. Phản ứng oxy hoá diễn ra nhanh ở giai đoạn đầu, sau đó chậm lại. Lignin dần dần bị depolyme hoá (giải trùng).

hợp), tạo thành các phân nhô hơn, giàu nhóm cacboxyl, có thể hòa tan vào môi trường phản ứng, đặc biệt trong giai đoạn kiềm hoá triếp theo.

Ở quá trình tẩy D/C, ClO_2 dần dần bị tiêu hao cho phản ứng oxy hoá cấu trúc phenol tự do, tăng cường quá trình phân huỷ và hòa tan lignin. Nếu clo và clodioxit đồng thời được đưa vào bột (D + C), quá trình phân huỷ cacbohydrat sẽ diễn ra mạnh hơn so với phương án D/C, trong khi đó, tác dụng phân huỷ lignin ở hai phương pháp này là gần như nhau.

* Tẩy trắng bằng dung dịch hypoclorit:

Khác với Cl_2 và HOCl (tác nhân electrophil), ion hypoclorit OCl^- là tác nhân nucleophil. Do đó, OCl^- sẽ tấn công vào các vị trí mang điện tích dương phần, đặc biệt là các nguyên tử cacbon thuộc nhóm carbonyl:



trong đó, R và R' là alkyl hoặc aryl; R' cũng có thể là Cl.

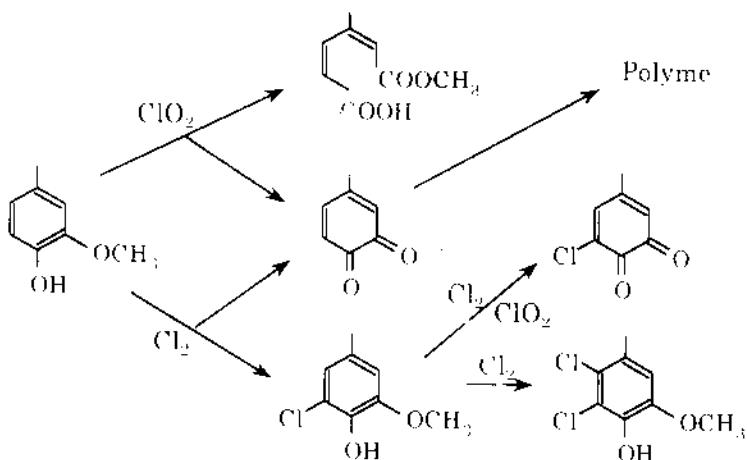
Cấu trúc lignin với các đặc trưng như vậy có thể xuất hiện trong quá trình nấu xylan, hoặc tạo thành ở giai đoạn tẩy phía trước.

Qua phản ứng oxy hoá, sản phẩm phân huỷ của lignin vừa có khối lượng phân tử thấp hơn vừa chứa nhóm cacboxyl nên dễ hòa tan vào dung dịch.

* Tẩy trắng bằng clodioxit:

Trước đây, clodioxit đắt tiền nên chỉ được sử dụng ở các công đoạn cuối của quá trình tẩy trắng. Hiện nay, trong các dây chuyền tẩy hiện đại, clodioxit có thể được sử dụng ngay ở công đoạn tẩy đầu tiên.

Clodioxit phân huỷ nhanh cấu trúc phenol tự do. Các cấu trúc phenol thế và cấu trúc chứa nối đôi cũng bị phân huỷ dưới tác dụng của clodioxit. Do phân huỷ vòng thơm, một loạt axit hình thành, như axit oxalic, muconic, maleic, fumaric cũng như các sản phẩm thế của clo (sơ đồ 11.21).



Sơ đồ 11.21. Phản ứng của đơn vị guaiacyl với clo và clodioxit.

Do bị giải trùng hợp thành các mảnh chứa nhóm thế cacboxyl, sản phẩm phản huỷ của lignin hoà tan vào môi trường phản ứng. Một phần sản phẩm phản ứng sẽ được tách ra trong quá trình xử lý kiểm ở công đoạn tiếp theo.

11.1.1.2. Phản huỷ lignin và tẩy trắng bằng tác nhân phi clo

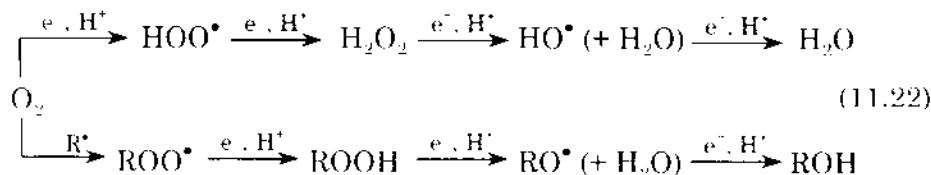
Mấy thập kỷ gần đây, theo yêu cầu giảm thiểu ô nhiễm môi trường, một số tác nhân phi clo đã được sử dụng để phản huỷ lignin và tẩy trắng. Đó là oxy, ozon, hydro peroxit, peroxit và peroxyaxit. Đây cũng là chủ đề có tính thời sự ở Việt Nam.

Ở trạng thái bình thường, oxy phân tử có hai điện tử không cặp đôi thuộc lớp điện tử ngoài cùng. Khi bị kích thích, các điện tử này có thể ở trạng thái năng lượng cao hơn, đặc trưng bằng hai điện tử cặp đôi hoặc không cặp đôi có spin ngược chiều nhau (hình 11.1).

	So sánh mức năng lượng (kJ/mol)		
	2p _x	2p _y	
Trạng thái kích thích	↑	↓	157
	↓↑	—	94
Trạng thái cơ bản	—	—	0

Hình 11.1. Trạng thái năng lượng của phân tử oxy.

Oxy có thể bị khử thành nước qua bốn giai đoạn chuyển dịch một điện tử, làm xuất hiện gốc tự do peroxy (HOO^\bullet), hydro peroxit (H_2O_2) và gốc tự do hydroxyl (HO^\bullet). Oxy cũng tham gia vào quá trình biến đổi các chất hữu cơ (sơ đồ 11.22).



Do xuất hiện nhiều loại cấu tử hoạt động, quá trình phản ứng với sự tham gia của oxy trở nên rất phức tạp.

Oxy có điện tử không cặp đôi, vì thế chúng dễ dàng tham gia vào phản ứng dây chuyền (cơ chế gốc).

Với R là gốc hữu cơ, phản ứng có sự tham gia của oxy được biểu diễn ở số đồ 11.23.

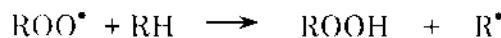
Phản ứng khởi đầu (khởi mào):



hoặc



Quá trình phát triển mạch:

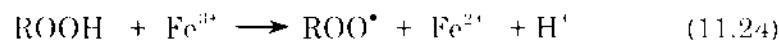


Quá trình dứt mạch:

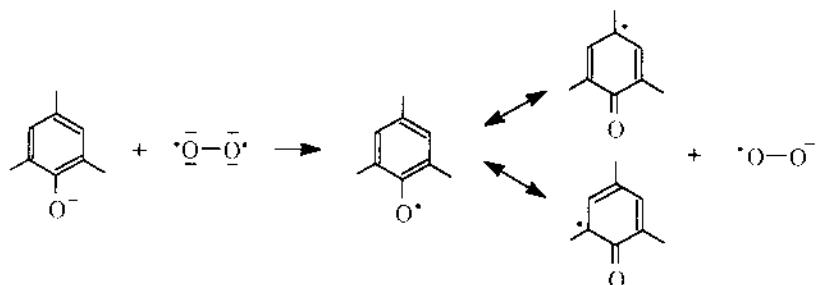


Sơ đồ 11.23. Phản ứng chuỗi khởi đầu bằng oxy.

Các peroxit hữu cơ cũng có thể phân huỷ dưới tác dụng của ion kim loại chuyển tiếp:



Trường hợp chất hữu cơ là lignin, gốc tự do có thể hình thành khi electron tách ra từ dạng phenolat của lignin, tạo thành gốc tự do phenoxy ổn định nhờ cộng hưởng:

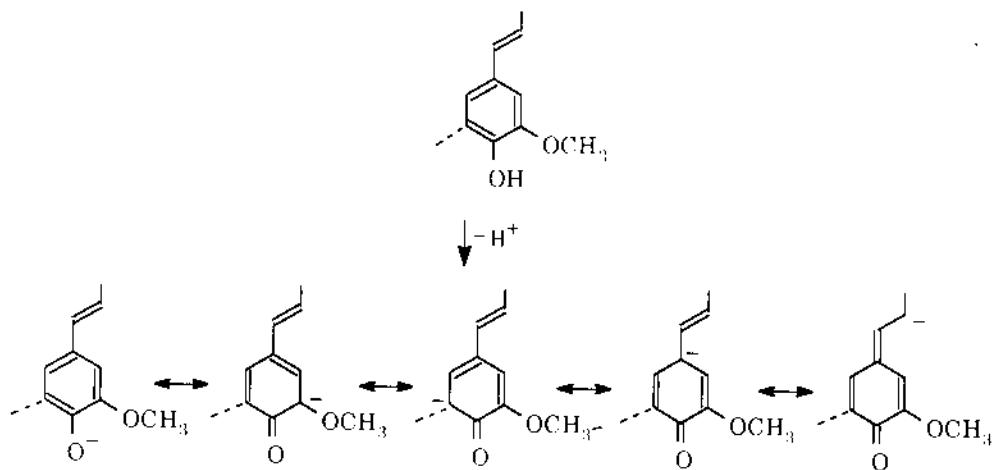


Sơ đồ 11.26. Sự hình thành gốc phenoxy ổn định cộng hưởng từ lignin.

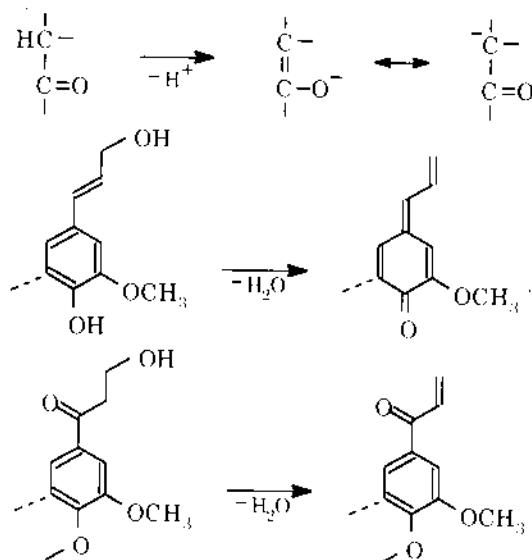
Do đó, quá trình tẩy trắng (delignin hoá) bằng oxy thường được tiến hành trong môi trường kiềm, ở đó phản ứng phân huỷ lignin chủ yếu diễn ra theo cơ chế ion.

Khoảng một nửa lượng lignin trong bột nâu sulfat có thể tách ra khi xử lý bột bằng oxy trong kiềm. Nếu quá trình delignin hoá diễn ra mạnh hơn, sâu hơn, chất lượng bột xenluloza sẽ giảm do oxy hoá cacbohydrat.

Oxy và peroxit có cơ chế tác dụng gần nhau, vì quá trình đều được tiến hành trong môi trường kiềm. Các dạng cấu trúc của lignin biến đổi theo sơ đồ 11.27.

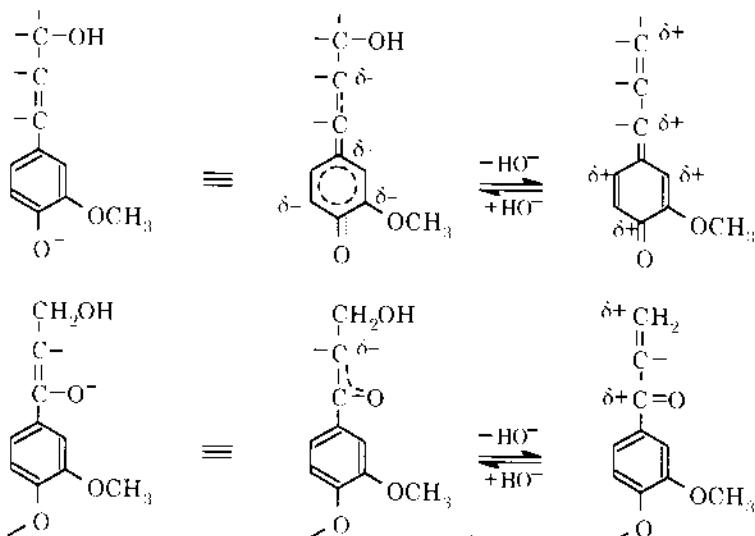


Sơ đồ 11.27. Sự hình thành caebanion và cấu trúc chứa nhóm cacbonyl liên hợp điện tử (xem tiếp trang sau).



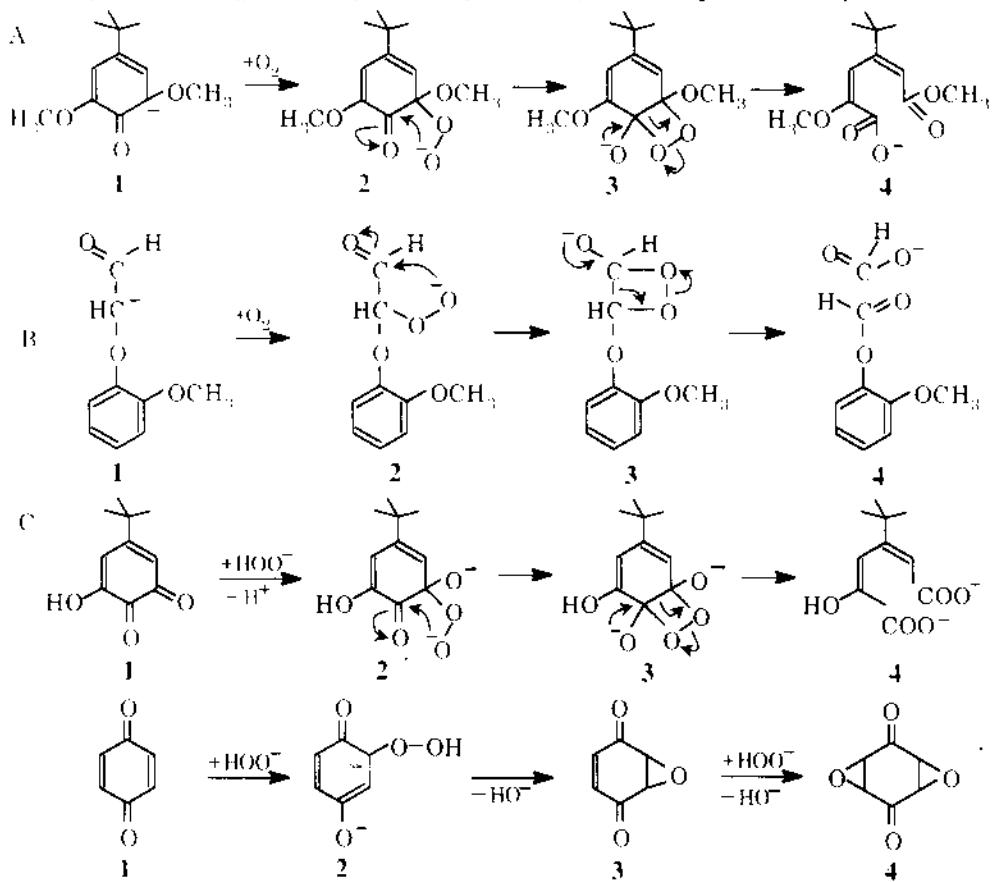
Sơ đồ 11.27. (tiếp theo).

Như đã nhận thấy từ sơ đồ 11.27, đơn vị phenylpropan của lignin chuyển về cấu trúc chứa cacbanion ở các vị trí khác nhau cũng như cấu trúc chứa nhóm cacbonyl và hệ thống nối đôi liên hợp. Quá trình chuyển hoá này làm xuất hiện trong phân tử lignin các vị trí hút hoặc đẩy điện tử (sơ đồ 11.28).



Sơ đồ 11.28. Các vị trí phản ứng electrophil và nucleophil ở dạng phenol và enol trong đơn vị phenylpropan.

Là tác nhân electrophil, oxy tấn công vào vị trí có mật độ điện tích âm cao. Trong khi đó, anion peroxy - tác nhân nucleophil - sẽ tấn công vào vị trí giàu điện tích dương. Ngoài ra, các gốc hình thành khi oxy tách hydro của lignin cũng có thể phản ứng với các phân tử oxy khác.



Sơ đồ 11.29. Phản ứng của chất mô phỏng lignin
với oxy và hydro peroxit:

- Cacbanion (1) bị tấn công bởi oxy, tạo thành peroxit (2), phản ứng tiếp qua dioxetan (3) dẫn tới cấu trúc mạch hở (4).
- Cấu trúc (4) thu được khi kết hợp sản phẩm (2) của cacbanion (1) và oxy do phân huỷ liên kết C-C trong dioxetan (3).
- Phản ứng của *o*-quinon (1) với hydro peroxit dẫn tới axit dicarboxylic (4) qua peroxit (2) và dioxetan (3).
- p*-Quinon (1) phản ứng với hydro peroxit tạo thành cấu trúc oxiran (3) và (4) qua sản phẩm trung gian peroxit (2).

Cả oxy và hydro peroxit đều phản ứng với chất hữu cơ (trong đó có lignin), theo các cơ chế khác nhau, tạo thành peroxit hữu cơ (xem số đồ 11.29, trang 158).

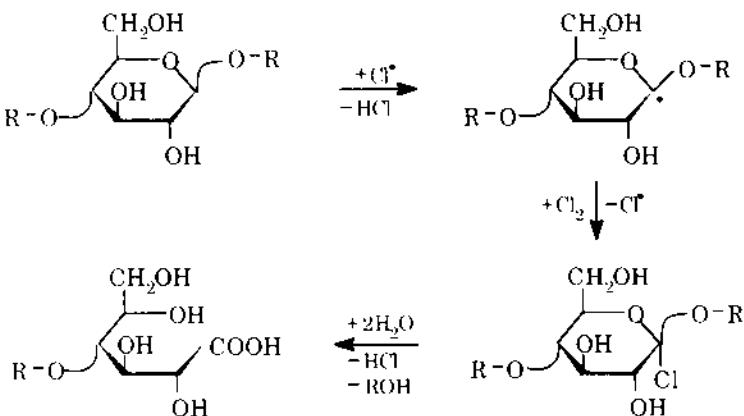
Khi tác dụng với oxy, lignin bị phân huỷ và hình thành nhiều nhóm mang màu. Trong khi đó, hydro peroxit loại bỏ các nhóm mang màu nhưng chỉ tham gia có mức độ vào quá trình phân huỷ và hoà tan lignin.

11.1.2. Phản ứng của cacbohydrat

11.1.2.1. Phản ứng của cacbohydrat dưới tác dụng của clo và hypoclorit

Ngoài lignin, trong quá trình tẩy trắng, cacbohydrat cũng bị phân huỷ một phần. Polysaccharit bị oxy hoá với mức độ nào đó, hình thành các nhóm carbonyl. Sự xuất hiện nhóm chức này tạo điều kiện diễn ra phản ứng phân huỷ polysaccharit trong môi trường kiềm ở các công đoạn xử lý bằng dung dịch NaOH theo cơ chế tách loại β -alkoxy (xem số đồ 11.33).

Liên kết glycozit cũng có thể bị phân huỷ trực tiếp sau khi phản ứng oxy hoá diễn ra ở C₁, dưới tác dụng của gốc Cl[•], tạo thành đơn vị axit aldonic (xem số đồ 11.30).



Số đồ 11.30. Oxy hoá xenluloza dưới tác dụng của gốc tự do Cl[•]:
R là phân tử xenluloza.

Ngoài ra, khi phân huỷ sâu có thể dẫn tới các sản phẩm chứa nhóm axit arabinonic và erythronic (sơ đồ 11.31).

Các nhóm carbonyl cũng có thể xuất hiện tại C₆ của các đơn vị măt sích. Trường hợp này không trực tiếp dẫn tới giải trùng hợp.

Quá trình oxy hoá polysaccharit dưới tác dụng của hypoclorit chủ yếu dẫn tới hình thành axit carboxylic khi pH > 9. Ở các giá trị pH thấp hơn, sản phẩm chủ yếu là dẫn xuất chứa nhóm carbonyl, kém bền trong môi trường kiềm.

Clodioxit tác dụng khá chọn lọc lên lignin. Tác nhân tẩy trắng này chỉ ảnh hưởng rất ít đối với polysaccharit. Hơn nữa, nếu trong giai đoạn clo hoá có bổ sung thêm clodioxit, độ ổn định của polysaccharit cũng được nâng lên do cơ chế triệt tiêu gốc tự do như đã trình bày ở trên.

11.1.2.2. Phản ứng của cacbohydrat dưới tác dụng của oxy

Khi delignin hoá bột xenluloza bằng oxy / kiềm mà không có chất ức chế phản ứng phân huỷ cacbohydrat, độ nhớt của dung dịch polysaccharit giảm rất nhanh.

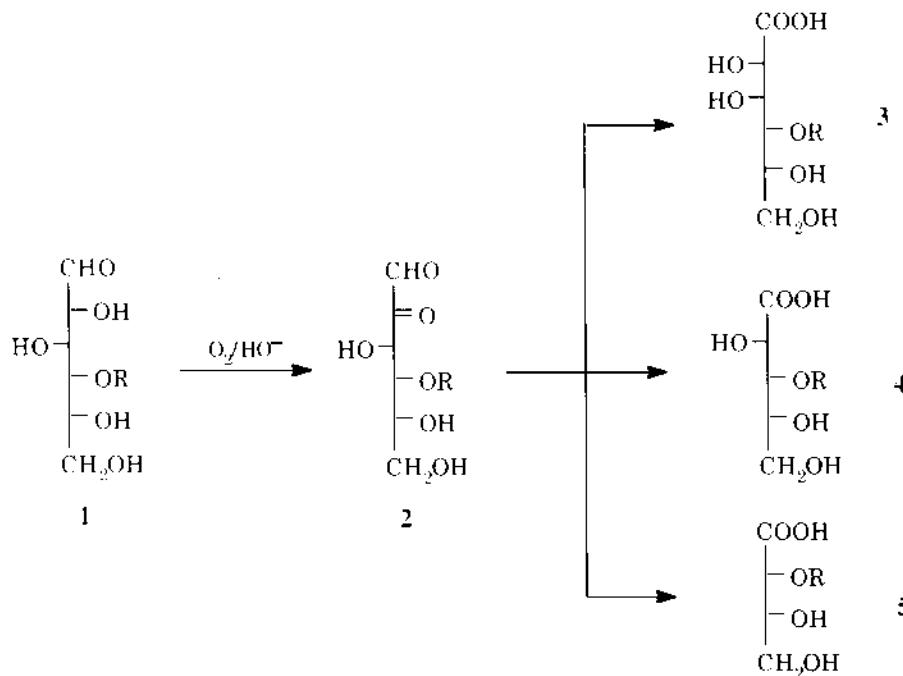
Polysaccharit bị tấn công bởi các gốc tự do. Các gốc này được tạo thành do oxy hoá trực tiếp chất hữu cơ, hoặc do phân huỷ peroxit dưới tác dụng của xúc tác ion kim loại nặng (xem lại sơ đồ 11.24 và 11.25). Phản ứng phân huỷ peroxit bị ức chế một phần khi có mặt một số hợp chất như muối magie và trietanolamin... có khả năng làm mất hoạt tính của kim loại nặng. Loại chất ức chế khác hoạt động như chất bẫy gốc tự do (làm mất khả năng hoạt động của gốc tự do), hoặc các chất có tác dụng phân huỷ peroxit thành các phân tử không hoạt động.

Nhiều loại muối magie được sử dụng trong thực tế. Các loại muối này chuyển thành kết tủa magie hydroxit trong môi trường kiềm, là tác nhân hoạt động, nhờ có khả năng hấp phụ mạnh các ion kim loại nặng và làm mất hoạt tính của chúng.

Tẩy trắng bằng oxy trong kiềm ít chọn lọc hơn so với phương pháp truyền thống, đặc biệt đối với xenluloza sulfit. Tổn thất xenluloza trong trường hợp này cao, vì trong xenluloza sulfit đưa vào tẩy có nhiều nhóm khử hơn so với xenluloza sulfat. Như đã biết từ 2.2.2. T1, nhóm

cacbonyl cuối mạch polysaccarit tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tách loại β -alkoxy (bào mòn), gây tổn thất polysaccarit.

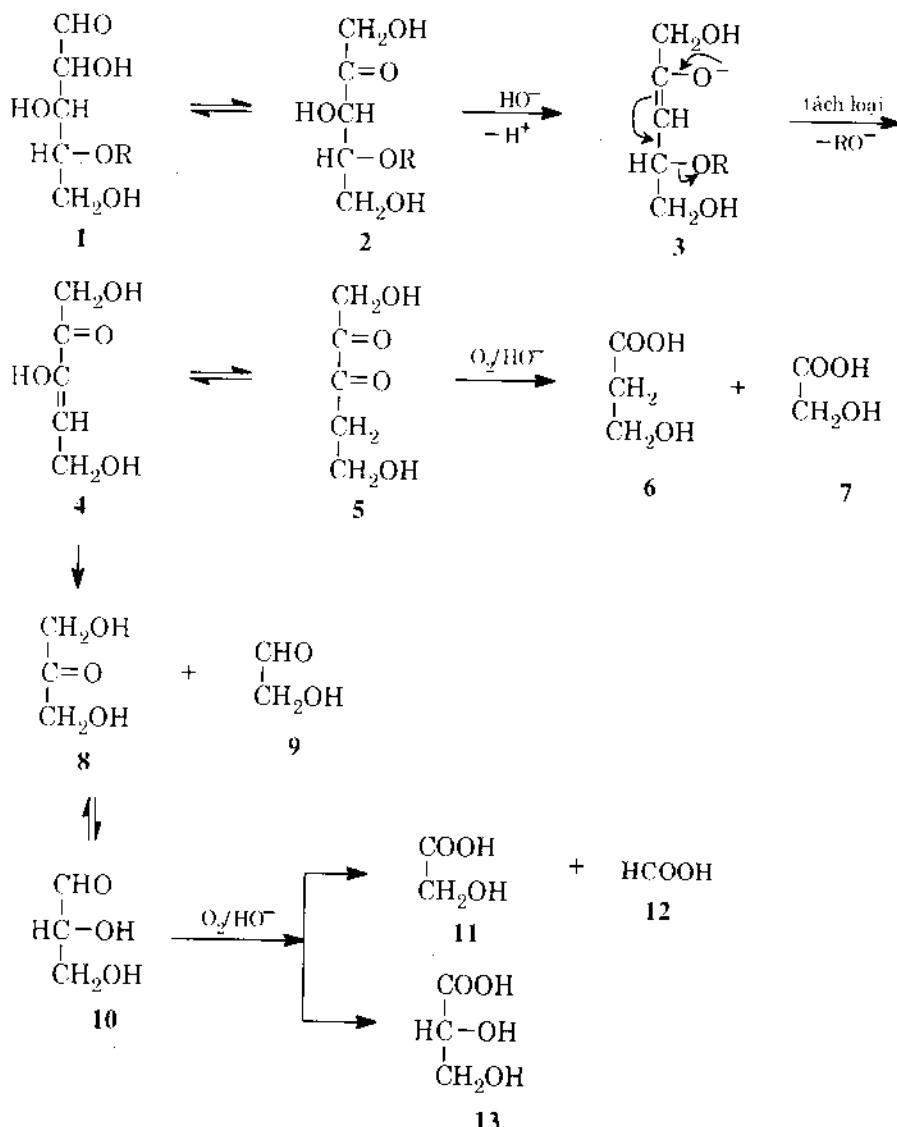
Song, phản ứng tách loại β -alkoxy có thể bị cản trở khi oxy hoá nhóm khử cuối mạch dưới tác động của oxy trong kiềm:



Sơ đồ 11.31. Ôn định mạch xenluloza do oxy hoá nhóm aldehyt cuối mạch thành dạng axit (chỉ biểu diễn các sản phẩm chính):

1. xenluloza; 2. dạng trung gian aldoxeto; 3. dạng axit mannonic;
4. dạng axit arabinonic; 5. dạng axit erythronic.

Trong phản ứng trên, phân tử xenluloza không bị bào mòn, chỉ có đơn vị cuối mạch thay đổi. Sau khi oxy hoá và sắp xếp lại, hình thành cặp epime của axit aldonic mà chủ yếu là dạng axit mannonic (6C), dạng arabinonic (5C) hoặc axit erythronic và giải phóng một số hợp chất phân tử nhỏ, do đứt liên kết C₁-C₂, và C₂-C₃. (Xem khái niệm epime ở 2.1.5.2. T1). Trường hợp polysaccarit là glucomannan, đơn vị cuối mạch sau khi bị oxy hoá cũng thường ở dạng mannonic giống như đối với xenluloza.



Sơ đồ 11.32. Phản ứng bào mòn xylan và chuyển hóa đơn vị cuối mạch trong điều kiện tẩy trắng bằng oxy trong kiềm:

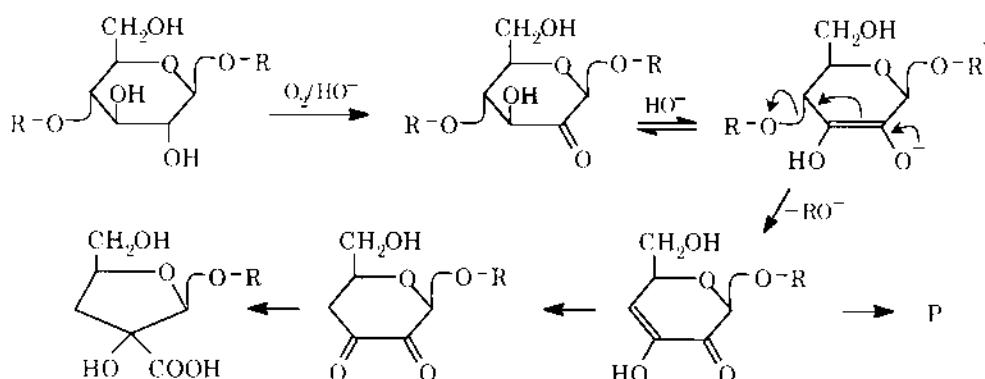
1. xylan; 2. dạng xetoza của đơn vị cuối mạch; 3. ion endiol; 4. dạng xetoenol; 5. dạng dixeton; 6. axit 1,3-hydroxypropanoic; 7. axit glycolic; 8. xetotriosa; 9. glycolaldehyt; 10. aldotriosa; 11. axit glycolic; 12. axit formic; 13. axit glyxeric.

Tuy nhiên, quá trình bào mòn vẫn diễn ra trước khi nhóm cacbonyl cuối mạch bị chuyển hoá, ví dụ, phản ứng đối với xylan (sơ đồ 11.32).

Dạng dixeton (5) bị oxy hoá và phân huỷ trong môi trường kiềm thành axit 1,3 - hydroxypropanoic và glycolic. Tương tự, glyxeraldehyt (glyxerinaldehyt) cũng bị oxy hoá thành axit glyxeric hoặc phân huỷ thành axit glycolic và axit formic.

Đối với xenluloza sulfat, phần lớn nhóm chức cuối mạch ở dạng axit metasaccharinic hoặc axit dạng khác, do đó, phản ứng bào mòn không thể bắt đầu tại đây. Song phản ứng bắt lợi đối với polysaccharit khi tẩy trắng bằng oxy trong kiềm là oxy hoá hydroxyl ở C₂, C₃ và C₆ thành nhóm cacbonyl. Hiện tượng này có thể xúc tiến phản ứng tách loại β -alkoxy. Quá trình đứt liên kết glycozit thường diễn ra sau khi oxy hoá hydroxyl ở C₂ (sơ đồ 11.33). Phản ứng oxy hoá ở C₂ cũng đưa tới kết quả tương tự do chuyển dịch nhóm cacbonyl sang C₂. Hợp chất cacbonyl được hình thành sẽ tạo điều kiện diễn ra phản ứng tách loại ở C₁ và hình thành nhóm cacbonyl mới.

Sự đứt mạch ở C₁ về nguyên tắc có thể diễn ra khi phản ứng oxy hoá xảy ra ở hydroxyl gắn với C₃. Tuy nhiên, theo một số nhà nghiên cứu, điều này thường như không xảy ra.



Sơ đồ 11.33. Phản ứng oxy hóa và phân huỷ liên kết glycozit dưới tác dụng của oxy trong môi trường kiềm:

R là phân mạch xenluloza; P là sản phẩm phản ứng.

Hai nhóm hydroxyl rượu bậc hai cũng có thể bị oxy hoá đồng thời. Dẫn xuất dicarbonyl thu được sẽ chuyển hoá tiếp thành axit hoặc dẫn tới dứt mạch.

Phản ứng oxy hoá cũng diễn ra ở C₆, làm tăng khả năng dứt mạch ở C₁. (So sánh với quá trình thuỷ phân dứt mạch tại C₁ ở mục 2.2.2.2, T1).

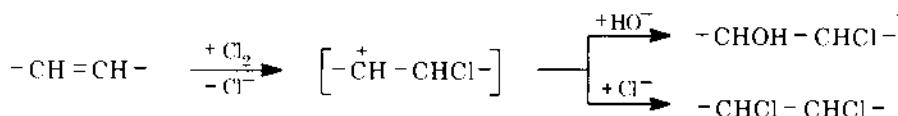
11.1.3. Phản ứng của chất trích ly

Chất trích ly rất đa dạng, với tính chất hoá học khác nhau. Do đó, sau quá trình nấu xenluloza, phần chất trích ly còn lại trong bột đã trải qua nhiều quá trình biến đổi hoá học và hoá lý.

Trong quá trình tẩy trắng, chất trích ly bị phân huỷ và clo hoá thành hàng loạt hợp chất khác nhau. các nhà khoa học chỉ mới nhận dạng được một phần trong số đó.

Phản ứng của chất trích ly với tác nhân tẩy trắng thường được nghiên cứu qua chất mờ phồng. Dựa vào nguyên lý của hoá học hữu cơ về phản ứng của clo, hợp chất clo hoặc tác nhân oxy hoá với chất mờ phồng, ta có thể suy đoán được một phần quá trình hoá học diễn ra trong thực tế tẩy trắng.

Clo chủ yếu tham gia phản ứng cộng hợp với hợp chất không no, như axit béo (sơ đồ 11.34).



Sơ đồ 11.34. Phản ứng cộng clo vào nối đôi.

Thực nghiệm chứng tỏ rằng khi sục clo vào pha triolein (triglycerit của axit oleic), sản phẩm phản ứng chủ yếu là dẫn xuất diclo.

Clodioxit hiện nay cũng được sử dụng thay cho clo trong giai đoạn tẩy trắng dầu tiên để tránh hiện tượng nhựa bám bẩn, nhất là khi xử lý nguyên liệu gỗ lá rộng.

Clodioxit phản ứng chậm với chất trích ly, tuy vậy, tác nhân này cũng có thể oxy hoá một số cấu tử nhựa. Sự xuất hiện nhóm chức mới,

nhất là cacboxyl, làm tăng khả năng hòa tan các dẫn xuất này vào môi trường nước.

Tẩy trắng bằng oxy làm giảm đáng kể hàm lượng chất trích ly trong xơ sợi và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tách nhựa ở các bước xử lý tiếp theo.

Các giai đoạn tẩy cuối cùng (hypoclorit và clodioxit) không làm giảm hàm lượng chất trích ly nhiều như các bước tẩy phía trước.

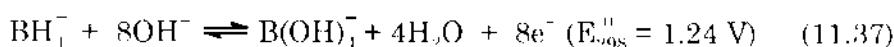
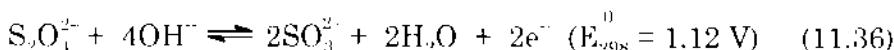
11.2. TẨY TRẮNG TRÊN CƠ SỞ BẢO TOÀN LIGNIN

Bột xenluloza sản xuất theo phương pháp cơ - hoá chứa nhiều nhóm mang màu, cần trải qua quá trình tẩy trắng. Các chất màu cũng như các hợp chất có tiềm năng chuyển hoá thành chất màu gồm các dạng phenol và catechol liên hợp, với hệ thống mối nối không no kiểu styren, stylben, diphenylmetan và butadien.

Thế oxy hoá khử (thế khử hoặc thế oxy hoá) ở điều kiện chuẩn đối với cấu trúc quinon trong lignin của bột giấy có độ lớn cỡ $0.7 \div 0.9V$. Như vậy, chúng có thể bị khử thành dạng hydroquinon:



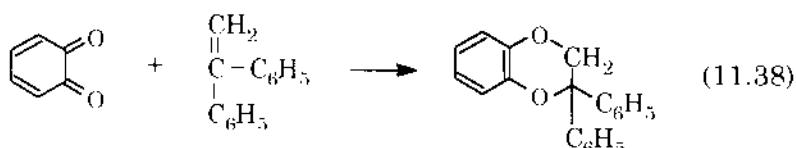
Về nguyên tắc, các chất mang màu và các chất tiềm ẩn khả năng có màu có thể bị loại bỏ bằng tác nhân khử hoặc oxy hoá. Dithionit và borohydrua được dùng làm chất khử cho dạng quinon:



So sánh thế chuẩn của các hệ chất khử ở trên với thế chuẩn của hệ quinon/ hydroquinon, ta thấy các chất khử này có thể sử dụng để làm mất màu cấu trúc quinon trong lignin của bột giấy. Tuy nhiên dạng catechol lại là chất màu ở dạng tiềm năng, vì khi bị oxy hoá trong không khí dưới tác dụng của ánh sáng, chúng sẽ chuyển thành dạng o-quinon có màu.

Nếu oxy hoá bằng peroxit trong môi trường kiềm, các chất màu trong lignin bị phân huỷ dẫn tới dạng bền vững hơn.

Có một khả năng đáng lưu ý để tăng độ trắng của bột xenluloza, đó là biến đổi hệ điện tử liên hợp của dạng quinon nhờ phản ứng cộng hợp kiểu Diels - Adler:



11.3. THỰC NGHIỆM VỀ DELIGNIN HOÁ VÀ TẨY TRẮNG BẰNG TÁC NHÂN PHI CLO

11.3.1. Phân huỷ lignin và tẩy trắng bằng oxy trong môi trường kiềm

Lignin và các chất màu bị phân huỷ dưới tác dụng của oxy trong môi trường kiềm. Do đó, phương pháp oxy trong kiềm có thể được áp dụng để nấu và tẩy trắng xenluloza.

Tuy nhiên, oxy là tác nhân oxy hoá không chọn lọc, vừa phân huỷ lignin vừa phá huỷ hemixenluloza và xenluloza. Do đó, ta cần sử dụng các chất bảo vệ polysaccarit để nâng cao hiệu suất và chất lượng xenluloza, cải thiện tính năng cơ lý của giấy và các vật liệu khác đi từ xơ sợi sản xuất theo phương pháp oxy / kiềm.

Nhiều phương án đã được các nhà nghiên cứu đề xuất, trong đó, có một số phương pháp bảo vệ cacbohydrat đã được áp dụng trong thực tế.

Khi sử dụng chất ức chế, mỗi giai đoạn oxy hoá có thể giảm 50% lượng lignin trong nguyên liệu xơ mà không làm giảm đáng kể tính năng cơ lý của sản phẩm, có trường hợp không giảm độ nhớt của dung dịch sản phẩm và không gây mất mát nhiều hemixenluloza. Tuy nhiên, so sánh độ nhớt của bột xenluloza vào khâu tẩy và sau khi oxy hoá chỉ là tương đối, vì sau khi oxy hoá, một phần lignin và một phần hemixenluloza độ nhớt thấp đã bị phân huỷ và hòa tan. Song trong trường hợp có chất ức chế, độ nhớt dung dịch xenluloza cao hơn trường

hợp không có chất ức chế chứng tỏ xenluloza trong trường hợp đầu đã được bảo vệ.

11.3.1.1. Sử dụng magie clorua và một số muối magie khác làm chất ức chế phản ứng phân huỷ polysaccharit

Magie clorua tan tốt trong nước. Hoà tan muối này trong nước ở 25°C , tới nồng độ ít nhất là 1%.

Cho xenluloza đã ngâm trong dung dịch magie clorua tác dụng với dung dịch kiềm. Magie hydroxit hình thành và kết tủa trong lòng xơ sợi, có tác dụng bảo vệ polysaccharit khỏi bị các tác nhân oxy hoá tấn công.

Lượng magie clorua cần dùng là $0,05 \div 1\%$ (tính theo magie), tốt nhất là $0,2 \div 0,6\%$ so với bột xenluloza đưa vào xử lý.

Ngoài magie clorua, ta cũng có thể dùng magie axetat, magie sulfat, magie nitrat ở dạng khan hoặc ngâm nước.

Trong nhà máy xenluloza sulfat, ta có thể sử dụng magie sulfat làm chất bảo vệ. Độ hoà tan của muối này cho phép chuẩn bị dung dịch có nồng độ $1 \div 10\%$.

Huyền phù xenluloza trong dung dịch muối magie được khuấy cẩn thận. Sau đó, thêm dung dịch natri hydroxit để kết tủa magie hydroxit. Lượng kiềm cần dùng là $2 \div 15\%$ so với bột xenluloza khô tuyệt đối (khô kiệt). Sau khi tách lượng nước dư, khôi bột ướt được đun nóng $0,5 \div 3$ giờ, tới nhiệt độ $90 \div 130^{\circ}\text{C}$, áp suất oxy $0,5 \div 1 \text{ MPa}$. Sau khi delignin hoá và tẩy trắng bằng oxy/kiềm, bột được làm lạnh và rửa tách tạp chất.

11.3.1.2. Sử dụng natri silicat, magie silicat, magie oxit và các hợp chất khác của magie làm tác nhân bảo vệ polysaccharit

Các silicat kim loại kiềm như natri silicat, các silicat kim loại kiềm thổ như magie silicat, phosphat kim loại kiềm thổ như magie phosphat, oxit kim loại kiềm thổ như magie oxit, peroxit kim loại kiềm thổ như magie peroxit hoặc các chất có khả năng tạo thành hydroxit kim loại kiềm thổ và các muối hòa tan của magie được sử dụng làm chất bảo vệ cacbohydrat trong quá trình tẩy trắng bằng oxy / kiềm.

Khi xử lý bột xenluloza sản xuất theo phương pháp hoá học (bột hoá) hoặc bột xenluloza bán thành phẩm bằng oxy / kiềm, với sự bảo vệ của các hợp chất trên, tính chất cơ lý của xenluloza được bảo toàn, một số trường hợp, tính năng cơ lý còn được cải thiện hơn.

Hiệu quả bảo vệ tốt nhất đạt được khi sử dụng natri silicat, magie oxit, magie hydroxit và magie silicat, với hàm lượng 0,5 ÷ 3% so với bột xenluloza khô tuyệt đối.

Lượng dùng natri hydroxit khoảng 2 ÷ 12%, phụ thuộc mức độ delignin hoá và yêu cầu về độ trắng cần đạt được đối với sản phẩm. Hàm lượng bột chọn trong khoảng 4-30%, tốt nhất là 7 ÷ 25%. Nhiệt độ gia công là 90 ÷ 135°C. Áp lực oxy 0,49 ÷ 1,02 MPa. Quá trình xử lý ở nhiệt độ cuối kéo dài 10 ÷ 12 phút, phụ thuộc vào loại nguyên liệu và yêu cầu chất lượng sản phẩm.

11.3.1.3. Tẩy trắng bằng oxy trong kiềm với chất bảo vệ là dithionit và polysulfua

Huyền phù bột xenluloza (hàm lượng bột 3-25%) tiếp xúc với oxy trong 0,5 : 8 giờ, ở 70 ÷ 140°C (tốt nhất là 100°C), áp suất 0,4 ÷ 0,9 MPa (tốt nhất là 0,7 MPa), với sự có mặt của 2 ÷ 10% chất bảo vệ (so với bột xenluloza khô tuyệt đối).

Chất bảo vệ là polysulfua Na_2S_x ($x = 1 \div 4$) và dithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Dithionit (hypodisulfit, hyposulfit hoặc hydrosulfit) là chất khử, có tác dụng chuyển nhóm carbonyl thành rượu.

Khi dùng polysulfua (chất oxy hoá), nhóm carbonyl chuyển thành axit carboxylic. Polysulfua thích hợp nhất là natri polysulfua.

Lượng dùng natri hydroxit dao động trong khoảng 1 ÷ 5%. Liều lượng kiềm cao dành cho bột xenluloza có hàm lượng lignin lớn hơn 5%. Nếu bột nguyên liệu có hàm lượng lignin thấp, lượng kiềm sử dụng chỉ cần ít hơn 2%. Khi liều lượng dithionit lớn, có thể không cần sử dụng natri hydroxit.

11.3.1.4. Sử dụng muối magie ở dạng phức để bảo vệ polysaccharit

a. Chất tạo phức dạng hydroxyxit và axit đa chức

Muối magie dưới dạng phức có tác dụng bảo vệ cacbohydrat, hoặc nói khác đi, có khả năng ức chế phản ứng phân huỷ xenluloza và hemixenluloza.

Các chất hữu cơ tạo phức thường dùng là:

- Axit hữu cơ có 2 ÷ 12 nguyên tử cacbon, mang một nhóm cacboxylic và một nhóm hydroxyl ở vị trí α và vị trí β :
- Các axit hữu cơ mạch béo có hai hoặc nhiều nhóm cacboxylic và 1 ÷ 10 nhóm hydroxyl;
- Các axit dicacboxylic...

Ngoài các hợp chất chứa nhóm cacboxylic và hydroxyl ở vị trí α và β dễ tạo phức càng cua với magie đã kể ở trên, ta có thể sử dụng axit glycolic, axit gluconic, axit mannonic...

Axit polyphosphoric cũng là chất tạo phức tốt với magie. Muối của axit này cũng có tác dụng bảo vệ hiệu quả cacbohydrat trong quá trình tẩy trắng bằng oxy / kiềm. Ta có thể sử dụng magie pyrophosphat với hai nguyên tử natri, magie triphosphat với ba nguyên tử natri và magie polymetaphosphat.

Các axit hữu cơ tạo ra trong quá trình oxy hoá bởi oxy / kiềm cũng đóng vai trò liên kết với magie. Do đó, dung dịch kiềm sau phản ứng oxy hoá có thể tái sử dụng để chuẩn bị dung dịch phức.

Phức magie có thể được chuẩn bị trước rồi đưa vào huyền phù bột. Chất ức chế cũng có thể được tạo ra ngay trên dây chuyền sản xuất đồng thời với quá trình phản ứng, bằng cách cho vào huyền phù bột xenluloza chất tạo phức, sau đó, thêm các muối, oxit hoặc hydroxit. Trình tự cho thêm chất vào huyền phù bột xenluloza cũng có thể thực hiện ngược lại.

Để tạo phức, các hợp chất magie thường dùng là $MgSO_4$, MgO , $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ và $Mg(NO_3)_2$.

Các hợp chất magie được quy đổi thành đơn vị MgO khi tính toán

lượng sử dụng. Hợp chất magie được sử dụng với số lượng $0.01 \div 0.5\%$ so với bột xenluloza khô tuyệt đối.

Quá trình xử lý huyền phù bột xenluloza bằng oxy / kiềm thực hiện theo phương pháp thông thường. Áp suất riêng phần của oxy ít nhất là 0.1 MPa . Khi dùng oxy nguyên chất, cận trên của áp suất là 2 MPa . Khi chất oxy hoá là không khí, cận trên của áp suất là 6 MPa .

Nói chung, áp suất càng cao, tốc độ phản ứng càng lớn. Trong thực tế, quá trình được các tác giả tiến hành với áp suất oxy $0.2 \div 1.2 \text{ MPa}$.

Nhiệt độ phản ứng được lựa chọn trong khoảng $80 \div 150^\circ\text{C}$. Nếu cần giảm độ nhớt của dung dịch xenluloza, quá trình được tiến hành ở khoảng nhiệt độ cao. Khi tẩy trắng xenluloza cho sản xuất giấy, phản ứng được thực hiện ở khoảng nhiệt độ thấp để hạn chế phân huỷ và hoà tan hemixenluloza, thường là $90 \div 100^\circ\text{C}$.

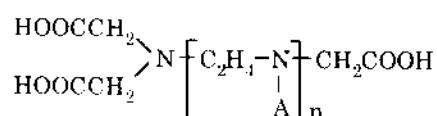
Hàm lượng bột xenluloza trong huyền phù khi tẩy trắng dao động trong khoảng $3 \div 45\%$, tốt nhất là $15 \div 35\%$. Khi hàm lượng bột lớn, ta cần kết hợp khuấy trộn cơ học để khởi phản ứng đồng đều hơn.

Lượng kiềm sử dụng phụ thuộc vào lượng lignin (và hemixenluloza) cần tách bỏ. Thông thường, tiêu hao kiềm tính theo NaOH là $0.5 \div 12\%$ so với bột xenluloza. Khi giảm lượng kiềm, tỷ lệ hemixenluloza hoà tan vào dung dịch giảm. Như vậy, ta có thể thay đổi lượng kiềm sử dụng để điều chỉnh lượng lignin và hemixenluloza hoà tan vào dung dịch.

b. Chất tạo phức dạng aminoaxit

Các muối dạng phức của magie với aminoaxit có thể bảo vệ polysaccharit trong quá trình tẩy bằng oxy / kiềm. Bột xenluloza được tẩy trắng bằng oxy hoặc không khí trong môi trường kiềm với sự có mặt của muối magie và tác nhân tạo phức là aminoaxit.

Các aminoaxit có công thức tổng quát sau:



trong đó, A là nhóm CH_2COOH hoặc $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ và $n \leq 5$.

Các axit có công thức cấu tạo như trên là axit etylendiamintetraaxetic, axit nitrilotriaxetic. Một số axit khác cũng được sử dụng có hiệu quả, như axit iminodaxetic, axit 2-hydroxyethyliminodaxetic, axit cyclohexandiamintetraaxetic, axit antranyl-N,N-daxetic, axit 2-picolinamin-N,N-daxetic.

Quá trình tẩy trắng bằng oxy / kiềm đạt hiệu quả cao khi trong công đoạn trước đó là khâu nấu có một số thay đổi.

Hiệu suất xenluloza cao, hàm lượng lignin thấp, độ trắng bột sau tẩy cao, khi độ kiềm trong khâu nấu được duy trì ở mức vừa phải. Điều này đạt được nếu ở giai đoạn đầu của quá trình nấu, lượng kiềm chỉ sử dụng ít hơn 75% tổng lượng kiềm cần thiết. Phần còn lại sẽ được bổ sung dần vào nồi nấu, sao cho pH của dung dịch luôn nằm trong khoảng $9.2 \div 13$, tốt nhất là $9.5 \div 11.5$.

Tổng lượng kiềm sử dụng thay đổi tùy theo loại sản phẩm, nằm trong khoảng $1 \div 10$ mol/kg gỗ khô tuyệt đối.

Để sản xuất bột xenluloza bán thành phẩm, lượng kiềm cần dùng chỉ là $1 \div 2$ mol/kg gỗ khô tuyệt đối.

Đối với xenluloza cho sản xuất giấy thông thường, tiêu hao kiềm thường nằm trong khoảng $2.5 \div 5$ mol/kg gỗ khô.

Để sản xuất xenluloza cho giấy mỏng, giấy thấm hoặc làm nguyên liệu phối hợp với chất dẻo, tiêu hao kiềm cho khâu nấu là $2 \div 6$ mol/kg gỗ khô.

Để giá trị pH ổn định trong các giới hạn đã nói ở trên, ta nên dùng cacbonat kim loại kiềm tốt hơn là hydroxit, vì cacbonat hoặc bicacbonat có khả năng hình thành dung dịch đệm. Tiêu hao chất đệm bicacbonat thường chọn trong khoảng $1 \div 5$ mol/kg gỗ khô tuyệt đối. Các chất đệm cần đưa vào nồi nấu ngay từ đầu hoặc sau một khoảng thời gian nấu nào đó.

11.3.2. Tẩy trắng bảo toàn lignin bằng cách sử dụng peroxit hữu cơ

Tẩy trắng bán thành phẩm xenluloza bằng peroxit hữu cơ được thực hiện theo hai bước hoặc thực hiện trong một giai đoạn xử lý.

Peroxit tạo thành khi cho oxy hoặc không khí tiếp xúc với các chất hữu cơ dễ tạo peroxit, như dioxan, tetrahydrofuran, isopropanol, 2-butanol.

Theo phương pháp hai bước, peroxit được tổng hợp riêng, bằng cách cho dòng không khí hoặc khí chứa oxy đi qua các chất hữu cơ ở nhiệt độ cao (ứng với nhiệt độ sôi của chất hữu cơ), hoặc xử lý trong thiết bị áp lực ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của chất hữu cơ khoảng 50°C. Áp suất không khí 0,3 ÷ 5 MPa, tương ứng với áp suất riêng phần của oxy khoảng 0,06 ÷ 1 MPa (tốt nhất là áp suất không khí 2 ÷ 3 MPa, áp suất oxy 0,4 ÷ 0,6 MPa). Nếu sử dụng oxy nguyên chất thay cho không khí, ta có thể rút ngắn thời gian phản ứng.

Trong quá trình hình thành peroxit, pH của hệ giảm, do phản huỷ peroxit thành axit. Để loại trừ hoặc giảm bớt hiện tượng này, quá trình cần được tiến hành với sự có mặt của chất ổn định, như natri silicat, magie sulfat... Phản ứng giữa peroxit hữu cơ và bột xenluloza diễn ra, ta thu được sản phẩm có độ trắng cao. Thông thường phản ứng oxy hoá được tiến hành ở 40 ÷ 100°C, thời gian tẩy 0,5 ÷ 4 giờ.

Nếu quá trình tổng hợp peroxit và phản ứng giữa bột xenluloza với peroxit diễn ra đồng thời trong một giai đoạn, việc lựa chọn điều kiện tối ưu cho tẩy trắng cần dựa trên tối ưu về nhiệt độ, áp lực oxy, thời gian phản ứng và pH của môi trường.

Thông thường quá trình được tiến hành như sau:

Cho các chất hữu cơ tạo peroxit vào huyền phù bột xenluloza. Sau đó, sục nguồn oxy vào huyền phù và đưa hỗn hợp lên nhiệt độ sôi của chất hữu cơ. Hỗn hợp cũng có thể được đun nóng trong thiết bị áp lực (0,3 ÷ 5 MPa cho trường hợp không khí) tới nhiệt độ sôi của chất hữu cơ, hoặc cao hơn 50°C so với nhiệt độ sôi. Thời gian tẩy 5 ÷ 50 giờ.

11.3.3. Nấu xenluloza bằng oxy hoặc peroxit trong môi trường kiềm

Quá trình oxy hoá trong môi trường kiềm không chỉ được sử dụng như công đoạn tẩy trắng, tức là xử lý bột xenluloza sau nấu, mà còn được áp dụng để nấu xenluloza, tức là xử lý dăm gỗ để phân rã tinh tế

bào gỗ thành xơ sợi. Sau đây là một số công trình nghiên cứu về nấu xenluloza bằng oxy và peroxit trong môi trường kiềm.

a. Nấu xenluloza bằng oxy - kiềm

Bột xenluloza hiệu suất cao, chất lượng tốt có thể thu được khi xử lý dăm gỗ trong dung dịch kiềm và tiếp đó thực hiện quá trình oxy hoá.

Quá trình xử lý dăm gỗ được thực hiện qua hai giai đoạn. Trong giai đoạn đầu, quá trình nấu được tiến hành ở $140 \div 190^{\circ}\text{C}$, với mức tiêu hao natri hydroxit $10 \div 18\%$ (theo Na_2O) so với dăm gỗ khô. Trong giai đoạn này, chất trích ly và một phần lignin bị phân huỷ và hoà tan vào dung dịch.

Chất lỏng sau giai đoạn phản ứng đầu tiên được tách ra để sử dụng lại. Chất rắn còn lại đi qua khâu nghiền rồi quay lại thiết bị phản ứng để thực hiện quá trình oxy hoá.

Ở giai đoạn hai, mức tiêu thụ NaOH là $5 \div 12\%$. Oxy được sục vào khối bột phân tán trong dung dịch kiềm ở nhiệt độ $90 \div 130^{\circ}\text{C}$. Áp suất riêng phần của oxy trong hệ phản ứng là $0.7 \div 1.4 \text{ MPa}$.

Khi thêm vào khối phản ứng một lượng nhỏ hydroxit kim loại kiềm thổ, như magie hoặc canxi hydroxit (khoảng 1%), ta có thể giảm đáng kể lượng NaOH mà vẫn đạt yêu cầu về chất lượng sản phẩm.

Quá trình hai giai đoạn cũng có thể được thực hiện theo phương án sau:

Trong giai đoạn đầu, dăm gỗ được tẩm dung dịch muối canxi clorua hoặc magie clorua. Sau đó, dăm gỗ đã tẩm được xử lý bằng oxy trong natri hydroxit.

Kết quả tốt đạt được khi tỷ lệ muối dao động trong khoảng $5 \div 20\%$ so với dăm gỗ khô, thời gian tẩm $10 \div 30$ phút, nhiệt độ gia công oxy / kiềm là $150 \div 200^{\circ}\text{C}$ và áp suất oxy $0.7 \div 1.2 \text{ MPa}$.

b. Delignin hoá và tẩy trắng xenluloza bằng peroxit butyl bậc ba trong dung dịch kiềm

Nấu và tẩy được kết hợp trong một giai đoạn xử lý mùn cưa bằng peroxit butyl bậc ba và dung dịch natri hydroxit. Hiệu suất xenluloza trong trường hợp này cao hơn so với nấu sulfat thông thường.

Khác với phương pháp nấu truyền thống, trong khâu xử lý này không xuất hiện các chất màu, vì vậy, không đòi hỏi thêm nhiều bước tẩy trắng bổ sung.

Khi xử lý mùn cưa (kích thước $2.1 \times 2.5 \times 1.6$ mm) bằng peroxit butyl bậc ba / NaOH, lignin bị phân huỷ khá mạnh, trong khi đó polysaccarit ít bị ảnh hưởng.

Giấy tạo ra từ bột xenluloza thu được theo phương pháp kết hợp này có tính năng cơ lý tốt, không thua kém mấy so với giấy từ bột theo công nghệ sulfat thông thường.

Quá trình sản xuất dựa theo phương pháp xử lý này cũng không phát thải chất độc hại. Peroxit chuyển thành rượu butyl bậc ba, cháy cùng với lignin trong khâu thu hồi kiềm, tạo thành nước và cacbon dioxit, không hề có khí CO.

Lượng dùng peroxit butyl bậc ba lựa chọn trong khoảng $2 \div 40\%$ (tốt nhất là $10 \div 35\%$) so với mùn cưa gỗ khô. Tiêu hao kiềm theo tỷ lệ peroxit butyl bậc ba / natri hydroxit = $4/1 \div 1/3$ (tốt nhất là $2/1 \div 1/2$), tỷ lệ L/R = $1/1 \div 3/1$.

Nhiệt độ xử lý có thể nằm trong khoảng $20 \div 150^{\circ}\text{C}$, thời gian $15 \div 120$ phút. Ở khoảng nhiệt độ thấp, tốc độ phản ứng chậm, thời gian phản ứng dài. Do đó, quá trình thường được tiến hành ở $80 \div 110^{\circ}\text{C}$.

Do tác nhân nấu (NaOH) có thể phối hợp với tác nhân tẩy (peroxit...), quá trình nấu - tẩy được gọi là delignin hoá và tẩy trắng.

Nhiều phương án delignin hoá và tẩy trắng khác cũng được các tác giả đề xuất.

Chương 12
CÔNG NGHỆ SINH HỌC
VÀ ỨNG DỤNG

12.1. VI SINH VẬT VÀ CÁC ENZYM PHÁ HUỶ TẾ BÀO THỰC VẬT

12.1.1. Vi sinh vật phân huỷ các cấu tử của tế bào thực vật

Gỗ cũng như các vật liệu khác chứa lignin - cacbohydrat bị phá huỷ bởi hàng loạt loài nấm và vi khuẩn. Cấu trúc tế bào và thành phần hoá học của gỗ liên quan tới khả năng chống chịu tác động của vi sinh vật.

12.1.1.1. Nấm

Phần lớn nấm có khả năng sản sinh các enzym cần thiết để phá huỷ nguyên liệu thực vật thuộc lớp Nấm túi (Ascomycetes). Nấm đẩm (Basidiomycetes).

Nấm cư trú trên gỗ đã chết chủ yếu phân huỷ một hoặc nhiều cấu tử của gỗ, tạo ra ba loại mầm gỗ. Đó là nấm tạo ra mầm mềm (nấm mầm mềm), nấm tạo ra mầm nâu (nấm mầm nâu) và nấm tạo ra mầm trắng (nấm mầm trắng).

Nấm mầm mềm bao gồm *Chaetomium cellulolyticum*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride (reesei)*, *Fusarium oxysporum*, *Thielavia terrestris*, *Penicillium jenthillenum*, *Dactyloomyces crustaceous* và nhiều loài thuộc *Paecilomyces*, *Papulaspora*, *Monodictys*, *Allescheria*, *Hypoxyylon*, *Xylaria* và *Graphium*.

Tất cả các loài nấm trên đều phá huỷ cacbohydrat, nhưng chỉ làm biến đổi một phần cấu tạo lignin.

Đặc trưng riêng có của nấm mầm mềm là tạo ra hệ thống rãnh hình nón kép và hình trụ trong lớp thứ cấp của thành tế bào. Dạng phá huỷ khác thường này ở phân lớp S₂ là đặc trưng của nấm mầm mềm.

Các nhà khoa học nhận thấy có hai dạng tấn công của nấm mùn mềm. Một dạng hình thành các rãnh trong lớp thứ cấp của tế bào, loại khác là ăn mòn toàn bộ lớp thứ cấp, phát triển từ sợi nấm trong khoang (ruột) tế bào hướng ra lớp liên kết giữa các tế bào. Tốc độ và mức độ phá huỷ phụ thuộc vào loại gỗ. Nói chung, gỗ cứng bị phá huỷ mạnh hơn gỗ mềm.

Các nhà nghiên cứu nhận thấy nấm mùn mềm cũng tấn công phá huỷ một phần lignin. Song, chủ yếu các loài nấm này chỉ có tác dụng demetyl hoá lignin. Quá trình phân huỷ phần mạch propan và nhân thơm của lignin diễn ra ở mức độ thấp.

Nấm mùn nâu bao gồm *Poria placenta*, *Tyromyces balsemeus*, *Gloeophyllum trabeum*, *Lentinus lepidius*, *Lenzites trabeam*, *Coniophora puteana*, *Laetiporus sulphureus* và *Fomitopsis pinicola*.

Các loài nấm mùn nâu thích tấn công phân huỷ hemixenluloza và xenluloza; lignin bị phân huỷ ở mức độ thấp. Các loài nấm này phân huỷ mạnh xenluloza ngay từ đầu. Các sợi nấm mùn nâu thường cư trú trong khoang (ruột) tế bào, chúng tấn công sang các tế bào bên cạnh qua các lỗ của tế bào hoặc qua các rãnh vừa được hình thành do phân huỷ thành tế bào gỗ.

Trong quá trình phân rã gỗ, lúc đầu nấm mùn nâu tách các chất liệu khỏi phân lớp S₂ của thành tế bào, trong khi phân lớp S₃ hoàn toàn không thay đổi, mặc dù sợi nấm tiếp xúc trực tiếp với phân lớp S₃. Phân lớp S₁ cũng có thể bị tấn công, còn lớp sơ cấp và lớp liên kết giữa các tế bào (lớp giữa - middle lamella) khá bền vững vì có hàm lượng lignin cao.

Trong một thời gian dài, các nhà nghiên cứu không phát hiện thấy nấm mùn nâu tham gia vào quá trình phân huỷ lignin. Về sau, có nhiều công trình cho thấy nấm mùn nâu cũng phá huỷ một phần lignin trong gỗ. Phản ứng demetoxyl hoá lignin hoặc chất mô phỏng lignin dưới tác dụng của *G. trabeum* đã được một số tác giả nghiên cứu và công bố. Loài nấm này cũng phá huỷ nhóm ¹⁴CH₃O trong hợp chất mô phỏng dime của lignin khi có mặt gỗ giác cây vân sam (*Picea*). Quá

trình diễn ra tương đối nhanh so với nấm mùn trắng *Phanerochaete chrysosporium*.

Nấm mùn nâu chủ yếu phân huỷ cacbohydrat của gỗ. Nhưng theo Nilsson và Highley, phần lớn các loài nấm này không phân giải xenluloza tinh khiết, đặc biệt khi ngâm trong chất lỏng nuôi cấy.

Xơ đay chứa lignin cũng dễ bị phân huỷ bởi nấm mùn nâu. Trong khi đó, các xơ đay bị delignin hoá không bị phá huỷ dưới tác dụng của nấm này. Hơn nữa, một số tác giả cũng nhận thấy qua thực nghiệm rằng xơ bông bị phân huỷ khi bông tiếp xúc với gỗ đã nhiễm nấm.

Dường như sự phân huỷ xenluloza dưới tác dụng của nấm mùn nâu được xúc tiến khi có mặt lignin hoặc chất tương tự lignin. Hiện tượng này xảy ra không phụ thuộc vào việc tách bỏ trước đó hoặc đồng thời loại bỏ hemixenluloza. Tuy vậy, cũng chưa có kết luận cuối cùng rằng lignin tạo điều kiện thuận lợi để nấm mùn nâu phân giải xenluloza.

Nienmaa nhận thấy gỗ giác của cây vân sam kích thích nấm mùn nâu tham gia vào quá trình demetyl hoá lignin đánh dấu. Tác giả đưa ra giả thuyết cho rằng gỗ có ảnh hưởng nhất định, tạo điều kiện cho nấm mùn nâu phân huỷ xenluloza hoặc lignin. Tuy nhiên, các nhà khoa học cần tiến hành nghiên cứu một cách hệ thống để rút ra kết luận cuối cùng.

Nấm mùn nâu khác cơ bản so với nấm mùn trắng về khả năng tạo ra các enzym phân huỷ xenluloza và phương thức phân huỷ xenluloza. Theo Highley, các hệ chất oxy hoá có tác dụng giải trùng hợp xenluloza trong giai đoạn đầu của quá trình phân huỷ.

Thực tế, các enzym có kích thước lớn hơn đa số các mao quản của gỗ, nên khó xâm nhập vào gỗ. Do đó, một số tác giả cho rằng có thể các gốc tự do bắt nguồn từ oxy tham gia vào giai đoạn đầu của quá trình tấn công phân huỷ xenluloza, tạo điều kiện để enzym xâm nhập vào thành tế bào gỗ. Tuy vậy, giả thuyết này cũng chưa được nghiên cứu thật đầy đủ và hệ thống.

Nấm mùn trắng là các loại nấm duy nhất có thể tấn công tất cả các cấu tử của thành tế bào gỗ (hình 12.1).

Các loài nấm được nghiên cứu nhiều nhất thuộc nhóm này là *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Dichomitus squalens*, *Phlebia radiata*, *Heterobasidium annosum*, *Phellinus pini*, *Cyathus stercoreus*, *Pleurotus ostreatus*, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Polyporus anceps* và *Ustulina vulgaris*.

Đa số nấm trên đây thuộc lớp Nấm đầm (Basidiomycetes), trừ *Ustulina vulgaris* thuộc lớp Nấm túi (Ascomycetes).

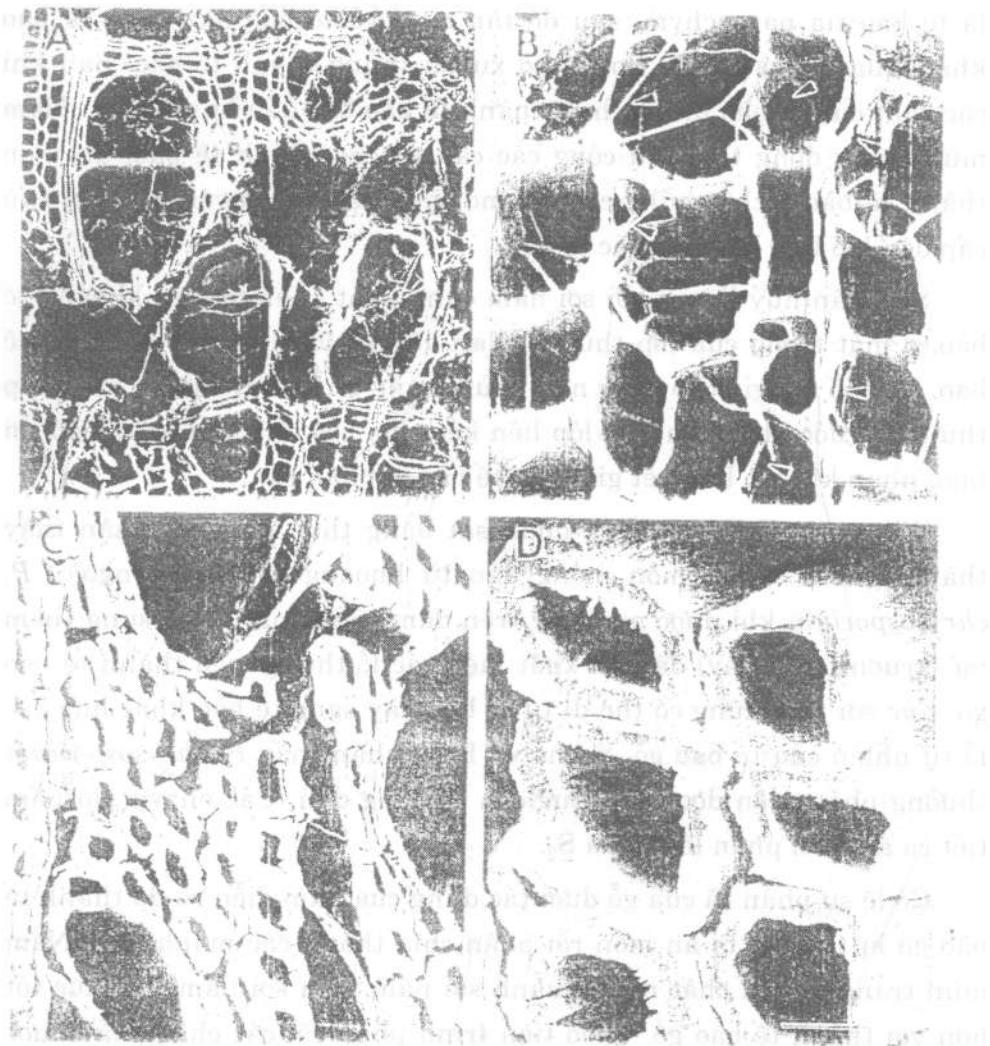
Thông thường, khi phân huỷ gỗ, các loài nấm này đồng thời tấn công cả lignin và polysaccharit. Nấm mùn trắng có khả năng tách lignin khá hiệu quả. Nhờ thế, nhóm nấm này được sử dụng trong công nghiệp xenluloza - giấy.

Một số nấm mùn trắng như *P. chrysosporium* và *T. versicolor* không phá huỷ chọn lọc mà đồng thời tác động lên tất cả các cấu tử của gỗ như hemixenluloza, xenluloza và lignin. Trong khi đó, một số loài nấm khác như *Phlebia tremellosa*, *C. subvermispora* và *P. pini* chủ yếu phân huỷ lignin.

Các nhà sinh học cũng nhận thấy có những loài nấm phân huỷ chọn lọc hoặc không chọn lọc là tuỳ thuộc vào việc chúng tấn công vào vùng nào của mẫu gỗ.

Một số loài như *P. chrysosporium* và *C. subvermispora* phân huỷ các cấu tử của thành tế bào gỗ theo phương thức khác nhau, mức độ khác nhau. Nguyên nhân dẫn tới hiện tượng phân huỷ chọn lọc lignin hoặc cả lignin và cacbohydrat chưa được làm sáng tỏ.

Dill và Kraepelin cho rằng yếu tố bên ngoài như hàm lượng nitơ trong gỗ có thể ảnh hưởng tới chiều hướng phân huỷ của các loài nấm này. Nấm mùn trắng cũng có phương thức sản sinh khác nhau đối với enzym ngoại bào phá huỷ lignin. Đây cũng là dấu hiệu ảnh hưởng đến phương thức phân huỷ lignin.



Hình 12.1. Sự phân huỷ gỗ dưới tác dụng của nấm mùn trắng:

A và B: phân huỷ ít chọn lọc, phần lớn cấu trúc tế bào bị phá huỷ.

C và D: tác nhân sinh học chủ yếu tấn công vào lignin; bộ khung của tế bào ít bị ảnh hưởng.

Nấm mùn trắng phát triển trong tất cả các loại tế bào gỗ cứng cũng như gỗ mềm. Sợi nấm xâm nhập vào các khoang tế bào, trước hết

là tế bào tia parenchym, sau đó tấn công từ tế bào này sang tế bào khác, qua lỗ của tế bào hoặc nhờ xuyên thủng thành tế bào. Sau khi các chất của tế bào bị tiêu hoá, thành tế bào bắt đầu bị phân rã. Nấm mòn trắng đồng thời tấn công các cấu tử của thành tế bào, ăn mòn thành tế bào ở chỗ chúng cư trú, mở rộng dần ra, xuyên qua lớp thứ cấp đến lớp liên kết giữa các tế bào.

Sự phân huỷ lignin bởi sợi nấm cũng phát triển dần từ khoang tế bào, ở mặt trong của lớp thứ cấp, lan dần ra lớp liên kết giữa các tế bào. Một số tác giả cho rằng nấm mòn trắng phân huỷ lignin trong lớp thứ cấp trước khi phân huỷ lớp liên kết giữa các tế bào. Các tế bào rời khỏi nhau khi lớp liên kết giữa các tế bào bị phân rã.

Wilcox và Eriksson, qua quan sát bằng thực nghiệm, nhận thấy thành tế bào bị ăn mòn mỏng dần từ khoang tế bào ra ngoài. *P. chrysosporium* khi được nuôi cấy trên dăm gỗ dương (có bổ sung thêm môi trường nuôi cấy) đã làm xuất hiện các lỗ thủng trên thành tế bào gỗ. Các sợi nấm cũng có thể di từ tế bào này sang tế bào khác qua các lỗ tự nhiên của tế bào gỗ. Sachs và Ruel nhận thấy *P. chrysosporium* thường phát triển dọc theo trục của các ống dẫn. Các enzym do nấm tiết ra ăn mòn phân lớp S₃ và S₂.

Có lẽ sự phân rã của gỗ dưới tác dụng của nấm diễn ra do thành tế bào gỗ bị trơng, bị ăn mòn rồi phân chia thành các mảnh nhỏ. Nấm mòn trắng tiết ra chất nhầy quanh sợi nấm, làm sợi nấm tiếp xúc tốt hơn với thành tế bào gỗ. Theo tiến trình phân rã, các chất nhầy được tạo ra, làm trơng thành tế bào vừa bị delignin hoá. Sự tiếp xúc giữa sợi nấm và các cấu tử của gỗ nhờ thế cũng thuận lợi hơn. Một số giả thuyết đã được đưa ra để giải thích vai trò bao bọc của lớp nhầy do nấm tiết ra. Joseleau và Ruel cho rằng enzym lignin peroxidaza và mangan peroxidaza có liên quan tới chất nhầy tạo ra trong quá trình phân huỷ gỗ. Tuy vậy, cần có nhiều công trình nghiên cứu tý mi hơn về vai trò của chất nhầy do nấm tạo ra để hiểu thêm cơ chế phá huỷ gỗ dưới tác dụng của nấm.

Akin và đồng tác giả, 1995, đã nghiên cứu sự thay đổi về cấu trúc và biến đổi hóa học diễn ra ở thành tế bào cỏ *Cynodon dactylon* gây nên bởi nấm mùn trắng *C. stercoreus* và *C. subvermispora*. Cả hai loài nấm này xâm nhập mạnh vào vết cắt ở thân cây, phá vỡ tế bào parenchym và một phần tế bào mô cứng. Phổ UV cho thấy axit phenolic liên kết dạng este đã thoát ra từ tế bào parenchym. Các tế bào này dễ dàng bị phá huỷ dưới tác động của hai loài nấm trên. Song các hợp chất thơm chỉ được giải phóng một phần từ tế bào mô cứng.

Ngoài nấm hảo khí, nấm ky khí cư trú trong đường tiêu hoá của động vật ăn cỏ cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân huỷ thành tế bào thực vật. Nấm ky khí phân huỷ tốt polysaccarit, nhưng phần lớn chúng không phân huỷ lignin. Chỉ có một số loài nấm ky khí trong dạ dày loài ăn cỏ có khả năng chuyển hoá và hoà tan một phần nhỏ hợp chất phenol. Các loài nấm này có mặt trên các chất liệu thân cỏ và vỏ đậu tương. Nấm ky khí cũng cư trú ở một số bộ phận của cây cỏ.

Trong số các nấm ky khí, các loài được nghiên cứu nhiều là *Neocallimastix frontalis*, *N. Patriciarum*, *Piromyces (Piromonas) communis* và *Caeccomyces (Sphaeromonas) communis*.

Các nghiên cứu dựa trên phương pháp hiển vi điện tử đã chỉ ra rằng các loài nấm trong dạ cỏ chủ yếu bám vào các phần đặc biệt của mảnh thực vật, như phần có lỗ hở hoặc vết cắt. Nấm sợi dễ dàng xâm nhập vào khoang (ruột) tế bào thực vật và lớp liên kết giữa các tế bào. Các sợi nấm phát triển rất nhanh, toả nhánh vào khắp thành tế bào thực vật, gây nên sự biến dạng và phân rã thành tế bào.

Khả năng của nấm ky khí phân rã mô thực vật liên quan tới hàng loạt enzym do chúng tạo ra, như xenlulaza, hemixenlulaza, proteaza, amylaza, phenolic axit esteraza và pectinaza.

12.1.1.2. Vi khuẩn

Nói chung vi khuẩn phân huỷ gỗ chậm hơn nấm. Sự phân rã diễn ra trên bề mặt gỗ có độ ẩm cao.

Do khó lọt qua mao quản của gỗ, vi khuẩn thường tấn công vào tế bào gỗ đồng thời với nấm. Chúng xâm nhập vào tế bào parenchym của gỗ lá kim và gỗ lá rộng. Lúc đầu vi khuẩn tiêu hoá các chất trong tế bào, sau đó tấn công thành tế bào.

Mặc dù các vi khuẩn có thể trực tiếp tấn công vào sợi gỗ, ống dẫn... nhưng chỉ có một số loài vi khuẩn có thể phân huỷ được tất cả các cấu tử của thành tế bào. Một số công trình nghiên cứu đã đưa ra các kết quả về ăn mòn tế bào, tạo thành đường hầm và phân rã lignin. Nhiều tác giả cũng đã nghiên cứu về các hiện tượng phân huỷ thành tế bào trong điều kiện thí nghiệm và điều kiện tự nhiên. Holt, Schmidt và các đồng tác giả cho rằng vi khuẩn không có khả năng phân huỷ thành tế bào thực vật lignin hoá: chúng chỉ làm được điều đó khi xơ sợi được xử lý trước bằng hoá chất. Gỗ sau khi xử lý bằng thế đột biến phi xenlulaza của *P. chrysosporium* và *Phlebia gigantea* cũng bị phân huỷ mạnh dưới tác dụng của vi khuẩn.

Các vi khuẩn trong dạ dày loài ăn cỏ chủ yếu phá huỷ thực vật bằng cách sản sinh ra enzym để phân huỷ cấu tử của thành tế bào.

Các loài vi khuẩn trong dạ cỏ được nghiên cứu nhiều là *Fibrobacter succinogenes*, *Ruminococcus albus* và *R. flavigraciens*. Các loài vi khuẩn này có khả năng bám vào xơ sợi và sản sinh ra hàng loạt enzym phân huỷ polysaccharit. Chúng bám dính rất chặt vào các tế bào thực vật đã bị phân rã một phần. Nhưng quá trình phân huỷ các chất của thành tế bào chỉ xảy ra khi có sự tiếp xúc trực tiếp giữa vi khuẩn và các cấu tử của gỗ.

Một số xạ khuẩn (actinomycetes) cũng phân huỷ mạnh các thực vật chứa lignin - cacbohydrat.

Nhiều loài vi khuẩn thuộc *Streptomyces* xâm nhập vào các ống dẫn, sợi gỗ và tế bào parenchym. *S. flavovirens* xâm nhập vào tế bào parenchym cũng như một số loại tế bào thành dày của gỗ. Tiếp đó, quá trình diễn ra rất nhanh, tế bào parenchym bị phân huỷ hoàn toàn; tế bào mô cứng cũng bị ăn mòn một phần.

Một số loài *Streptomyces* có khả năng tách và phân huỷ lignin từ gỗ lá kim, gỗ lá rộng và thực vật thân thảo. Loài vi khuẩn *Streptomyces viridosporus* có khả năng oxy hoá - depolyme hoá lignin và phân huỷ hemixenluloza cũng như xenluloza của thực vật.

12.1.2. Enzym phân huỷ các cấu tử của tế bào thực vật

Gỗ cũng như các thực vật khác là tổ hợp phức tạp về cấu trúc cũng như thành phần hoá học. Do đó, sự phân rã gỗ dưới tác dụng của enzym cũng diễn ra rất phức tạp.

Đối với xenluloza, quá trình phân huỷ diễn ra dưới tác dụng phối hợp của ít nhất ba loại enzym chủ yếu. Ngoài ra, các enzym oxidaza và phosphorylaza cũng tham gia vào một số quá trình sinh học. Các enzym có tác dụng phân giải xenluloza tự nhiên là:

- Endoglucanaza (endo-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolaza).

Loại enzym này phân huỷ liên kết 1,4- β -glycozit

- Exoglucanaza-xenlobiohydrolaza (exo-1,4- β -D-glucan-4-xenlobiohydrolaza).

Loại enzym này giải phóng ra xenlobioza và trong một số trường hợp giải phóng cả D-glucoza.

- 1,4- β -glucosidaza

Các enzym này thuỷ phân xenlobioza và các xenlodextrin khác có khả năng tan trong nước, tạo thành D-glucoza.

Hai loại enzym oxy hoá là xenlobioza oxidaza (CBO) - hiện nay gọi là xenlobioza dehydrogenaza (CDH) - và xenlobioza quinon oxido-reductaza (CBQ).

CBQ oxy hoá nhóm khử trong xenlobioza hoặc trong xenlodextrin có độ trùng hợp lớn hơn khi có mặt chất nhận điện tử thích hợp. Các enzym này được phát hiện trong nhiều loại nấm phá huỷ gỗ. Chúng có thể đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân giải xenluloza.

Ngoài ra, enzym lactonaza cũng hoạt động phối hợp với enzym xenlulaza trong quá trình phân huỷ xenluloza.

Một số vi khuẩn háo khí hoặc ký khí không sản sinh β -glucosidaza mà tạo ra xenlobioza phosphorylaza. Enzym này có tác dụng phân huỷ xenlobioza nhưng không phân giải được xenlotriosa hoặc các xenlodextrin có độ trùng hợp cao hơn.

Đối với hemixenluloza, do cấu tạo phức tạp nên cần có nhiều loại enzym khác nhau để phân huỷ hoàn toàn hemixenluloza. Hai loại enzym chủ yếu có tác dụng depolymer hoá mạnh hemixenluloza là endo-1,4- β -D-xylanaza và endo-1,4- β -D-mannanaza. Các oligosaccharit bị thuỷ phân bởi 1,4- β -D-xylosidaza, 1,4- β -D-mannosidaza và 1,4- β -D-glucosidaza. Trong khi đó, các mạch nhánh bị phân huỷ dưới tác dụng của α -L-arabinosidaza, α -D-glucuronidaza và α -D-galactosidaza. Các nhóm liên kết este trong hemixenluloza được tách ra dưới tác dụng của axetylxylan esteraza.

Đối với lignin, quá trình phân huỷ dưới tác dụng của nấm mùn trắng mang đặc trưng oxy hoá. Vai trò của phenol oxidaza trong quá trình phân huỷ lignin đã được nhiều tác giả nghiên cứu. Các nhà khoa học nhận thấy có ít nhất ba loại enzym phenol oxidaza đóng vai trò quan trọng trong hệ thống enzym phân huỷ lignin. Đó là laccaza, lignin peroxidaza (LiP) và peroxidaza dựa vào hoạt động của mangan (MnP).

Hai peroxidaza oxy hoá cơ chất theo hai bước liên tục oxy hoá chuyển một điện tử, với sự hình thành ion - gốc tự do trung gian. LiP có thể oxy hoá khử rất cao, có thể tấn công vào đơn vị mắt xích phi phenolic của lignin. Trong khi đó, MnP chỉ tấn công vào đơn vị mắt xích dạng phenolic (có OH phenol tự do) của lignin bằng cách sử dụng cặp oxy hoá khử Mn^{3+}/Mn^{2+} .

Laccaza, một phenol oxidaza, có khả năng hoạt động trên một số cơ chất. Enzym này oxy hoá phenol và các đơn vị phenolic của lignin qua sự hình thành gốc tự do. Enzym này cũng gây ra phản ứng trùng hợp và giải trùng hợp qua con đường tạo thành gốc tự do phenoxy (tham khảo thêm chương 8). Song, laccaza có thể oxy hoá khử quá thấp,

không thể oxy hoá các đơn vị lignin ở dạng phenol thế (cấu trúc không phenolic).

Các enzym khác có khả năng phân huỷ lignin là enzym phát sinh H₂O₂. Các enzym này là glucoza-1-oxidaza và glucoza-2-oxidaza. Các oxidaza khác phát sinh H₂O₂ cũng được tìm thấy ở *P. chrysosporium*, đó là metanol oxidaza và glyoxal oxidaza. Hoạt động oxy hoá của metanol oxidaza tạo ra formaldehyt. Glyoxal oxidaza sử dụng một số hợp chất aldehyt và hydroxycarbonyl. Các hợp chất này có trong chất lọc nuôi cấy nấm, là kết quả của quá trình trao đổi chất thứ cấp.

Ngoài ra, các enzym có khả năng khử gốc tự do phenoxy cũng tham gia vào quá trình phân huỷ lignin. Các enzym đó là CDH, CBQ và NAD(P)H: quinon oxido reductaza. Một số enzym có khả năng giải phóng các chất thơm (nhóm feruloyl và *p*-coumaroyl) từ thành tế bào thực vật thân thảo. Đó là enzym feruloyl và *p*-coumaroyl esteraza. Một loại esteraza có tác dụng phân huỷ nhóm *p*-coumaroyl từ tổ hợp chất liệu thực vật đã được xác định là xuất phát từ *Streptomyces viridosporus*. Trong khi đó, feruloyl esteraza được phát hiện khi nuôi cấy *Schizophyllum commune*, *F. succinogenes* và *Butyrivibrio fibrisolvens*. Cả feruloyl và *p*-coumaroyl esteraza đều được tạo ra từ nấm ky khí. Sự tấn công và xâm nhập của các nấm ky khí vào tế bào thực vật lignin hoá chứng tỏ enzym phenolic axit esteraza đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân huỷ tế bào thực vật.

Việc ứng dụng các enzym này phối hợp với enzym phân huỷ hemixenluloza là hướng ứng dụng quan trọng trong công nghệ sản xuất chất thơm và saccarit từ nguyên liệu thực vật.

12.2. PHÂN HUỶ XENLULOZA

12.2.1. Các vi sinh vật sản sinh enzym phân huỷ xenluloza

Nhiều loài vi sinh vật có khả năng sản sinh enzym phân huỷ xenluloza. Đó là các loài nấm mùn mềm, nấm mùn nâu, nấm mùn trắng, nấm ky khí trong dạ dày loài ăn cỏ, vi khuẩn hào khí, vi khuẩn ky khí, vi khuẩn trong dạ cỏ... (bảng 12.1).

Bảng 12.1. Các vi sinh vật có khả năng phân huỷ xenluloza

Nấm mùn mềm	Vi khuẩn háo khí
<i>Aspergillus niger</i>	<i>Bacillus circulans</i>
<i>Chaetomium cellulolyticum</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Cellulomonas fimi</i>
<i>Neurospora crassa</i>	<i>Cellvibrio gilvus</i>
<i>Penicillium pinophilum</i>	<i>Microbispora bispora</i>
<i>Trichoderma reesei</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Nấm mùn nâu	Vi khuẩn ky khí
<i>Coniophora puteana</i>	<i>Acetovibrio cellulolyticus</i>
<i>Lanzites trabeum</i>	<i>Clostridium cellulovorans</i>
<i>Poria placenta</i>	<i>Clostridium thermocellum</i>
<i>Tyromyces palustris</i>	
Nấm mùn trắng	Vi khuẩn ở dạ cỏ
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>
<i>Sporotrichum thermophile</i>	<i>Fibrobacter succinogenes</i>
<i>Coriolus versicolor</i>	<i>Ruminococcus albus</i>
Nấm ky khí ở dạ cỏ	Xạ khuẩn
<i>Caecomyces (Sphaeromonas) communis</i>	<i>Streptomyces lividans</i>
<i>Neocallimastix frontalis</i>	<i>Thermoactinomyces curvata</i>
<i>Neocallimastix patriciarum</i>	
<i>Piromyces communis</i>	<i>Thermomonospora fusca</i>

Song chỉ có một số ít vi sinh vật có khả năng sản sinh tất cả các loại enzym cần thiết để phân giải xenluloza ở dạng tinh thể. Các vi sinh vật có khả năng phân huỷ xenluloza dạng tinh thể ít nhiều đều tiết ra các hệ enzym phức tạp, có khả năng phân huỷ xenluloza theo phương thức khác nhau như thuỷ phân, oxy hoá.

Nấm là nhóm được nghiên cứu nhiều nhất trong lĩnh vực phân huỷ xenluloza. Các enzym xenlulaza sản sinh từ nấm đôi khi được tạo ra với nồng độ rất cao và đường như không có các dạng vật lý phức tạp như enzym xenlulaza bắt nguồn từ vi khuẩn. Tuy vậy, enzym xenlulaza

từ nấm có tác dụng phân huỷ rất mạnh xenluloza.

Các loài nấm tạo ra mùn mềm chủ yếu phân huỷ polysaccharit. Trong nhóm nấm này, khả năng sản sinh các enzym phân huỷ xenluloza cũng khác nhau.

Loài nấm có khả năng sản sinh hàng loạt enzym phân huỷ xenluloza và được nghiên cứu kỹ là *T. viride (reesei)*.

Các loài thuộc *Trichoderma* tiết ra một lượng lớn các enzym khác nhau, có khả năng phối hợp để phân huỷ tinh thể xenluloza.

T. reesei sản sinh ít nhất ba enzym endoglucanaza, hai exoglucanaza và một hoặc hai enzym β -glucosidaza. Nhiều loại nấm mùn mềm khác cũng đã được nghiên cứu.

Nấm mùn nâu phân huỷ xenluloza rất nhanh. Hệ thống enzym này hoạt động khác với hệ thống enzym của nấm mùn mềm *T. viride (reesei)* và nấm mùn trắng *P. chrysosporium*.

P. placenta, *L. trabeum* và *Tyromyces palustris* là các loài nấm mùn nâu được nghiên cứu nhiều nhất về khả năng phân huỷ xenluloza.

Theo các tác giả, nấm mùn nâu hoạt động theo cơ chế khác với nấm mùn mềm và nấm mùn trắng. Các nấm mùn nâu giải trùng hợp xenluloza khá nhanh trong giai đoạn đầu của quá trình phá huỷ gỗ. Trong khi đó, nấm mùn trắng depolyme hoá xenluloza chậm, đồng thời sử dụng các sản phẩm của quá trình phân huỷ.

Theo một số tác giả, nấm mùn nâu tạo ra các enzym endoglucanaza và β -glucosidaza, nhưng hầu như không sản sinh ra exoglucanaza. Tuy nhiên, vấn đề sản sinh exoglucanaza đang tiếp tục được tranh luận.

Cơ chế cảm ứng hoặc ức chế ở nấm mùn nâu và nấm mùn trắng cũng có sự khác biệt. Nấm mùn nâu sản sinh ra lượng lớn xenlulaza, lấy glucoza làm nguồn cung cấp carbon. Trong khi đó, nấm mùn trắng (như *P. chrysosporium*) sản sinh enzym dựa trên xenluloza, quá trình bị ức chế khi có mặt glucoza, dù hàm lượng nhỏ.

Có lẽ vì thiếu exoglucanaza nên ở nấm mùn nâu không có sự phối hợp hoạt động xúc tiến giữa endoglucanaza và exoglucanaza để phân huỷ tinh thể xenluloza.

Cơ chế phân huỷ xenluloza dưới tác dụng của nấm mùn nâu vẫn chưa được làm sáng tỏ hoàn toàn. Một giả thuyết cho rằng trong quá trình sinh hoá này có sự tham gia của H_2O_2 và Fe^{2+} trong giai đoạn đầu, trước khi enzym tấn công phân huỷ xenluloza.

Enoki và đồng tác giả nhận thấy nấm mùn nâu tiết ra glycoprotein phân tử lượng thấp, các chất này có thể tạo phức càng cua (phức chelate) với ion Fe^{2+} . Trên cơ sở đó, các tác giả cho rằng phức này có kích thước đủ nhỏ để lọt vào các phân lớp S_2 và S_3 của thành tế bào thực vật, làm xúc tác để oxy phân tử oxy hoá các chất cho điện tử, tạo thành O_2^{\bullet} và H_2O_2 . Theo giả thuyết này, tất cả các chất phản ứng cần thiết để phân huỷ thành tế bào thực vật cần đồng thời xuất hiện trong phân lớp S_2 .

Backa và đồng tác giả nhận thấy có sự phát sinh gốc tự do hydroxyl trong môi trường nuôi cấy nấm mùn nâu hoặc trong gỗ. Các quan sát của họ chứng tỏ gốc tự do HO^{\bullet} tham gia một cách mạnh mẽ vào quá trình phân huỷ gỗ ở giai đoạn đầu. Gốc tự do hydroxyl là một trong số ít tác nhân có thể làm phân rã cấu trúc tinh thể của xenluloza.

Một số tác nhân phi enzym khác như sideropho, axit oxalic cũng tham gia vào quá trình phân rã gỗ, nhưng cơ chế phối hợp với enzym chưa được làm sáng tỏ.

Nấm mùn nâu tạo ra lớp vỏ bao quanh, có lẽ để bảo đảm bề mặt hoạt động giữa sợi nấm và gỗ. Quá trình phân huỷ gỗ diễn ra ở khoảng cách nào đó so với sợi nấm.

Vỏ bọc của sợi nấm mùn nâu có chức năng sau:

- Biến đổi môi trường ion và pH phía ngoài tế bào nấm;
- Nhận dạng và bám dính vào cơ chất;

- Làm tăng nồng độ, tàng trữ và vận chuyển các tác nhân phân huỷ;
- Bảo vệ cho hệ chống lại quá trình dehydrat hoá và tác động khác của môi trường:
- Điều chỉnh cơ chất tiến tới phân huỷ;
- Tàng trữ chất dinh dưỡng;
- Điều tiết quá trình phân huỷ;
- Tăng diện tích bề mặt thông khí;
- Vận chuyển và bố trí enzym phân huỷ gỗ trong suốt quá trình hoạt động.

Theo một số tác giả, dưới tác dụng của nấm mùn nâu, hemixenluloza là cấu tử bị phân huỷ đầu tiên.

Nhóm nấm phá huỷ gỗ và tạo ra mùn trắng (nấm mùn trắng) thường không đồng nhất. Nhưng nói chung, chúng có khả năng phân huỷ lignin và các cấu tử trong tổ hợp lignin - carbohydrate.

Loài nấm mùn trắng được nghiên cứu nhiều nhất lần đầu tiên phát hiện trong dăm gỗ và được đặt tên là *Chrysosporium lignorum*. Về sau, tên này chuyển thành *Sporotrichum pulverulentum* và tiếp đó là *Phanerochaete chrysosporium*.

Loài nấm này phát triển tốt nhất ở $38 \div 39^{\circ}\text{C}$.

Khi nuôi cấy *P. chrysosporium*, có thể xuất hiện ít nhất năm enzym endoglucanaza, ba exoglucanaza và hai enzym β -glucosidaza.

Nấm ky khí có trong dạ cỏ tiết ra các xenlulaza. Đó là tổ hợp các enzym cùng tác động lên thực vật, làm xenluloza hòa tan.

Một hệ enzym ngoại bào từ *Neocallimastix frontalis* có hoạt tính riêng cao hơn nhiều lần so với thể đột biến của *T. reesei* về khả năng hòa tan xơ bông, tính theo đơn vị hoạt tính endo- β -glucanaza. Sản phẩm cuối cùng chủ yếu của các xenlulaza từ *N. frontalis* là glucoza, không phải là xenlobioza. Điều đó chứng tỏ enzym này có hoạt tính β -glucosidaza cao.

Wilson và Wood đã chỉ ra rằng một cấu tử khác (4% tổng protein ngoại bào) của enzym phân huỷ xenluloza nguồn gốc *N. frontalis* có trong cấu trúc giống như xenlulosom được tiết ra và hấp phụ trên xenluloza. Về phương diện này, *N. frontalis* giống với vi khuẩn *Clostridium thermocellum*. Tuy vậy, xenlulosom của *N. frontalis* có khối lượng khoảng 700 kDa, nhỏ hơn nhiều so với xenlulosom từ *C. thermocellum* (2×10^6 kDa). Ngoài ra, giữa hai loại xenlulosom này còn có nhiều nét khác biệt.

Wood và Wilson, 1995, nhận thấy *Piromyces communis*, một loài nấm ký khí khác trong họ Cỏ có khả năng sản sinh một hệ xenlulaza hoạt tính cao. Loại enzym này có thể làm hoà tan sợi bông dưới dạng kết tinh cao, với tốc độ lớn hơn so với bất kỳ xenlulaza vô bào nào khác.

Xenluloza bị phân rã dưới tác dụng của vi khuẩn hảo khí và ký khí. Song khả năng phân huỷ xenluloza của vi khuẩn đều không so sánh được với nấm.

Vi khuẩn thường tạo ra xenlulaza với hàm lượng nhỏ (thấp hơn 0,1g/l). Sự phân huỷ xenluloza xảy ra dưới tác động của các tổ hợp đa enzym. Tổ hợp này rất khó phân nhão mà không tổn hao về hoạt tính chung hoặc riêng đối với từng cấu tử riêng lẻ.

Vi khuẩn được nghiên cứu nhiều nhất là các loài thuộc *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus* và *Pseudomonas*.

Tổ hợp các enzym xenlulaza của *C. thermocellum* bao gồm một số endoglucanaza, một exoglucanaza, một xenlobioza phosphorylaza, một xenlodextrin phosphorylaza và hai β -glucosidaza.

Các vi khuẩn khác có khả năng tạo ra các enzym tương tự *C. thermocellum* là *Acetovibrio cellulolyticus*, *Bacteroides cellulosolvens*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Clostridium cellobioparum*, *C. papyrosolven*, *Fibriobacter succinogenes*, *Ruminococcus albus*, *R. flavefaciens*, *Thermomonospora curvata* và một loài *Cellulomonas*. Các hệ enzym xenlulaza của *Pseudomonas fluorescens* và *Cellvibrio gilvus* cũng tương tự như các loài trên. Sản phẩm phân huỷ xenluloza dưới tác dụng của các enzym này chủ yếu là xenlobioza và xenlotriosa.

Sinh vật hình tia chưa có nhân điển hình như xạ khuẩn cũng là thành viên quan trọng của cộng đồng vi khuẩn chịu trách nhiệm phân huỷ xenluloza.

Các loài ưa nhiệt trung bình *Streptomyces* và loài ưa nhiệt *Thermomonospora* hoặc *Thermoactinomyces* là đối tượng được nghiên cứu nhiều nhất trong số các vi sinh vật thuộc nhóm này. Các xenlulaza ngoại bào của chúng phá huỷ xenluloza theo cơ chế tương tự với nấm, ví dụ, các enzym không gắn kết được tiết vào môi trường nuôi cấy.

12.2.2. Các enzym phân huỷ xenluloza

12.2.2.1. Sự điều tiết quá trình sản sinh xenlulaza

Quá trình sản sinh enzym xenlulaza có lẽ được kiểm soát theo cơ chế cảm ứng và ức chế.

Trong đa số vi sinh vật, quá trình sinh tổng hợp xenlulaza được xúc tiến nhờ sản phẩm phân huỷ của xenluloza. Về phương diện này, các endoglucanaza được nghiên cứu nhiều nhất.

Một số nhà khoa học nhận thấy *P. chrysosporium* và *G. trabeum* tạo ra endoglucanaza trong môi trường chỉ chứa cacboxymetylxealuloza. Hiện tượng này không xảy ra đối với *T. reesei*.

Xenlobioza là chất cảm ứng cho endoglucanaza trong cả hai trường hợp *P. chrysosporium* và *G. trabeum* nhưng không ảnh hưởng tới hoạt tính của endoglucanaza ở *T. reesei*.

Xenlobioza chỉ gây cảm ứng cho xenlulaza trong trường hợp *T. reesei* khi quá trình thuỷ phân xenlobioza giảm đi bằng cách thêm nojirimixin vào môi trường nuôi cấy. Các sản phẩm khác của quá trình phân huỷ xenluloza như xenlobiono-1,5-lacton hoặc sản phẩm oxy hoá xenluloza cũng làm tăng khả năng hình thành xenlulaza từ *T. reesei*.

Glucoza là sản phẩm cuối của quá trình thuỷ phân xenluloza. Glucoza gây hiện tượng ức chế endoglucanaza trong trường hợp *P. chrysosporium* và *T. reesei*.

Ngược lại, nấm mủn nâu *P. placenta* và *G. trabeum* tạo ra

endoglucanaza với nguồn carbon duy nhất là glucoza hoặc mannoza. Khi thêm glucoza vào *G. trabeum* tới nồng độ 40mM hoặc cao hơn, quá trình sản sinh endoglucanaza vẫn không bị kìm hãm.

Từ nhiều công trình nghiên cứu, các nhà sinh học nhận thấy phương thức tổng hợp xenlulaza trong nấm ky khí cũng liên quan tới vai trò cảm ứng của xylanaza và sự ức chế bởi glucoza. Song, Weimer nhận thấy, khi nồng độ glucoza trong dạ cỏ thấp, glucoza cũng không có tác dụng điều tiết sự hình thành xenlulaza.

Quá trình sản sinh xenlulaza ở nấm còn chịu sự chi phối của các hiện tượng khác, ngoài hiệu ứng cảm ứng và ức chế của các sản phẩm phân huỷ.

Nhiều loại hợp chất phenol đã được chứng minh là có tác dụng kìm hãm sự phát sinh xenlulaza và xylanaza ở *S. commune* và *C. globosum*. Ngoài ra, các hợp chất phenol gây ức chế endoglucanaza ở thể dột biến *P. chrysosporium* không tạo phenol oxidaza, nhưng không ức chế đối với thể hồi biến không tạo phenol oxidaza và loại thông thường.

Hơn nữa, hoạt tính của xenlulaza trong chất lọc nuôi cấy nấm không những phụ thuộc vào sự điều tiết sinh tổng hợp xenlulaza mà còn phụ thuộc vào sự có mặt của các chất ức chế trong môi trường nuôi cấy.

Gluconolacton là chất ức chế mạnh đối với β -glucosidaza ở *P. chrysosporium* và *T. reesei*. Sự kìm hãm hoạt động của β -glucosidaza khi có mặt gluconolacton hoặc nojirimixin có thể ngăn ngừa hiệu ứng cảm ứng của xylanaza.

Song, ngoài hiện tượng ức chế, khi nuôi cấy nấm cũng xảy ra hiện tượng hoạt hoá xenlulaza. Chẳng hạn, hai loại proteaza đặc trưng axit được tạo ra trong điều kiện phân huỷ xylanaza có khả năng làm tăng tới 10 lần hoạt tính endoglucanaza của *P. chrysosporium*.

Hiện tượng cảm ứng trong quá trình sinh tổng hợp xenlulaza do có mặt sản phẩm phân huỷ xylanaza cũng nhận thấy ở xạ khuẩn và vi

khuẩn khác. Khi thêm xenlulaza ngoại sinh vào môi trường nuôi cấy *Thermomonospora fusca*, hiệu ứng cảm ứng xenlulaza tăng lên.

Theo Steward và đồng tác giả, xenlobioza gây hiệu ứng cảm ứng đối với quá trình sinh tổng hợp xenlulaza ở thể đột biến *Cellulomonas* vốn không nhạy cảm với ức chế.

Weimer đã thảo luận về hiện tượng điều tiết hệ xenlulaza ở vi khuẩn trong dạ cổ. Các tổ hợp xenlulaza ở các vi khuẩn này không bị điều tiết bởi hàm lượng cacbohydrat. Song sự điều tiết các protein riêng lẻ chắc chắn không thể không xảy ra. Quá trình tổng hợp xenlulaza hầu như không xúc tiến nhờ xenluloza và xenlobioza; glucoza không kìm hãm quá trình tổng hợp enzym và cũng không làm giảm hoạt tính của enzym, ngoại trừ ở nồng độ cao.

12.2.2.2. Tính chất phân tử

Đa số xenlulaza từ nấm và một số xenlulaza từ vi khuẩn là glycoprotein, trong đó saccarit liên kết với gốc asparagin (liên kết qua N) hoặc với gốc serin và threonin (liên kết qua O).

Hàm lượng cacbohydrat của xenlulaza thay đổi từ 1 đến 10%. Loại saccarit chủ yếu là mannoza. Song các saccarit khác và dẫn xuất saccarit cũng tồn tại trong enzym này. Đó là glucoza, galactoza, xyloza, N-axetyl glucosamin và galactosamin.

Theo Merivuori và đồng tác giả, liên kết N-glycozyl tạo ra cấu hình đặc biệt và ổn định cấu trúc của xenlulaza, nhờ đó, bảo vệ chúng khỏi phản ứng phân huỷ protein trong quá trình tiết ra enzym. Trong khi đó, liên kết O-glycozyl cần thiết để tạo ra xenlulaza hoạt tính.

Endoglucanaza có tác dụng thuỷ phân liên kết β -1,4-glucozit tại các điểm bất kỳ trên mạch phân tử xenluloza. Nhờ đó, độ trùng hợp của phân tử giảm nhanh, đồng thời xuất hiện thêm các nhóm khử.

T. reesei tạo ra ba loại endoglucanaza khác nhau, đó là EG I, EG II và EG III. Endoglucanaza chủ yếu là EG I, chiếm khoảng 5 ÷ 10% tổng số protein tiết ra khi nuôi cấy *T. reesei*.

Mặc dù cơ chế hoạt động khác nhau, EG I và CBH I có mạch tận

cùng chứa N giống nhau.

EG III có các dạng khác nhau, với khối lượng phân tử 48, 48 và 37 kDa và điểm điện diệt tương ứng ở 5.4; 5.7 và 4.8.

Nhiều endoglucanaza khác cũng được tách ra từ quá trình nuôi cấy *T. reesei*. Exoglucanaza như xenlobiohydrolaza phân huỷ xenluloza theo phương thức tách dần từng đoạn xenlobioza khỏi đầu mạch không có tính khử của phân tử xenluloza. Tuy vậy các enzym này tác dụng rất hạn chế lên dẫn xuất của xenluloza như cacboxymetyltenluloza và hydroxyethyltenluloza.

Sự khác biệt giữa các dạng enzym xenlobiohydrolaza (CBH) từ *T. reesei* đã được một số tác giả nghiên cứu kỹ. CBH I và CBH II - hai xenlobiohydrolaza có đặc trưng miền dịch riêng - là glycoprotein, khác nhau về số lượng cacbohydrat gắn kết với protein. Đoạn mạch aminoaxit không giống nhau. Tâm hoạt động của hai dạng enzym này cũng khác nhau, do đó, phương thức hoạt động có những nét riêng. CBH I ưu tiên liên kết với vùng tinh thể của xenluloza, trong khi đó, CBH II liên kết cả vùng tinh thể và vùng vô định hình.

Theo Kolbe và đồng tác giả, CBH I chiếm khoảng 60% lượng enzym do *T. reesei* tạo ra.

β -Glucosidaza chỉ là một phần nhỏ trong số các protein ngoại bào do vi sinh vật tạo ra. Các enzym này làm xúc tác cho quá trình thuỷ phân xenlodextrin tan trong nước cũng như alkyl- và aryl- β -glucozit.

β -Glucosidaza nội bào hoặc gắn kết với màng tế bào cũng được nhiều tác giả nghiên cứu. Song mối quan hệ chính xác về gen và sinh hoá giữa các enzym này chưa được làm sáng tỏ. Có ý kiến cho rằng các enzym ngoại bào xuất hiện do giải phóng enzym nội bào cũng như enzym gắn kết với màng tế bào và thoát ra ngoài theo cơ chế tự phân giải.

Aspergillus và *Phanerochaete* sản sinh β -glucosidaza có khối lượng phân tử lớn hơn so với enzym của *T. reesei*. Từ *Sporotrichum thermophile*, Meier và đồng tác giả đã tách được hai enzym β -glucosidaza khác nhau về khối lượng phân tử và tính chất xúc tác.

Một enzym với khối lượng phân tử 440 kDa hoạt tính aryl- β -glucosidaza, enzym khác với khối lượng phân tử 40 kDa có hoạt tính xenlobiaza và chỉ gây tác động rất yếu lên liên kết aryl- β -glucozit (khái niệm chung là β -glycozit). Kashiwagi nhận thấy, enzym β -glucosidaza tinh khiết tách ra từ *C. gilvus* tấn công phân huỷ xenlobioza chậm hơn so với các oligosaccharit có độ trùng hợp cao hơn.

Xenlobioza dehydrogenaza (CDH) được tạo ra nhờ một số loài nấm phân huỷ xenluloza (nấm mùn mềm, nấm mùn trắng và một loài nấm mùn nâu - *C. puteana*).

Gần đây các nhà sinh học cũng nhận thấy CDH sản sinh từ một loài vi khuẩn thuộc *Cytophaga*. CDH mang cả FAD (flavin - adenin - dinucleotit) và phức sắt làm nhóm kết nối.

Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy sản phẩm phân huỷ protein của CDH, như đã biết là xenlobioza: quinon oxidoreductaza (CBQ) có vùng chứa flavin của CDH.

Cả CDH và CBQ, khi có mặt chất nhận diện tử thích hợp, sẽ oxy hoá nhóm khử của xenlobioza. xenlodextrin có độ trùng hợp lớn hơn và thậm chí cả xenluloza thành các axit tương ứng qua giai đoạn tạo lacton.

Cả CDH và CBQ sử dụng hợp chất quinon và đồng đẳng như 2,6-diclophenol-indophenol (DCPIP) làm chất nhận diện tử. Xytochrom c làm chất nhận diện tử cho CDH nhưng không nhận diện tử cho CBQ. Dựa vào tính chất này, ta có thể phân biệt được CDH và CBQ.

Hoạt tính chung của CDH và CBQ có thể xác định bằng cách sử dụng ferixvanua DCPIP hoặc quinon dễ khử để làm chất nhận diện tử.

Theo Morpeth, CDH là protein, trong đó nhóm phức sắt có dạng xytochrom b. Enzym này khử xytochrom c nhanh hơn 200 lần so với khử oxy, trong khi đó hợp chất của Fe³⁺ như Fe(OCOCH₃)₃ và Fe(CN)₆³⁻ bị khử nhanh hơn 35 ± 50 lần so với oxy phân tử.

CDH có thể phân chia thành FAD và phức sắt dưới tác dụng của nhựa du đủ hoặc của proteaza từ *P. chrysosporium*, mặc dù trong

trường hợp thứ hai quá trình chỉ diễn ra khi CDH liên kết với xenluloza.

FAD chỉ bị khử khi thêm xenlobioza. Điều này chứng tỏ FDA chịu trách nhiệm trực tiếp oxy hoá xenlobioza. Hiện tượng này cũng chứng tỏ các electron di chuyển từ FAD bị khử tới chất nhận điện tử thích hợp, như vùng phức sắt, quinon, Fe^{3+} , hoặc thậm chí oxy phân tử.

Các nghiên cứu dựa trên phương pháp tia X góc hẹp cho thấy CDH cũng như các phần cấu tạo của nó có dạng toả rộng; mặt cắt ngang của FDA là $4.3 \pm 5.1\text{nm}$, lớn hơn nhiều so với phần phức sắt (3.3nm).

Các nhà nghiên cứu cũng cho rằng hai phần của CDH nằm thẳng hàng với nhau. Như vậy, theo mô hình này, CDH có dạng thẳng. Tuy nhiên, cũng không loại trừ CDH có dạng uốn cong.

Dựa trên các nghiên cứu tiến hành với các enzym oxy hoá, Eriksson và đồng tác giả đã đưa ra ý kiến về chức năng của các enzym này trong quá trình phân rã xenluloza và lignin như sau:

- Oxy hoá xenluloza và làm xuất hiện nhóm cacboxyl, dẫn tới sự biến dạng vùng tinh thể xenluloza;

- Chuyển hoá xenlobioza (tác nhân cản trở hoạt động của enzym thuỷ phân) thành axit xenlobionic;

- Oxy hoá nhóm khử trong xenluloza để ngăn ngừa sự xuất hiện trở lại liên kết glycozit vốn đã bị phân huỷ bởi enzym xenlulaza (tham khảo thêm chương 4, T1).

- Điều hoà trực tiếp năng lượng bằng cách kết nối với mạch chuyển electron trên thành tế bào nấm;

- Sản sinh các phân tử hoạt tính (anion - gốc tự do) để làm phân rã cấu trúc tinh thể của xenluloza, nhờ đó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân huỷ xenluloza;

- Khử gốc tự do phenoxy để ngăn ngừa tái trùng hợp các sản phẩm phân huỷ của lignin (xem thêm chương 8).

Dáng lưu ý là CDH cũng hoạt động như tác nhân Fenton, tạo thành gốc HO^{\cdot} khi có mặt ion sắt và H_2O_2 . Gốc tự do hydroxyl là tác

nhân oxy hoá mạnh, tấn công xenluloza và cả các cấu tử khác của tế bào gỗ theo phương thức không đặc hiệu.

Xenlulaza nguồn gốc vi khuẩn là hỗn hợp khá phức tạp. Trong quá trình nuôi cấy *Cellulomonas fimi*, Langsford thu được mười cấu tử thể hiện hoạt tính của endoglucanaza, có khả năng phản ứng với cacboxymetylxenluloza. Endoglucanaza của *B. subtilis* có hoạt tính mạnh gấp đôi so với hoạt tính của endoglucanaza từ *T. reesei*.

Một loại enzym xenlulaza hai chức cũng nhận được từ một loài *Bacillus*. Enzym này là polypeptit đơn (khối lượng phân tử 35 kDa), có hoạt tính của cả endoglucanaza và exoglucanaza tại các vị trí riêng biệt trong enzym.

Một endoglucanaza gắn kết với thành tế bào và hai endoglucanaza ngoại bào (A và B) cũng tìm thấy ở *P. fluorescens var. cellulosa*. Cả ba enzym này có khả năng phân giải hàng loạt cơ chất. Phương thức mà các enzym này phân huỷ CMC cũng tương tự như hoạt động của endoglucanaza từ nấm.

Endoglucanaza chủ yếu (80% tổng hoạt tính endoglucanaza) của *T. curvata* thể hiện hoạt tính mạnh nhất đối với CMC có độ trùng hợp cao. Axit glutamic và aspartic chiếm 24% tổng aminoaxit.

Theo Lamed, xenlulaza vi khuẩn khác với hệ xenlulaza từ nấm về sự hình thành tổ hợp đa enzym (xenlulosom) và ít tồn tại dưới dạng từng enzym biệt lập.

Các xenlulosom được tạo ra nhờ một số vi khuẩn ký khí, đặc biệt là *Clostridia*. Hệ xenlulaza của *C. thermocellum* rất hoạt động trong quá trình phân huỷ xenluloza ở vùng tinh thể, với hoạt tính riêng cao hơn so với hệ xenlulaza của nấm *T. reesei*.

Xenlulosom có khối lượng $2 \times 10^6 \div 6.5 \times 10^6$ Da, đường kính khoảng 18 nm, chứa 14 \div 26 polypeptit khác nhau với khối lượng phân tử $37 \div 210$ kDa.

Các xenlulosom tạo thành tổ hợp lớn hơn gọi là polyxenlulosom, với khối lượng $50 \times 10^6 \div 80 \times 10^6$ Da.

Các khói trên bề mặt vi khuẩn là các tập hợp polyxenlulosom, mỗi khói có thể chứa tới vài trăm xenlulosom.

Xenlulosom thuỷ phân rất hiệu quả cả vùng vô định hình và vùng tinh thể của xenluloza. Trong khi đó, các peptit đơn lẻ hoặc kể cả hỗn hợp của chúng không thực hiện được đồng thời cả hai chức năng trên.

Nhiều polypeptit trong tổ hợp xenlulosom có hoạt tính xúc tác và đã được xác định là endoglucanaza, xylanaza và xenlodextrinaza.

Felix và đồng tác giả cho rằng xenlobiohydrolaza cũng có mặt trong xenlulosom. Tuy nhiên, sự tồn tại của chúng cần được nghiên cứu thêm để xác nhận.

Ngoài ra, hoạt tính của β -glucosidaza, β -xylosidaza, β -galactosidaza và β -mannosidaza trong xenlulosom cũng được Kohring xác định bằng thực nghiệm.

Một số polypeptit trong xenlulosom đã được nhận dạng trong đó mạch có kích thước lớn nhất là 210 ± 250 kDa. Protein này trước đây được gọi là S1 hoặc SL, hiện nay được đặt tên là Cel L hoặc Cip A. Cip A có thể hoạt động như chất gắn kết xenluloza hoặc như protein làm dàn đỡ, bám vào các hợp phần xúc tác của xenlulosom. Ngoài ra nó có thể gắn kết với nguồn cơ chất xenluloza và giúp các tổ hợp enzym bám vào bề mặt tế bào vi khuẩn.

Các hợp phần cấu tạo khác của xenlulosom cũng được phát hiện, như Cel S (82 kDa) - nhóm cấu trúc có tác dụng xúc tác. Cip A và Cel S là hai cấu tử của xenlulosom từ *C. thermocellum*.

Mô hình "enzym có mổ neo" được đề xuất để giải thích hoạt động phối hợp giữa hai hợp phần xúc tác. Mô hình này được xác nhận qua phân tích ADN các gen ghi mã hai protein kể trên. Dựa vào các quan sát thực nghiệm này, Wu đã mở rộng thành mô hình phức tạp hơn. Cip A neo giữ các cấu tử xúc tác khác, còn Cel S bảo đảm hoạt tính xenlobiohydrolaza hoặc exoglucanaza cần thiết để phân giải xenluloza tinh thể.

Xenlulosom trong *Clostridia* khác như *C. cellulovorans*, *C. cellulolyticum* và *C. jsui* cũng có tính chất tương tự như tính chất của xenlulosom từ *C. thermocellum*. Xenlulosom của *C. cellulovorans* gồm ba hợp phần chủ yếu và có ít nhất sáu hợp phần enzym khác nhau.

Một số vi khuẩn hao khí và ký khí sử dụng phosphorylaza để phân giải xenluloza. Xenlobioza và xenlodextrin có độ trùng hợp cao hơn bị chuyển hoá dưới tác động của *C. gilvus*. Hiệu suất tế bào theo dương lượng glucoza tăng lên khi độ trùng hợp của xenlodextrin tăng. Điều này chứng tỏ phản ứng phân huỷ liên kết glycozit xảy ra nhờ quá trình phosphoryl hoá. Vai trò sinh lý của xenlobioza phosphorylaza là chuyển hoá xenlobioza thành glucoza-1-phosphat. Hợp chất này được vi sinh vật sử dụng hiệu quả hơn so với glucoza.

Sự tồn tại của xenlobioza phosphorylat lần đầu tiên được phát hiện ở *C. thermocellum*. Hai loại enzym đã được nhận dạng. Một loại enzym đặc hiệu đối với xenlobioza và enzym khác chuyển hoá xenlodextrin có độ trùng hợp cao hơn, tạo thành α -glucozyl phosphat. Sản phẩm chủ yếu của quá trình chuyển hoá là glucoza-1-phosphat và glucoza.

Theo Sasaki, xenlobioza phosphorylaza tinh chế có nguồn gốc từ *C. gilvus* bao gồm bốn hợp phần và đặc hiệu đối với xenlobioza. Enzym này cần phospho và magie cho quá trình phosphoryl hoá.

12.2.2.3. Tổ chức vùng của xenlulaza

Xenlulaza có thể phân chia thành vùng xúc tác và vùng gắn kết xenluloza.

Dựa vào đặc trưng của chuỗi aminoaxit tồn tại trong vùng hoạt động xúc tác, xenlulaza từ nấm và vi khuẩn được chia thành các họ có chuỗi protein tương đồng. Sự phân loại như vậy được xác nhận nhờ phân tích nhóm kỹ nước.

Bảng 12.2. cho thấy, họ A bao gồm xenlulaza của các vi sinh vật như vi khuẩn gram âm, vi khuẩn gram dương, vi khuẩn hao khí, vi khuẩn ký khí và nấm *T. reesei*.

Bảng 12.2. Xenlulaza và xyланаза có vùng xúc tác tương đồng

	Họ vi sinh vật hoặc sinh vật	Enzym	Nhóm cuối
A	<i>Bacillus sp. 1139</i>	EG	N
	<i>Bacillus sp. N - 4</i>	EG A	N
	<i>Bacillus sp. N - 4</i>	EG B	N
	<i>Bacillus sp. N - 4</i>	EG C	N
	<i>Bacillus polymyxa</i>	EG	
	<i>Bacteroides ruminicola</i>	EG	N
	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>	END 1	N
	<i>Caldocellum saccharolyticum</i>	EG B	C
	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	EG 1	N
	<i>Clostridium cellulolyticum</i>	EG A	N
	<i>Clostridium thermocellum</i>	Cel B	N
	<i>Clostridium thermocellum</i>	Cel C	
	<i>Clostridium thermocellum</i>	Cel E	N
	<i>Clostridium thermocellum</i>	Cel H	C
	<i>Erwinia chrysanthemi</i>	EG Z	N
	<i>Fibrobacter succinogenes</i>	EG 3	C
	<i>Ruminococcus albus SY 3</i>	CEL A	
	<i>Ruminococcus albus SY 3</i>	CEL B	
	<i>Trichoderma reesei</i>	EG III	C
	<i>Xanthomonas campestris</i>	EngXCA	N
B	<i>Cellulomonas fimi</i>	Cen A	C
	<i>Microbispora bispora</i>	Cel A	N
	<i>Streptomyces sp. KSM-9</i>	Cas A	
C	<i>Trichoderma reesei</i>	CBH II	C
	<i>Humicola grisea</i>	CBH I	
	<i>Neurospora crassa</i>	CBH I	N
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	CBH I	N
	<i>Trichoderma reesei</i>	CBH I	N
	<i>Trichoderma reesei</i>	EG I	N
	<i>Trichoderma viride</i>	CBH	N

Bảng 12.2 (tiếp theo)

	Họ vi sinh vật hoặc sinh vật	Enzym	Nhóm cuối
D	<i>Bacillus circulans</i> <i>Cellulomonas uda</i> <i>Clostridium thermocellum</i> <i>Erwinia chrysanthemi</i>	Bgc EG Cel A EG Y	N
E	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i> <i>Cellulomonas fimi</i> <i>Cellulomonas fimi</i> <i>Clostridium thermocellum</i> <i>Clostridium stercorarium</i> <i>Dictyostelium discoideum</i> <i>Persea americana</i> <i>Persea americana</i> <i>Persea americana</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i>	CED I Cen B Cen C Cel D Cel Z SGSP270 6 EG Cel 1 Cel 2 Cel A Cel B Cel E	N Internal N N N N
F	<i>Bacillus sp. C-125</i> <i>Butyrivibrio fibrisolvens</i> <i>Caldocellum saccharolyticum</i> <i>Caldocellum saccharolyticum</i> <i>Caldocellum saccharolyticum</i> <i>Cellulomonas fimi</i> <i>Clostridium thermocellum</i> <i>Cryptococcus albidus</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Thermoascus aurantiacus</i>	Xyn A Xyn A Cel B Xyn A ORF 4 Cex Xyn Z Xyn Xyn A Xyn B Xyn	N N N N N N C N C C
G	<i>Bacillus circulans</i> <i>Bacillus pumilus</i> <i>Bacillus subtilis</i>	Xyn Xyn A Xyn	
H	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	Xyn B	
I	<i>Aspergillus aculeatus</i> <i>Erwinia carotovora</i> <i>Ruminococcus albus</i>	EG Cel S Cel A	

Bên cạnh các dạng điển hình của aminoaxit ky nước, một số vùng bảo tồn chứa các gốc đồng nhất trong hầu hết các chuỗi mạch.

Trong họ B, ba endoglucanaza từ *C. fimi*, một loài *Streptomyces* và *Microbispora bispora* cũng như CBH II của *T. reesei* có tính chất tương tự nhau.

Họ C bao gồm ba xenlulaza có nguồn gốc từ nấm, với mức tương đồng ít nhất là 45%.

Trong số ba xenlulaza nguồn gốc vi khuẩn của họ D, EG Y của *Erwinia chrysanthemi* và EG của *C. uda* có quan hệ gần gũi với nhau hơn.

Họ E, F và G cũng có nguồn gốc vi khuẩn. Phần lớn enzym thuộc F và G đều có hoạt tính xylanaza.

Trong số chín họ enzym, A, B, F và H có cả enzym nguồn gốc từ nấm và vi khuẩn.

Họ C chỉ gồm các enzym từ nấm.

Họ D, G và I chỉ có các enzym nguồn gốc vi khuẩn.

Họ E bao gồm cả enzym nguồn gốc vi khuẩn và thực vật.

Các vùng gắn kết xenluloza (CBD) hình thành các đơn vị chức năng riêng biệt đối với hầu hết enzym phân giải xenluloza. Các CBD này không đóng vai trò chủ chốt tạo ra hoạt tính xúc tác, nhưng chúng điều tiết hoạt tính đặc hiệu của các enzym trên cơ chất xenluloza ở dạng hoà tan và không hoà tan.

Bảng 12.3 liệt kê các CBD khác nhau tồn tại trong xenlulaza nguồn gốc vi khuẩn và nấm.

Kết quả phân tích bốn xenlulaza từ *T. reesei* chứng tỏ sự có mặt các vùng bảo tồn ngắn (AB) ở nhóm cuối N (CBH I và EG III) hoặc C (CBH I và EG I) trong các enzym này.

Bảng 12.3. Vùng gắn kết xenluloza trong xenlulaza từ nấm và vi khuẩn

Vi sinh vật	Enzym	Nhóm cuối
Vi khuẩn		
<i>Butyrivibrio fibrosolvens</i>	EG	C
<i>Cellulomonas fimi</i>	Cen A	N
<i>Cellulomonas fimi</i>	Cen B	C
<i>Cellulomonas fimi</i>	Cen C	N
<i>Cellulomonas fimi</i>	Cex	C
<i>Clostridium cellulolyticum</i>	EG A	C
<i>Erwinia chrysanthemi</i>	EG Z	C
<i>Microbispora bispora</i>	Cel A	C
<i>Pseudomonas fluorescens var. cellulosa</i>	Cel A	C
<i>Pseudomonas fluorescens var. cellulosa</i>	Cel B	N
<i>Pseudomonas fluorescens var. cellulosa</i>	Cel E	C
Nấm		
<i>Neurospora crassa</i>	CBH I	C
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	CBH I	C
<i>Trichoderma reesei</i>	CBH I	C
<i>Trichoderma reesei</i>	CBH II	N
<i>Trichoderma reesei</i>	EG I	C
<i>Trichoderma reesei</i>	EG II	N

Khi tách vùng AB ra khỏi CBH, hoạt tính của chúng giảm một cách đáng kể.

CBD của EG I có ái lực mạnh hơn so với CBH I, xét về phương diện gắn kết với xenluloza. Sở dĩ có sự khác biệt này vì tryptophan thay thế tyrosin trong vùng gắn kết xenluloza.

Đặc trưng quan trọng nhất của dãy CBD nguồn gốc vi khuẩn là hàm lượng aminoxit thấp, hàm lượng hydroxyaminoxit cao, hàm lượng gốc tryptophan, asparagin và glyxin cao.

Đin và đồng tác giả nhận thấy CBD của Cen A (endoglucanaza) từ *C. fimi* tuy không có hoạt tính thuỷ phân rõ rệt nhưng có thể phân rã

cấu trúc của sợi xenluloza và giải phóng ra các phần tử nhỏ, kết quả của quá trình phân rã xenluloza. CBD của endoglucanaza (Cel B) từ *P. fluorescens var. cellulosa* gắn kết enzym với xenluloza như hoạt động của CBD ở Cen A từ *C. fimi*.

Hall, 1995, đã nghiên cứu một endoglucanaza mới (Cel E), chứa vùng liên kết xenluloza với các mạch cuối chứa N và C. Dạng cut của enzym thiếu CBD cũng thể hiện khả năng hoạt động như Cel E mạch dài đối với xenluloza hoà tan và xenluloza trương trong axit, nhưng hoạt tính thấp hơn nhiều so với enzym mạch đầy đủ khi chúng tấn công mẫu xenluloza dạng tinh thể.

Xenlulosom của *C. thermocellum* gắn kết chặt với xenluloza và mỗi liên kết này có thể thực hiện nhờ cấu tử không hoạt động xúc tác của xenlulosom đóng vai trò trung gian.

Một CBD cũng được xác định là có mặt trong protein A (Cip A), một phần của xenlulosom.

Theo Goldstein, protein gắn kết xenluloza cũng đóng vai trò trung gian trong tương tác giữa nguồn cơ chất xenluloza tinh thể và tổ hợp enzym xenlulaza của *Clostridium cellulovorans*.

Các phép phân tích dột biến chứng tỏ rằng vùng CBD gồm 163 aminoaxit cần thiết để enzym gắn kết đến mức cực đại với tinh thể xenluloza.

Sự gắn kết giữa CDH của *P. chrysosporium* với xenluloza được hai nhóm tác giả công bố độc lập (Henriksson và Renganathan). Sự gắn kết này có thể so sánh với trường hợp CBH I từ *T. reesei*, liên quan tới vùng FAD và đường như độc lập đối với tâm xúc tác.

So sánh kết quả phân tích dảng nhiệt liên kết giữa CDH và CBH I cho thấy hằng số phân ly của CDH thấp hơn nhiều so với CBH I. Năng lực liên kết của CDH (số lượng enzym gắn kết tính theo đơn vị khối lượng xenluloza) cũng thấp hơn so với CBH I. Điều này chứng tỏ CDH gắn kết thưa thớt hơn so với CBH I.

Raices, 1995 và Li, 1996, đã tách dòng và nghiên cứu ADN ghi mã CDH từ *P. chrysosporium*. Qua so sánh chuỗi liên kết xenluloza của

CDH và của xenlulaza, các tác giả cho rằng CDH có thể có một chuỗi đặc hiệu nào đó dùng để gắn kết xenluloza. Chuỗi này khác với chuỗi của xenlulaza.

12.2.2.4. Tính chất xúc tác

Hiện nay, các nhà sinh học đã xác định sự phân huỷ xenluloza tinh thể được thực hiện nhờ hệ enzym nhiều cấu tử, trong đó các cấu tử riêng lẻ hoạt động phối hợp để chuyên hoá cơ chất. Khả năng hoạt động phối hợp của xenlulaza phụ thuộc vào tỷ lệ các enzym riêng biệt, phụ thuộc mức độ bão hòa của cơ chất và loại cơ chất.

Hoạt động phối hợp của CBH I và CBH II cùng với EG I và EG III tinh chế từ *T. reesei* đã được đánh giá đối với các cơ chất khác nhau. Sự phối hợp giữa các EG và CBH II diễn ra theo phương thức thông thường đối với endoenzym và exoenzym. Trong khi đó, sự phối hợp hoạt động giữa các EG với CBH I lại phụ thuộc vào đặc trưng cấu trúc của cơ chất.

Hoạt tính của các enzym riêng biệt từ *T. reesei* là cao nhất đối với xenluloza vô định hình. Trong khi đó, hệ enzym hai cấu tử CBH I/EG III và CBH I/CBH II có khả năng phối hợp tốt hơn đối với xenluloza tinh thể.

Hoạt động phối hợp của hai xenlobiohydrolaza (I và II) từ *Penicillium pinophilum* là cực đại khi tỷ lệ giữa hai cấu tử này là 1:1. Henrissat và đồng tác giả cho rằng đây là hai enzym với cấu trúc không gian đặc biệt, có tác dụng phân các đơn vị không khứ ở vị trí khác nhau, một dạng nằm trên bề mặt xenluloza, dạng khác nằm sâu bên trong. Theo Wood, CBH II từ *P. pinophilum* hoạt động phối hợp với xenlobiohydrolaza của *T. koningii* và *Fusarium solani*. Song chỉ có CBH I phối hợp hoạt động với endoglucanaza từ *T. koningii* hoặc *F. solani*.

Ngay từ 1950, Reese và các cộng sự đã đưa ra giả thuyết cho rằng sự chuyên hoá xenluloza tự nhiên dưới tác dụng của vi khuẩn thanh các saccarit hoà tan liên quan tới hai enzym hoạt động liên tiếp nhau.

Theo mô hình này, enzym C₁ tác động trước làm cho cơ chất dễ tiếp cận hơn với enzym C_x - xúc tác thực sự của quá trình thuỷ phân.

Song hoạt động chính xác của enzym C₁ chưa được giải thích rõ ràng và thực sự cũng chưa xác định được rằng enzym C₁ hoàn toàn không làm xúc tác cho phản ứng thuỷ phân xenluloza.

Những năm gần đây, một số tác giả nhận thấy có sự phối hợp hoạt động diễn ra bên trong Cen A của *C. fimi*. Enzym này bao gồm vùng xúc tác và CBD không thuỷ phân hoạt động độc lập với nhau. Các khu vực hoạt động phối hợp để làm phân rã và thuỷ phân xơ sợi xenluloza.

Như vậy, có thể vùng xúc tác tương ứng với hệ thuỷ phân C_x, còn CBD tương ứng với hệ C₁ không thuỷ phân mà Reese và cộng tác viên đã giả định.

Quá trình đứt liên kết β -1.4-glucozit dưới tác dụng của xúc tác xenlulaza xảy ra theo cơ chế men phân giải (lysozyme) qua giai đoạn proton hoá oxy glycozit bởi đơn vị aminoaxit và ổn định ion cacbonion nhờ gốc aminoaxit khác. (So sánh cơ chế thuỷ phân xenluloza trong môi trường axit - chương 4, T1). Tâm hoạt động của nhiều enzym liên quan tới các gốc axit aspartic và axit glutamic.

Phương thức phân giải của các enzym CBH I và CBH II so với EG I và EG III cũng có sự khác biệt. thậm chí giữa CBH I với CBH II cũng như giữa EG I với EG III.

CBH I tấn công vào xenlodextrin có độ trùng hợp lớn. CBH I cũng thủy phân cả xenlobiozit và lactozit. Ngược lại, CBH II đòi hỏi cơ chất gồm 3 + 4 đơn vị mắt xích anhydro- β -D-glucopyranosa. CBH I hoạt động với mọi dạng hình học của xenluloza, trong khi đó, CBH II hoạt động chọn lọc hơn.

EG I thuộc về nhóm endoglucanaza không đặc hiệu, vì enzym này không những phân giải xenluloza mà còn phân huỷ cả xylan.

Theo Claeysens, phản ứng thuỷ phân xảy ra cùng với phản ứng chuyển. Điều đó chứng tỏ enzym này có thể chứa một số tiểu tố, mỗi tiểu tố có khả năng gắn kết một đơn vị glucoza. Sau đó, các sản phẩm

glucozyl trung gian tạo thành do phản ứng thuỷ phân được chuyển tới phân tử nhện.

Cấu trúc của một số enzym thuộc các họ xenlulaza cũng được nhiều nhà khoa học xác định.

Các nghiên cứu tán xạ tia X góc hẹp chứng tỏ rằng CBH I và CBH II từ *T. reesei* thường có hình dạng như con nòng nọc. Phần thân có độ dài khoảng 6 ÷ 7nm, đường kính khoảng 4 nm, phần đuôi dài khoảng 15 nm.

Bergfors và đồng tác giả đã kết tinh thành công phần lõi xúc tác của CBH II từ *T. reesei* sau khi tách 82 aminoaxit khỏi mạch cuối chứa N. Sau đó Divne, 1993, cũng đã kết tinh được phần lõi xúc tác của CBH I và EG I từ *T. reesei*.

Joliff và đồng tác giả đã làm sạch và kết tinh endoglucanaza D từ *C. thermocellum*. Các tinh thể có mặt cắt tam giác và tán xạ tia X với độ phân giải 0.28nm.

Cel D của *C. thermocellum* bao gồm 12 cấu trúc xoắn, với gốc tâm hoạt động nằm trong rãnh ngang qua bề mặt enzym. Nó chứa một đoạn mạch với nhóm chức NH₂, nhô ra từ phần lõi của enzym để tương tác với một phân tử có quan hệ đối xứng qua cầu nối muối trung gian (Lys 38 -Asp 201).

Davies đã kết tinh EG I từ *Humicola isolens* dưới các dạng khác, bằng cách sử dụng nhiều loại chất kết tủa theo phương pháp khuếch tán hơi.

Hai dạng thu được nhờ kết tủa bằng amoni sulfat có dạng chỏp đôi tứ diện. Dạng thứ ba thu được nhờ PEG 8000, phát triển thành tám đơn tinh thể, trong khi đó, dạng thứ tư có hình que tiết diện tám cạnh.

EG V từ *H. isolens* có một vùng gồm 6 dải nhiễm sắc, với các đường vòng nối với nhau qua các rãnh rộng 4nm, chạy dọc theo bề mặt của enzym mang các gốc xúc tác Asp 10 và Asp 121.

So sánh cấu trúc phần lõi có tác dụng xúc tác của CBH II từ *T. reesei* và vùng xúc tác của *Thermomonospora fusca*, các nhà sinh học

nhận thấy có sự khác nhau đáng kể về khả năng tiếp cận tâm hoạt động của enzym. Từ đó, họ đưa ra giả thuyết cho rằng sự khác nhau chủ yếu giữa các endoglucanaza và exoglucanaza là mức độ các tâm hoạt động tiếp cận với cơ chất.

12.2.3. Phương pháp thực nghiệm đối với các enzym phân huỷ xenluloza

Hàng loạt cơ chất đã được sử dụng để nghiên cứu các enzym phân giải xenluloza. Song, do thiếu cơ chất đặc hiệu và việc xác định hoạt tính chưa được chuẩn hoá nên khó có thể so sánh quá trình sản sinh xenlulaza giữa các giống nấm hoặc vi khuẩn.

Phương pháp thường dùng nhất để đánh giá hoạt tính của xenlulaza là dựa trên phản ứng thuỷ phân giấy lọc.

Hoạt tính được định nghĩa là số lượng đường khử giải phóng ra trong một giờ khi sử dụng 50mg giấy lọc No.1 làm nguồn cơ chất ở điều kiện chuẩn.

Đường khử giải phóng ra được định lượng theo phương pháp axit dinitrosalicylic. Kết quả được biểu diễn theo đương lượng glucoza.

Song phương pháp này chỉ xác định được số lượng nhóm khử. Phương pháp này cũng phụ thuộc vào tỷ lệ β -glucosidaza có trong hỗn hợp enzym.

Một số tác giả đề nghị sử dụng các cơ chất trên cơ sở xenluloza nhuộm màu đã được chuẩn hoá (chẳng hạn giấy lọc hoặc bột tinh thể xenluloza) để so sánh các chế phẩm xenlulaza.

Phương pháp khác được Vardanis sử dụng là dùng xenluloza đánh dấu ^{14}C , trong đó, số lượng ^{14}C chuyển vào dung dịch có thể dễ dàng xác định và so sánh với tổng lượng ^{14}C của mẫu xenluloza ban đầu.

Dựa vào sự giải phóng các saccarit từ các dẫn xuất hòa tan được trong nước, như cacboxymethylxenluloza, hydroxyethylxenluloza, ta cũng có thể xác định hoạt tính endoglucanaza, vì các dẫn xuất này không bị thuỷ phân dưới tác động của exoglucanaza.

Một số nhà nghiên cứu đã đề xuất phương pháp độ nhớt, trong đó sự biến đổi độ nhớt của dung dịch CMC có thể dựa vào để tính đơn vị enzym tuyệt đối. Song phương pháp này đòi hỏi các nhà nghiên cứu phải hiểu biết kỹ về tính chất của dẫn xuất xenluloza để có số liệu tính toán chính xác.

Eriksson sử dụng phương pháp biểu đồ men, dùng dung dịch nhớt CMC để phát hiện các enzym endoglucanaza trong gel polyacrylamit. Dung dịch CMC được phủ lên giấy và để trên lớp gel trong một khoảng thời gian ngắn, đường khử sẽ được phát hiện nếu có endoglucanaza.

Xác định hoạt tính exoglucanaza trong hỗn hợp các enzym phân giải xenluloza là việc làm khó khăn hơn so với xác định endoglucanaza.

Deshpande và đồng tác giả đã sử dụng một số hệ như *p*-nitrophenyl- β -D-xenlobiozit (*p*NPC) hoặc *p*-nitrophenyl- β -D-lactozit (*p*NPL) làm cơ chất chọn lọc để xác định hoạt tính của exoglucanaza (xenlobiohydrolaza).

Các exoglucanaza tách các dimer xenlobioza từ phần không khử của phân tử xenluloza. Các enzym này đặc biệt tác dụng mạnh lên liên kết giữa hai phân khác nhau của phân tử (như liên kết giữa *p*-nitrophenyl với gốc disaccarit), nhưng lại không làm đứt liên kết giữa hai phân giống nhau của phân tử, như liên kết giữa hai đơn vị D-glucopyranosa trong xenlobioza.

Phương án khác được áp dụng để xác định hoạt tính của exoglucanaza là phương pháp dựa trên đặc điểm của enzym xenluloza: quinon oxidoreductaza (CBQ). Enzym này khử quinon khi có mặt xenlobioza hoặc xenlodextrin có độ trùng hợp cao hơn.

Hoạt tính exoglucanaza trong hỗn hợp với endoglucanaza có thể được xác định nhờ sử dụng xenluloza vô định hình. Số đơn vị endoglucanaza trong hỗn hợp enzym được xác định chủ yếu nhờ phương pháp đo độ nhớt (Almin và Eriksson). Đường khử A sản sinh dưới tác dụng của endoglucanaza được tính toán dựa trên đường cong chuẩn thiết lập bằng cách dùng một lượng đã biết endoglucanaza tinh khiết cho mẫu xenluloza vô định hình tương tự.

Lượng đường khử B tạo ra nhờ hỗn hợp endo - exo enzym cũng cần được xác định.

Lượng đường khử C giải phóng ra do hoạt động sinh học của exoglucanaza được tính như sau:

$$C = B - A$$

Khó khăn gây nên do có mặt β -glucosidaza trong hỗn hợp enzym có thể loại trừ bằng cách cho thêm vào hệ một lượng α -gluconolacton. Hợp chất này ức chế khá hiệu quả hoạt động của β -glucosidaza.

Cần chú ý là xenluloza tinh thể không được sử dụng cho phương pháp xác định này. Vì trong trường hợp đó, hiệu ứng phối hợp hoạt động của endoglucanaza và exoglucanaza sẽ làm sai lệch kết quả.

Phương pháp xác định thường dùng nhất đối với β -glucosidaza là đo lượng glucoza giải phóng ra từ xenlobioza hoặc lượng *p*-nitrophenol tạo thành từ *p*-nitrophenyl- β -D-glucopyranozit.

Phương pháp đặc trưng nhất để xác định lượng D-glucoza phát sinh từ xenlobioza là sử dụng glucoza oxidaza/ peroxidaza.

Hoạt tính β -glucosidaza cũng có thể xác định dựa trên lượng 4-metylumbeliferon giải phóng ra từ cơ chất 4-metylumbeliferyl- β -glucozit.

Các cơ chất thường dùng nhất để xác định CBQ là các quinon đê khử như 2,6-diclophenol-indophenol (DCPIP) hoặc 3-metoxy-5-*tert*-butylbenzoquinon (MTBB). Phản ứng khử cơ chất được ghi nhận theo mức giảm hấp thụ tại độ dài sóng đặc trưng, 600 nm đối với DCPIP và 420 nm với MTBB. CDH cũng có khả năng khử cả hai chất trên. Tuy nhiên, chỉ có CDH khử được xytochrom c.

Hoạt tính của xenluloza phosphorylaza thường được xác định theo phương pháp quang phổ dựa vào lượng glucoza-1-phosphat tạo ra từ xenlobioza.

12.2.4. Công nghệ sinh học dựa trên tác nhân phân huỷ xenluloza

Các xenlulaza đã xuất hiện nhiều trên thị trường từ vài thập kỷ

nay. Enzym này thu hút sự chú ý của các nhà công nghệ vì chúng có thể sử dụng vào nhiều mục đích khác nhau như trong quá trình chuyển hóa chất liệu chứa xenluloza, công nghệ sợi dệt, công nghệ dược, chất tẩy rửa, công nghệ thực phẩm, chế biến rau - quả và xử lý chất thải...

Khả năng ứng dụng enzym trong công nghệ bột xenluloza và giấy là hướng được quan tâm nhiều trong những năm gần đây.

Hiện nay, công nghệ sinh học đang được áp dụng để tách mực khỏi giấy loại. Ở Mỹ, hơn 40% tổng lượng giấy sử dụng là bắt nguồn từ giấy loại. Ở châu Âu và Nhật Bản, con số này là khoảng 55%.

Phương pháp khử mực truyền thống (dùng hoá chất) kém hiệu quả khi xử lý mực in theo phương pháp laser và xerox.

Xenlulaza đơn thuần hoặc phối hợp với các enzym khác, như hemixenlulaza, có khả năng tách mực một cách hiệu quả đối với các loại giấy khác nhau.

Heitmann và đồng tác giả nhận thấy endoglucanaza và xylanaza khử mực khá hiệu quả đối với giấy báo cũ, đồng thời cải thiện tính chất quang học cũng như độ bền cơ lý của giấy sản xuất từ bột khử mực.

Yang và Eriksson cũng sử dụng enzym để tách mực khỏi xơ sợi giấy hỗn tạp (giấy báo và giấy tạp chí cũ). Các tác giả này đã dùng hỗn hợp các enzym để xử lý bột giấy loại, sau đó tiến hành tuyển nổi để tách mực đã được giải phóng khỏi xơ sợi.

Quá trình khử mực bằng enzym cũng cải thiện khả năng thoát nước khỏi xơ sợi trong quá trình xeo giấy.

Khử mực bằng enzym cũng là phương pháp thân thiện với môi trường hơn so với phương pháp truyền thống dùng hoá chất.

Xenlulaza được sử dụng thành công trong công nghệ sợi dệt, như xử lý quần áo bò, làm bóng vải bông, vải sợi nhân tạo.

Theo phương pháp truyền thống, sau khi tách hồ khỏi vải, quần bò được mài bằng đá bọt ($1 + 2$ kg cho một quần) trong máy giặt iốn. Sau công đoạn giặt này, quần bò được tách thuốc nhuộm dư.

Song tỷ lệ lượng đá bọt lớn làm giảm năng suất thiết bị (tính theo

lượng quần), làm mòn máy giặt đồng thời làm giảm độ bén cơ lý của vải bò. Xenlulaza giúp giảm nhẹ quá trình tách thuốc nhuộm indigo dư khỏi bề mặt xơ sợi. Quá trình mài có sử dụng enzym cho phép tăng 50% sản lượng quần bò và đảm bảo độ mềm mại cần thiết của vải bò. Thông thường, 1 kg enzym có thể thay thế cho 100 kg đá bột.

Hai loại enzym xenlulaza có thể sử dụng trong quá trình xử lý quần bò, đó là enzym trung tính và enzym axit. Tuy vậy, loại enzym trung tính được sử dụng nhiều hơn vì loại enzym này có thể hoạt động trong khoảng pH rộng.

Trong những năm gần đây, enzym xenlulaza cũng được sử dụng để cải thiện chất lượng các mặt hàng từ xenluloza.

Quá trình làm bóng vải sợi bằng phương pháp sinh học là công nghệ mới được áp dụng trong lĩnh vực sợi dệt để tăng chất lượng của sợi bông, sợi nhân tạo, sợi gai. Khi xử lý sợi xenluloza bằng enzym xenlulaza axit, độ mềm mại và độ hút ẩm tăng lên, bề mặt vải đẹp hơn về cảm quan.

Các enzym như proteaza và lipaza đã được sử dụng khá phổ biến trong công nghiệp chất tẩy rửa, trong khi đó, xenlulaza chỉ mới được sử dụng trong thời gian gần đây.

Các chất bẩn trong lòng xơ bông là tạp chất khó tách nhất khi áp dụng phương pháp tẩy rửa thông thường. Xenlulaza kiềm tính từ một số loài *Bacillus* có khả năng phản ứng chọn lọc với xenluloza bên trong xơ sợi. Nhờ đó, tạp chất dễ bị tách bỏ khi có mặt chất tẩy rửa thông thường. Như vậy, nhờ sử dụng công nghệ sinh học, khả năng làm sạch của các loại chất tẩy rửa chứa xenlulaza đã tăng lên một cách rõ rệt.

Xenlulaza cũng được sử dụng có hiệu quả để ủ thức ăn cho vật nuôi, tạo ra sản phẩm chất lượng cao từ cỏ với một lượng nhỏ cacbohydrat hòa tan trong nước. Khi thêm xenlulaza và hemixenlulaza vào cỏ, saccarit có thể được giải phóng, thúc đẩy quá trình lên men nhờ vi khuẩn phát sinh axit lactic.

Xenlulaza (dùng một mình hoặc phối hợp với proteaza) làm chất bổ

trợ trong thức ăn, có thể làm tăng trọng một cách đáng kể đối với đàm lợn và tăng chất lượng thịt.

Quá trình đường hoá chất liệu thực vật bằng phương pháp enzym tạo ra monosaccharit, tiếp đó lên men thành hàng loạt sản phẩm như etanol, các alcol khác, các axit hữu cơ, protein và chất béo.

Trong số các phương pháp đã nghiên cứu, phương án xử lý nổ hơi ở nhiệt độ $170^{\circ}\text{C} \div 250^{\circ}\text{C}$ được coi là hiệu quả nhất để chuẩn bị nguyên liệu thực vật cho thuỷ phân bằng enzym ở giai đoạn tiếp theo.

Bã mía sau khi nổ hơi được đường hoá dưới tác dụng của xenlulaza đi từ *T. reesei*. Chế phẩm enzym này có thể đạt mức đường hoá 70%. Khi thêm β -glucosidaza, kết quả đường hoá có thể đạt tới 90%. Hiệu quả đường hoá cao cũng đạt được đối với mùn cưa của gỗ bạch đàn khi thêm β -glucosidaza.

Như vậy, một tỷ lệ β -glucosidaza nào đó là rất cần thiết trong quá trình đường hoá nguyên liệu thực vật.

Giá thành của enzym quyết định một phần giá thành chung của sản phẩm đường hoá. Do đó, việc tái sử dụng enzym là rất cần thiết. Nhiều phương án tái sử dụng enzym đã được đề xuất. Một số phương pháp đã trở nên lạc hậu, một số phương án khác vẫn được coi là có hiệu quả.

Phương án do Vallander và Eriksson đề xuất 1990 là một trong những phương pháp hiệu quả để tái sử dụng enzym.

Theo các tác giả này, một phần chất liệu thực vật đã qua đường hoá (vẫn hấp phụ enzym) được trộn lẫn với phần nguyên liệu mới. Bằng cách này, ta có thể giảm giá thành sản phẩm đường hoá hoặc alcol.

Quá trình lên men đường *D*-glucoza và các hexoza khác thành rượu etylic đã được thực hiện từ lâu. Nhưng các pentoza không chuyển thành etylic theo phương pháp lên men rượu thông thường.

Việc nghiên cứu công nghệ sinh học mới để chuyển hoá cả pentoza và hexoza thành rượu vẫn là thách thức lớn đối với các nhà khoa học.

Xenlulaza từ nấm cũng có khả năng làm tăng hiệu suất đường trong quá trình sản xuất rượu bia. Khi sản xuất rượu từ sắn, nếu thêm

xenlulaza từ *Trichoderma*, hiệu suất alcol sẽ tăng nhờ chuyển hoá một phần xenluloza thành glucoza.

Việc tách tinh bột từ ngũ cốc và củ cũng thuận lợi hơn khi dùng enzym thích hợp. Tinh bột ngũ cốc được tách ra với hiệu suất cao khi xenlulaza và xylanaza (không l� amylaza) được đưa vào huyền phù tinh bột trước khi ly tâm và rửa.

Xenlulaza cũng được sử dụng để tăng tốc quá trình trích ly chất màu bằng pectinaza khỏi vỏ củ, quả hoặc rau.

Các chất thải chứa xơ thực vật từ các nhà máy bột và giấy cũng như chất thải từ nhà máy xử lý sản phẩm nông nghiệp... cũng là các nguyên liệu tiềm năng cho sản xuất protein vi sinh vật.

Hai quá trình công nghệ sinh học đã được áp dụng trong công nghiệp để sản xuất đường từ nguyên liệu gỗ.

Quá trình Candida - sử dụng *Candida utilis* - đã xuất hiện từ lâu. Trong khi đó, quá trình Pekilo sử dụng nấm *Paecilomyces variotii* mới được áp dụng khoảng vài thập kỷ nay.

Hai quá trình khác chuyển hoá trực tiếp rác thải chứa chất liệu thực vật rắn thành protein dưới tác dụng của nấm cũng được thử nghiệm ở quy mô sản xuất nhỏ.

Một quá trình sử dụng nấm mùn tráng *S. pulverulentum* (*P. chrysosporium*) được khởi xướng tại Viện nghiên cứu Bột và Giấy Thụy Điển cách đây vài thập kỷ. Đây chuyển khát sử dụng *C. cellulolyticum* được khởi xướng tại Trường Đại học Waterloo, Canada. Song các giải pháp này chưa đạt hiệu quả kinh tế cao.

Phương pháp sản xuất protein của Viện nghiên cứu Bột và Giấy Thụy Điển dựa trên nguồn cơ chất xơ sợi về sau được chuyển thành dây chuyền xử lý chất thải từ các nhà máy sản xuất bột cơ (sản xuất bột giấy theo phương pháp cơ học). Trong dây chuyền này, các chất hòa tan và chất lơ lửng phân tán trong hệ thống nước tráng của nhà máy bột cơ là nguồn cơ chất cho chuyển hoá sinh học.

Quá trình này đã được áp dụng trong nhà máy sản xuất giấy in và có khả năng tiến hành với chu trình khép kín về cung cấp và xử lý nước tráng trong khâu sản xuất bột cơ.

12.3. PHÂN HUỶ LIGNIN

12.3.1. Vi sinh vật phân huỷ lignin

Các vi sinh vật khác nhau phân huỷ lignin với mức độ khác nhau. Trong số các vi sinh vật, nấm làm mục gỗ phân huỷ lignin mạnh nhất, đặc biệt là nấm mùn trắng. Nấm mùn trắng chủ yếu phá huỷ gỗ là rộng, song một phần gỗ lá kim cũng bị tấn công. Đa số nấm mùn trắng phá huỷ gỗ bằng cách đồng thời tấn công lên các cấu tử của gỗ như lignin, hemixenluloza, xenluloza, nhưng cũng có những loài đặc hiệu phân huỷ lignin.

Nấm mùn trắng sản sinh hàng loạt enzym ngoại bào có khả năng oxy hoá (bảng 12.4).

Bảng 12.4. Nấm mùn trắng sản sinh enzym phân huỷ lignin

LiP, MnP và laccaza <i>Coriolus versicolor</i> <i>Cyathus bulleri</i> <i>Phlebia radiata</i> <i>Pycnoporus sanguineus</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Pleurotus sajo-caju</i>	LiP và laccaza <i>Oudemansiella radicata</i> <i>Pleurotus florida</i> <i>Polyporus pletensis</i> <i>Polyporus brumalis</i> <i>Phlebia tremellosus</i> <i>Phlebia ochraceofulva</i>
LiP và MnP <i>Coriolus pruiniosum</i> <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	LiP <i>Bjerkandera adusta</i> <i>Daedaleopsis confragosa</i> <i>Polyporus varius</i>
	Laccaza <i>Pycnoporus cinnabarinus</i>
MnP và laccaza <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> <i>Dichomitus squalens</i> <i>Lentinus edodes</i> <i>Panus tigrinus</i> <i>Rigidoporus lignosus</i>	AAO và VAO <i>Bjerkandera adusta</i> <i>Pleurotus eryngii</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Trametes versicolor</i> <i>Pluerotus sajor-caju</i>

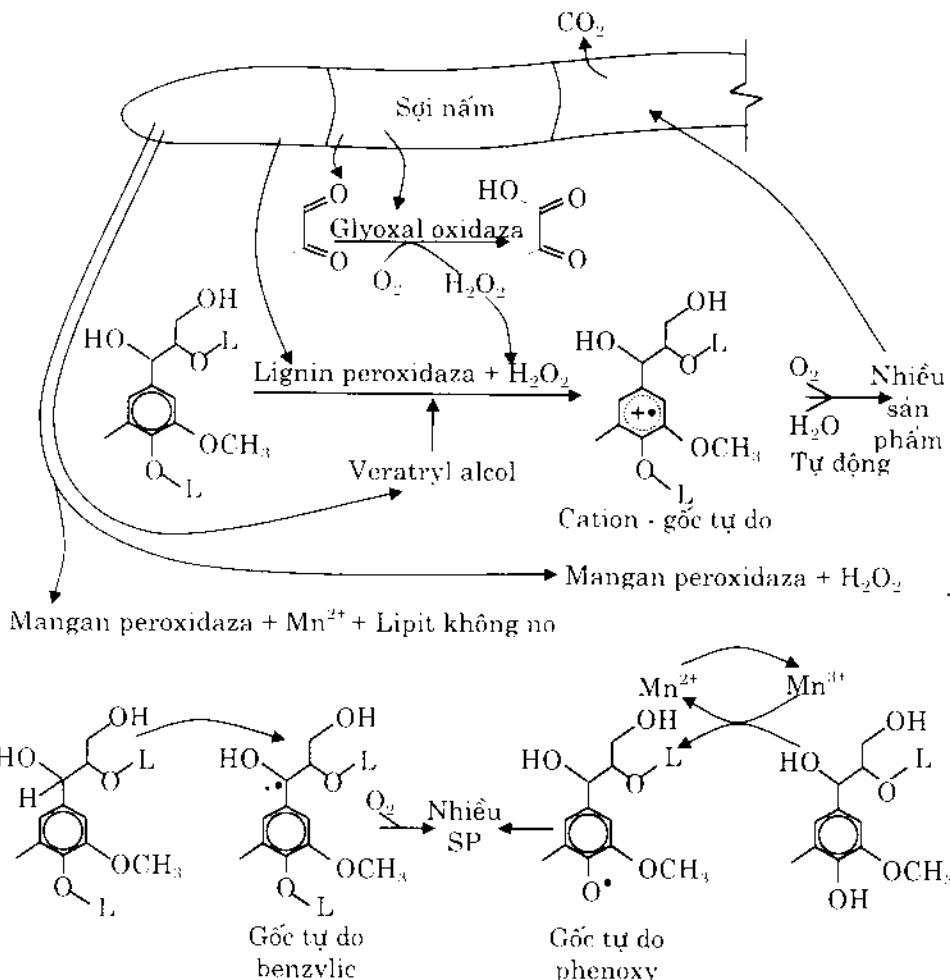
Ghi chú: AAO: aryl alcol oxidaza

VAO: veratryl alcol oxidaza.

Hoạt động phân huỷ lignin của nấm màu trắng *P. chrysosporium* được phác họa ở sơ đồ 12.1

Các enzym đặc trưng nhất là lignin peroxidaza (LiP), mangan peroxidaza (MnP) và laccaza.

Sự điều tiết sản sinh enzym và phá huỷ lignin là hiện tượng rất phức tạp. Các kết quả thu được trong điều kiện thí nghiệm không dễ gì suy diễn cho quá trình phá huỷ gỗ ở điều kiện tự nhiên.



Sơ đồ 12.1. Hoạt động của nấm mùn trắng *P. chrysosporium* phân huỷ lignin.

Ảnh hưởng về dinh dưỡng và điều kiện nuôi cấy lên quá trình phân huỷ lignin đã được nhiều nhóm tác giả công bố.

Khi nghiên cứu quá trình phân huỷ lignin, Eriksson và Blanchette nhận thấy có sự lắng đọng mangan trong nấm mùn trắng. Các tác giả cho rằng mangan đóng vai trò điều tiết trong quá trình phân huỷ lignin. Tuy nhiên, vai trò các yếu tố điều tiết như mangan lên phản ứng phân huỷ lignin chưa được giải thích một cách rõ ràng.

Nấm mùn mềm phá huỷ khá hiệu quả các polysaccharit của gỗ, nhưng chỉ biến đổi một phần cấu trúc của phân tử lignin với tốc độ chậm. Nấm mùn mềm hoạt động trên gỗ lá rộng nhiều hơn so với gỗ lá kim. Một số loài nấm mùn mềm được sử dụng để nghiên cứu quá trình phân huỷ lignin của gỗ cũng như các chất mô phỏng lignin được liệt kê ở bảng 12.5.

Bảng 12.5. Nấm mùn nâu, nấm mùn mềm và vi khuẩn phân huỷ lignin

Nấm mùn nâu	Xạ khuẩn
<i>Fomitopsis pinicola</i>	<i>Arthrobacter sp.</i>
<i>Gleophyllum trabeum</i>	<i>Microbispora sp.</i>
<i>Poria placenta</i>	<i>Nocardia sp.</i>
<i>Lentinus lepideus</i>	<i>Streptomyces badius</i>
<i>Pholiota adiposa</i>	<i>Streptomyces cyaneus</i>
<i>Spongiporus sinuosus</i>	<i>Streptomyces setonii</i>
<i>Tyromyces palustris</i>	<i>Streptomyces viridosporus</i> <i>Thermomonospora mesophile</i>
Nấm mùn mềm	Vi khuẩn khác
<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Acinetobacter sp.</i>
<i>Daldinia concentrica</i>	<i>Xanthomonas sp.</i>
<i>Lecythophora hoffmannii</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>
<i>Petrillidium boydii</i>	<i>Achromobacter sp.</i>
<i>Pialophora mutabilis</i>	<i>Aerobacter sp.</i> <i>Erwinia sp.</i>

Savory và đồng tác giả đã nghiên cứu quá trình phân huỷ lignin trong gỗ sồi dưới tác dụng của *Chaetomium globosum*. Mức tổn thất chất liệu gỗ tương ứng với tổn thất lignin do phản ứng demetyl hoá các đơn vị phenylpropan. Haider và đồng tác giả nhận thấy 20 ÷ 30% $^{14}\text{CO}_2$ được giải phóng từ lignin đánh dấu trong thân cây sau bảy tuần. *Daldinia concentrica* cũng phân huỷ lignin, trong đó syringylpropan bị phân huỷ trước đơn vị guaiacylpropan.

Theo Ribbons, nhiều loài nấm mùn mềm sản sinh enzym có tác dụng phân huỷ nhóm metoxy trong axit vanilic khi có mặt NADH và oxy, tạo thành axit protocatechuic và formaldehyt.

Quá trình demetyl hoá lignin trong gỗ đã được nhiều tác giả nghiên cứu. Tuy nhiên, phản ứng phân huỷ nhóm metoxy dưới tác dụng của nấm mùn mềm đối với lignin được tách ra từ gỗ thì rất ít được công bố.

Nấm mùn mềm được cho là có hoạt tính protocatechuate 3,4-dioxygenaza thấp. Hoạt tính peroxidaza yếu cũng nhận thấy ở *C. cellulolyticum* và *C. piluliferum*.

Các loại nấm mùn nâu tấn công lignin cũng được liệt kê ở bảng 12.5. Nấm mùn nâu thích tấn công vào gỗ lá kim. Chúng phá huỷ mạnh các polysaccarit của gỗ, nhưng chỉ phân huỷ một phần lignin. Ở giai đoạn cuối của quá trình phá huỷ gỗ, phần còn lại chỉ là khói chất có màu nâu, chủ yếu là lignin.

Sự biến đổi của lignin ở mức độ thấp dưới tác dụng của nấm mùn nâu bao gồm các quá trình sau:

- Demetoxyl hoá (hoặc demetyl hoá);
- Hydroxyl hoá nhán thơm;
- Oxy hoá mạch propan với mức độ hạn chế.

Các loại nấm này hầu như không phá huỷ vòng thơm.

Theo Ander và đồng tác giả, nấm mùn nâu có khả năng phân huỷ và chuyển hoá metoxy ở nhán thơm của axit vanilic và axit ferulic. Các loại nấm này chuyển hoá nhóm metoxy thành metanol, trong khi đó, nấm mùn mềm giải phóng ra formaldehyt làm sản phẩm khởi nguồn.

Nấm mùn nâu cũng giống như nấm mùn trắng, có khả năng decacboxyl hoá vanilat thành metoxyhydroquinon. Enzym vanilat hydroxylaza xuất hiện ở nấm mùn trắng và nấm mùn nâu nhưng không có mặt trong trường hợp nấm mùn mềm.

Theo Tanaka và đồng tác giả, phần lớn nấm mùn nâu tạo ra etylen từ axit 2-xeto-4-methiolbutyric. Phản ứng này được sử dụng để đánh giá hoạt tính phân huỷ lignin.

Theo một số tác giả, có ít nhất bốn tác nhân phi enzym tham gia vào quá trình phân huỷ lignin dưới tác dụng của nấm mùn nâu. Đó là axit oxalic, siderophore, tác nhân Fenton (dẫn tới hình thành gốc tự do hydroxyl) và glycopeptit. Song cơ chế theo đó các tác nhân này hoạt động cùng với enzym chưa được làm sáng tỏ.

Nấm mùn trắng, dựa trên phương thức tiết ra enzym ngoại bào, được chia thành sáu nhóm (theo Hattaka) hoặc bốn nhóm (theo Tuor và đồng tác giả). Cả hai cách phân loại có một số trùng lặp và một số ngoại lệ đối với các giống khác nhau về năng lực sản sinh enzym này hoặc enzym khác. Eggert - Eriksson. 1996, phân loại nấm mùn trắng theo hướng tránh lầm lộn giữa chúng. Bảng 12.4 liệt kê nấm mùn trắng được phân loại dựa trên khả năng sản sinh enzym.

Các vi khuẩn phân huỷ lignin ít được chú ý hơn so với nấm. Đa số công trình nghiên cứu liên quan tới các loài thuộc giống *Pseudomonas* và xạ khuẩn (hình tia).

Theo Kern, vi khuẩn nhìn chung chỉ phân huỷ một phần lignin đánh dấu ^{14}C . Các xạ khuẩn được cho là có khả năng phân huỷ lignin mạnh hơn, mặc dù không nhanh và không toàn diện như đối với nấm.

Nhiều loài vi khuẩn gram âm (bảng 12.5) thuộc giống *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Aerobacter* và *Erwinia* có khả năng phân huỷ lignin. Song phân lớn hiểu biết hiện nay đều dựa trên các công trình nghiên cứu về các giống *Xanthomonas* và *Pseudomonas*. Một loài *Xanthomonas* có khả năng chuyển hoá 30% DHP đánh dấu ^{14}C thành $^{14}\text{CO}_2$. Song lignin cao phân tử chỉ phân huỷ khi khối lượng phân tử nhỏ hơn 1000 Da. Hiện tượng này, theo Kern, liên quan tới enzym nội bào phân huỷ lignin.

P. fluorescens tạo ra enzym phân ly benzaldehyt có khả năng phân huỷ liên kết axyloin của các hợp chất 1,2-diaryletan anisoin và benzoin.

Một số loài *Pseudomonas* cũng có khả năng phân huỷ biphenyl qua oxy hoá thành 2,3-dihydroxyphenyl và 2-hydroxy-6-oxy-phenylhexa-2,4-dienoate thành axit benzoic.

P. paucimobilis sản sinh enzym protocatechuat-4,5-dioxygenaza làm xúc tác phá vỡ vòng protocatechuat và axit 3-metylgalic, một chất trung gian của quá trình chuyển hoá các chất mô phỏng lignin có cấu trúc biphenyl.

Các xạ khuẩn (bảng 12.5) phân huỷ lignin của loài thân cỏ bằng cách tách ra các mảnh lignin hòa tan trong nước. Các sản phẩm phân huỷ lignin này gọi là lignin cao phân tử có khả năng kết tủa bằng axit (APPL). APPL không bị chuyển hoá tiếp dưới tác dụng của xạ khuẩn. Sự hình thành APPL có lẽ là đặc tính duy nhất có của các vi sinh vật này. Nét đặc trưng này chủ yếu nhận thấy ở *Streptomyces* và *Thermomonospora*.

Enzym lignin peroxidaza từ *S. viridospinus* làm xúc tác phân huỷ liên kết C-C ở phần nhánh propan trong chất mô phỏng dạng phenolic (OH phenol tự do) và dạng phi phenolic (OH phenol bị thế) khi có mặt H₂O₂. Enzym này cũng oxy hoá lignin cao phân tử, thể hiện qua mức tiêu hao nhanh H₂O₂ khi thêm enzym tinh chế vào lignin. Ngoài ra, theo Deobald, *S. viridoporus* cũng tạo ra enzym phân huỷ axit thơm và enzym oxy hoá aldehyt thơm.

Ball và đồng tác giả đã tuyển chọn 20 xạ khuẩn có hoạt tính phân huỷ lignin, trong đó, *S. badius*, *T. mesophile* và *S. cyaneus* là các tác nhân phá huỷ lignin mạnh nhất.

S. badius tiết ra bốn peroxidaza ngoại bào, tương tự với enzym từ *S. viridospinus*. Việc phát hiện ra enzym LiP ngoại bào từ một số loài *Streptomyces* chứng tỏ rằng các xạ khuẩn này tấn công lignin theo cách tương tự với nấm mùn trắng.

S. viridosporus cũng tạo ra một hoặc nhiều enzym ngoại bào oxidaza phát sinh H₂O₂. Tuy nhiên, chưa có bằng chứng nào chứng tỏ các enzym này cung cấp H₂O₂ cho LiP phân huỷ lignin.

12.3.2. Các enzym phân huỷ lignin

Trong số các enzym phân huỷ lignin, peroxidaza, laccaza và oxidaza phát sinh H₂O₂ là các tác nhân sinh học được nghiên cứu nhiều nhất.

Peroxidaza (LiP và MnP) và laccaza được Eriksson và đồng tác giả, 1990, định nghĩa là phenol oxidaza. Các phản ứng xúc tác diễn ra dưới tác dụng của các enzym này rất giống nhau. Các xúc tác này oxy hoá hợp chất có cấu trúc phenolic, nhờ tạo ra gốc tự do phenoxy, trong khi đó, cấu trúc phi phenolic (phenol thế ở nhóm OH đính với C₆) bị oxy hoá thành cation - gốc tự do tương ứng. Các phenol oxidaza oxy hoá tất cả các hợp chất có cấu trúc phenolic, nhưng đối với các cấu trúc phenol thế, các enzym khác nhau cần các cơ chất khác nhau.

LiP và MnP từ *P. chrysosporium* đã được kết tinh và nghiên cứu cấu trúc. Đối với laccaza, chưa có nhiều công trình nghiên cứu kỹ về cấu tạo.

Cấu trúc về phương diện tinh thể học của LiP từ *P. chrysosporium* đã được nghiên cứu ở các mức phân giải khác nhau: 0,20, 0,25 và 0,26 nm. Mô hình này bao gồm 343 aminoxit, một phân tử phức sắt và ba gốc saccarit. Theo cấu trúc tinh thể, LiP tạo thành chủ yếu từ các cấu trúc xoắn, với các vùng tách biệt ở về hai phía của phức sắt có tác dụng xúc tác.

LiP cũng chứa bốn cầu nối disulfua tạo thành từ tám gốc xystein và có hai ion canxi tham gia vào cấu trúc. Các ion này có lẽ đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì tính toàn vẹn của tám hoạt động.

MnP có các chuỗi tương tự LiP. Song, về loại enzym MnP chỉ mới có những thông tin sơ lược, chưa có nhiều thông báo chi tiết như đối với LiP.

Đối với laccaza cũng vậy, các nhà nghiên cứu đang cố gắng kết tinh enzym này để nghiên cứu cấu trúc của chúng.

12.3.2.1. Lignin peroxidaza

Lignin peroxidaza LiP (ligninaza) lần đầu tiên được phát hiện khi nuôi cấy *P. chrysosporium* (Glenn - Tien công bố 1983). LiP là cấu tử chủ yếu của hệ enzym phân huỷ lignin.

Enzym này làm xúc tác cho hàng loạt phản ứng, trong đó có phản ứng phân huỷ liên kết ete β -O-1 và liên kết C α -C β trong trường hợp chất mô phỏng dimer của lignin.

LiP cũng tiến quá trình decarboxyl hoá axit phenylaxetic, oxy hoá rượu có OH ở C α thành hợp chất C α -oxo, hydroxyl hoá, tạo thành quinon và xúc tác cho phản ứng mở vòng thơm.

Lignin peroxidaza phản ứng với cơ chất qua hai giai đoạn oxy hoá kế tiếp chuyển dịch một điện tử, hình thành cation - gốc tự do trung gian. Do thế oxy hoá khử cao. LiP cũng có thể oxy hoá đơn vị mắt xích của lignin (phenylpropan) ở dạng không phenolic.

Một số công trình nghiên cứu đã chỉ ra vai trò quan trọng của lignin peroxidaza trong quá trình phân huỷ lignin và các thực vật chứa lignin. Enzym này có thể phân giải lignin trong dung dịch loãng, oxy hoá và phân huỷ hàng loạt dimer và oligomer tương ứng với các cấu trúc của lignin trong điều kiện phòng thí nghiệm, xúc tác cho quá trình tạo ra các phân tử oxy hoạt tính.

Các nghiên cứu về tác dụng oxy hoá của LiP đối với DPH đã khẳng định rằng lignin peroxidaza tham gia vào giai đoạn đầu phân huỷ lignin.

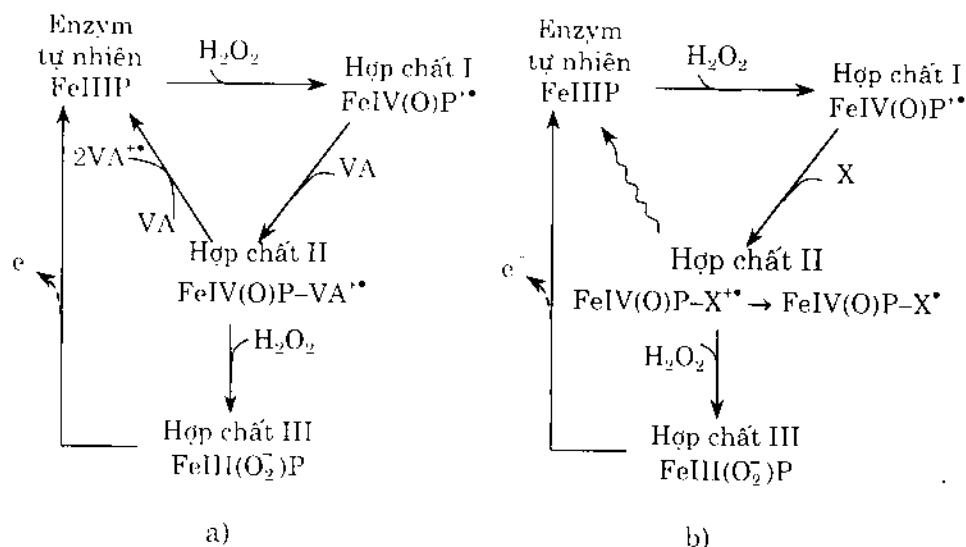
Lignin peroxidaza có chu trình xúc tác tương tự với chu trình hoạt động của peroxidaza khác trong một số thực vật.

Năm giai đoạn oxy hoá khử của LiP đã được nhiều nhà sinh học nghiên cứu và mô tả thành chu trình hoạt động xúc tác (sơ đồ 12.2).

Ở chu trình xúc tác của LiP, ion Fe $^{3+}$ trong enzym tự nhiên đầu tiên bị oxy hoá bởi H $_2$ O $_2$ chuyển thành hợp chất I. Sau đó, phản ứng khử chuyển đổi một điện tử diễn ra giữa hợp chất I và rượu veratrylic, hoặc H $_2$ O $_2$ thể hiện vai trò oxy hoá, dẫn tới hợp chất II.

Phản ứng khử hợp chất II chuyển dịch một điện tử lại diễn ra với rượu veratrylic, đưa enzym trở lại trạng thái tự nhiên. Theo phương thức này, chu trình xúc tác của LiP được duy trì.

Song, cạnh tranh với cơ chất có tính khử, hợp chất II phản ứng với H_2O_2 và hình thành hợp chất III, với hoạt tính xúc tác yếu hơn. Hợp chất III ổn định, nên không hoạt hoá khi có mặt H_2O_2 . Các tác giả nhận thấy hợp chất III có thể trở lại dạng enzym ban đầu một cách tự động hoặc khi có mặt H_2O_2 và rượu veratrylic. Xúc tác LiP lại sẵn sàng cho chu trình mới.



Sơ đồ 12.2. Chu trình xúc tác của LiP thể hiện (a) quá trình oxy hoá, với sự tham gia của veratryl alcol VA và (b) điều khiển liên hệ ngược (phản hồi), với sự tham gia của hợp chất phenolic X.

(Theo Harvey và đồng tác giả, 1993).

Sự phát sinh gốc tự do phenoxy khi oxy hoá các cơ chất phenolic trong quá trình demetoxyl hoá và trong phản ứng làm đứt liên kết ete là nguyên nhân dẫn tới tái trùng hợp lignin dưới tác dụng của LiP.

Phản ứng oxy hoá hợp chất phenolic dẫn tới ức chế hoạt động của

LiP. Quá trình ức chế này có thể khắc phục bằng cách giảm hàm lượng H_2O_2 so với phenol và enzym. Ngoài ra, lignin peroxidaza ưa tấn công vào hợp chất phenolic hơn so với rượu veratrylic. Như vậy, để đạt được tổng chuyển hóa cực đại của enzym và oxy hóa các hợp chất phi phenolic, hàm lượng hợp chất phenolic bên cạnh LiP phải giữ ở mức thấp.

Harvey và đồng tác giả cho rằng rượu veratrylic bị oxy hóa thành cation - gốc tự do, có khả năng tham gia vào quá trình chuyển điện tích giữa các phân tử. Dựa vào tính chất này của cation - gốc tự do, có thể quan niệm rằng các cation - gốc tự do của veratrylic - sản phẩm của quá trình xúc tác LiP - đóng vai trò trung gian trong phản ứng oxy hóa lignin. Ngoài ra, các cation - gốc tự do này có thể đóng vai trò bổ trợ trong phản ứng của hợp chất II với chất khử, nhờ thế duy trì chu trình hoạt động của peroxidaza.

Phản ứng khử LiP dưới dạng hợp chất II thành enzym tự nhiên dẫn tới giải phóng hai cation - gốc tự do của cơ chất (sơ đồ 12.2a).

Cơ chế mà theo đó các cation - gốc tự do của cơ chất xúc tiến phản ứng khử hợp chất II chưa được làm sáng tỏ. Các cation - gốc tự do có thể là phương tiện chuyển điện tích khỏi khu vực lân cận của porphyrin để giảm thiểu cơ hội hình thành gốc tự do bên cạnh tâm hoạt động của LiP. Hiện tượng này chắc không xảy ra với gốc tự do phenoxy, phân tử không có khả năng tham gia vào phản ứng chuyển điện tích. Sự xuất hiện của chúng sẽ dẫn tới kìm hãm hoạt động của LiP (sơ đồ 12.2b).

Kết quả nghiên cứu từ nhiều nguồn khác nhau đã chỉ ra rằng rượu veratrylic có thể vừa đóng vai trò chất ổn định LiP vừa là chất trung chuyển điện tích.

12.3.2.2. Mangan peroxidaza

Mangan peroxidaza (MnP), một peroxidaza khác tìm thấy trong môi trường nuôi cấy *P. chrysosporium*, được Kuwahara và đồng tác giả phát hiện và công bố vào 1984.

Enzym này hoạt động như một phenol oxidaza trên cơ chất phenolic bằng cách sử dụng Mn^{3+}/Mn^{2+} làm cặp oxy hoá khử trung gian.

MnP cũng phát sinh H_2O_2 khi oxy hoá glutathion, NADPH và axit dihydroxy - malic. Song sự phát sinh H_2O_2 không phải là chức năng chủ yếu của MnP. Nhiệm vụ chính của enzym này là tham gia vào phản ứng oxy hoá hợp chất phenol cũng như cấu trúc phenolic của lignin (có OH phenol tự do).

Mangan peroxidaza oxy hoá Mn^{2+} thành Mn^{3+} khi có mặt tác nhân tạo phức càng của (chelate) và có lẽ Mn^{3+} cũng tạo phức càng của trước khi oxy hoá cơ chất phenolic. Nhiều axit hữu cơ là chất tạo phức càng của tốt. Nấm mùn trắng là nhà cung cấp axit oxalic, malonic, pyruvic và malic. $Mn^{3+}/$ oxalat và $Mn^{3+}/$ malonat tạo ra phức càng của rất bền, các phức này có lẽ cũng hoạt động trong tự nhiên.

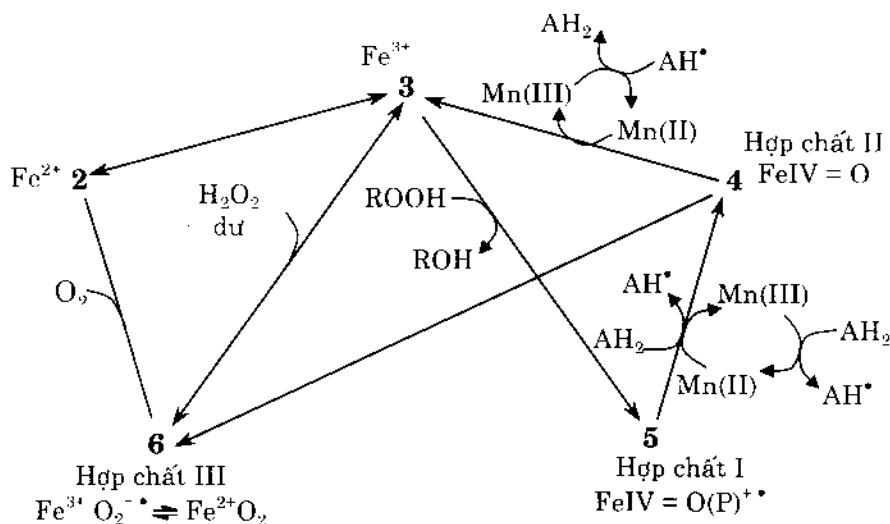
Malonat tạo điều kiện thuận lợi để phân ly Mn^{3+} từ enzym. Hợp chất này có hằng số liên kết với Mn^{2+} tương đối thấp (hằng số không bền lớn).

MnP có chu trình xúc tác rất giống với chu trình hoạt động của LiP. Song, trong trường hợp này, hợp chất II dễ dàng bị khử bởi Mn^{2+} thành enzym tự nhiên để hoàn thành chu trình xúc tác (sơ đồ 12.3).

Phức của Mn^{3+} có thể oxy hoá các cấu trúc phenolic của lignin nhờ hoạt động như một chất trung gian (môi giới) giữa enzym và polyme, dẫn tới hình thành gốc tự do phenoxy. Sau đó, liên kết $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bị đứt hoặc liên kết alkyl - phenyl bị phân huỷ, tạo thành các sản phẩm giải trùng hợp, bao gồm cả hợp chất dạng quinon và hydroquinon.

Theo Wariishi và Lackner, mangan peroxidaza tinh chế có thể depolyme hoá DHP và phân huỷ clolignin phân tử lượng lớn.

MnP xuất hiện sớm hơn LiP khi nuôi cấy *P. chrysosporium*. MnP có thể oxy hoá các phần cấu trúc phenolic của lignin, trong khi đó LiP phân huỷ cấu trúc phi phenolic. Như vậy, nếu điều kiện thuận lợi MnP phối hợp với LiP hình thành hệ enzym hoạt tính cao, có khả năng phân huỷ vật liệu gỗ và phi gỗ giàu lignin.



Sơ đồ 12.3. Chu trình xúc tác của mangan peroxidaza (MnP) và năm trạng thái oxy hoá. AH₂ là cơ chất phenolic.
 (Theo Gold và đồng tác giả, 1987).

Theo Waldner, Nerud và Vias, một số loài nấm mùn trắng có khả năng sản sinh peroxidaza khác với MnP và LiP. Các enzym này được gọi là peroxidaza không phụ thuộc mangan (MIP). Tuy nhiên, các thông tin về hoạt động của MIP vẫn còn sơ lược.

12.3.2.3. Laccaza

Laccaza (benzendiol:O₂ oxidoreductaza) cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân huỷ lignin.

Enzym này được tạo ra từ phân lớn nấm mùn trắng. Dạng cấu thành và dạng cảm ứng của laccaza đều đã được nghiên cứu. Tất cả các laccaza là glycoprotein. Theo Sariaslani, các enzym này chứa bốn ion đồng. Các ion đồng phân bố ở ba vị trí liên kết khác nhau; mọi ion đồng đều đóng vai trò quan trọng trong cơ chế xúc tác.

Laccaza là phenol oxidaza thực thụ, có tính đặc hiệu rộng đối với các hợp chất thơm chứa nhóm hydroxyl và amin. Enzym này oxy hoá hợp chất kiểu phenol cũng như các phần cấu trúc phenolic của lignin.

bằng cách tách một điện tử, tạo thành gốc tự do. Các gốc tự do sau đó có thể tái trùng hợp hoặc tiếp tục depolyme hoá.

Laccaza làm xúc tác cho phản ứng phân huỷ nhóm metoxy của đơn vị phenylpropan. Enzym này cũng làm đứt liên kết C_α-C_β. Kawai nhận thấy laccaza cũng xúc tác cho phản ứng phá vỡ vòng thơm theo cách tương tự như ở LiP. Laccaza nguồn gốc *C. versicolor* chuyển 4,6-di-*tert*-butylguaiacol thành sản phẩm mạch hở, dẫn xuất muconolacton-2,4-di(*tert*-butyl)-4-(metoxy carbonylmethyl)-2-buten-4-olid. Công trình nghiên cứu này chứng tỏ ¹⁸O tham gia vào muconolacton là từ phân tử oxy ¹⁸O₂, không phải từ phân tử nước H₂¹⁸O. Như vậy, laccaza cũng như LiP có thể phân huỷ vòng thơm.

Qua nghiên cứu phản ứng phân huỷ mạch nhánh propan và mở vòng các hợp chất mô phỏng lignin, nhóm tác giả nhận thấy cả laccaza và LiP - loại xúc tác oxy hoá chuyển một điện tử cả dạng phenolic và phi phenolic - đều tham gia vào giai đoạn đầu phân huỷ chất mô phỏng lignin.

Cho đến 1990, laccaza được coi là chỉ có khả năng phân huỷ cấu trúc phenolic của chất mô phỏng lignin. Song, Bourbonnais và Paice nhận thấy laccaza từ *T. versicolor* cũng tham gia vào quá trình phân huỷ cấu trúc phi phenolic, khi có mặt chất môi giới oxy hoá khử hợp, như chất màu 2,2'-azino-bis(3-etylthiazolin-6-sulfonat) (ABTS).

Các tác giả cũng nhận thấy laccaza cùng với ABTS có thể phân huỷ lignin trong bột xenluloza kraft (Bourbonnais, 1992). Sự có mặt của chất môi giới đã ngăn ngừa phản ứng tái trùng hợp lignin trong xenluloza kraft dưới tác dụng của *T. versicolor*.

Một số hợp chất phenolic khác cũng thể hiện vai trò của chất môi giới. Quá trình delignin hoá và tẩy trắng bột xenluloza kraft có thể diễn ra với chất môi giới 1-hydroxybenzotriazol (HBT) (Call, 1994). Theo Eggert, 1996, chất môi giới cho hoạt động oxy hoá khử của laccaza cũng có thể thu được từ nấm mùn trắng *Pycnoporus cinnabarinus*.

Laccaza và các phenol oxidaza khác hoạt động phối hợp với các enzym khác. Enzym nội bào khử quinon dựa vào NAD(P)H nhận được

từ *P. chrysosporium*. Các enzym này có thể là một bộ phận của hệ chuyển hoá, tạo thuận lợi cho nấm sử dụng các mảnh lignin để phân huỷ chúng ở bên trong tế bào nấm.

Phản ứng của laccaza với các phân tử khói lượng phân tử lớn của lignosulfonat khi có mặt glucoza oxidaza đã tạo điều kiện tiến hành giải trùng hợp nhiều hơn là trùng hợp. Theo Szklarz, glucoza oxidaza làm giảm khả năng của laccaza phát sinh hợp chất trung gian quinon.

Phản ứng khử gốc tự do phenoxy và hợp chất quinon diễn ra nhanh nhờ laccaza phối hợp hoạt động với các enzym oxidoreductaza có thể là phương thức chuyển dịch cân bằng polyme hoá/ depolyme hoá về phía giải trùng hợp.

Galliano nhận thấy laccaza hoạt động phối hợp với MnP để tăng hiệu quả quá trình phân huỷ lignin đánh dấu phóng xạ.

Arachibald nhận được phức cảng của Mn^{3+} từ Mn^{2+} dưới tác dụng của *T. versicolor*. Một aryl alcol oxidaza dựa vào FAD (veratryl alcol oxidaza, VAO) có khả năng khử DCPIP guaiacyl quinonoit và gốc tự do phenoxy sinh ra bởi laccaza, đồng thời oxy hoá veratryl alcol thành aldehyt veratrylic. Hoạt động hợp tác của laccaza và VAO có thể ngăn ngừa phản ứng trùng hợp các chất phenolic và giải trùng hợp khá mạnh lignosulfonat hoà tan.

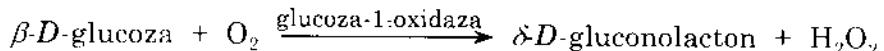
Các công trình nghiên cứu vẫn còn tiếp tục để làm sáng tỏ vai trò của laccaza phối hợp các enzym khác trong quá trình phân huỷ lignin.

12.3.2.4. Các enzym phát sinh H_2O_2

Nấm mùn trắng cũng tạo ra một số enzym có khả năng phát sinh H_2O_2 .

Các enzym nội bào là glucoza-1-oxidaza, glucoza-2-oxidaza, metanol oxidaza và axyl - CoA oxidaza. Các enzym ngoại bào phát sinh H_2O_2 là glyoxal oxidaza. Các enzym này được *P. chrysosporium* tiết ra, còn aryl - alcol oxidaza được sản sinh từ *T. versicolor*, *P. sajor caju*, *P. ostreatus* và *P. adustra*.

Glucoza oxidaza có thể xúc tác cho các phản ứng sau, tạo thành H₂O₂:



Metanol oxidaza oxy hoá metanol thành formaldehyt và H₂O₂. Ngoài metanol, etanol cũng bị oxy hoá thành axetaldehyt.

Glyoxal oxidaza (GLOX) đóng vai trò quan trọng trong quá trình phát sinh H₂O₂, vì enzym này oxy hoá một số aldehyt và hợp chất α-hydroxy carbonyl là các sản phẩm chuyển hoá thứ cấp. Kurek, 1995, cho rằng GLOX có vai trò điều tiết quá trình phân huỷ lignin dưới tác dụng của peroxidaza. GLOX không hoạt tính có thể được hoạt hoá khi kết hợp LiP, với veratryl alcol làm cơ chất cho LiP.

Aryl alcol oxidaza oxy hoá rượu thơm thành aldehyt và khử O₂ thành H₂O₂.

Ngoài ra, MnP cũng phát sinh H₂O₂ khi làm xúc tác cho phản ứng oxy hoá NADP(H), glutathion, dithiothreitol và axit dihydroxymaleic.

12.3.2.5. Oxidoreductaza

Các enzym khác góp phần quan trọng trong quá trình phân huỷ lignin là NAD(P)H: quinon oxidoreductaza, aryl alcol dehydrogenaza và có thể cả CDH(CBQ).

P. chrysosporium sản sinh ít nhất hai enzym nội bào, đó là NAD(P)H: quinon oxidoreductaza. Các enzym này khử metoxyquinon bằng cách sử dụng NADH hoặc NADPH làm chất nhường điện tử.

Laccaza có thể tương tác với enzym này làm tăng phản ứng decacboxyl hoá hợp chất mô phỏng lignin.

Ngoài ra, glucoza-1-oxidaza từ *C. versicolor* có thể hoạt động như glucoza: quinon oxidoreductaza và sử dụng quinon cùng làm cơ chất (co-substrate) thay cho O₂ khi áp lực oxy thấp.

CDH hoặc CBQ (sản phẩm phân giải protein của CDH), không nghi ngờ gì nữa, đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân huỷ lignin. Nhưng khi được phát hiện lần đầu tiên CBQ được cho là đồng

vai trò kết nối trong quá trình phân huỷ xenluloza và lignin. Hai enzym CDH và CBQ có khả năng khử nhiều loại chất nhận điện tử bao gồm dạng quinon, gốc tự do phenoxy và cation - gốc tự do, ion sắt ở dạng phức, hợp chất II của LiP, MnP và oxy phân tử (bảng 12.6). Phản ứng khử quinon diễn ra nhanh hơn nhiều so với khử oxy. Oxy bị khử từ từ thành superoxit hoặc H_2O_2 .

CDH tham gia phân huỷ lignin theo các hướng sau:

- Khử quinon để tránh ngộ độc xúc tác (Westmark - Eriksson, 1974);
- Khử gốc tự do phenoxy để ngăn ngừa tái trùng hợp (Samejima - Eriksson, 1992);
- Khử hợp chất II của LiP và MnP (Ander - Duarte, 1993);
- Sản sinh gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} để phân huỷ lignin và các cấu tử khác của gỗ (Henriksson - Pettersson, 1995);
- Hỗ trợ hoạt động của MnP bằng cách chuyển MnO_2 (dạng rắn) thành dạng hòa tan và sản sinh tác nhân tạo phức càng cua (chelate) cho ion mangan (Roy - Misiak, 1994).

Bảng 12.6. Chất nhận điện tử cho CDH (CBO) và CBQ

ABTS cation - gốc tự do	3-Metoxy-5- <i>tert</i> -butyl benzoquinon
Cation - gốc tự do 4-aminopyridin	2-Metoxy-benzoquinon
Xerulignol	Metylen xanh
Xytochrom c	Mn^{3+} malonat
2,6-Diclophenol-indophenol	Osmi (III)
Ferixyanua	Gốc tự do TMB
Feriaxetat	Tetrametoxy-azo- <i>p</i> -metylenquinon
Ferixitrat	Gốc tự do phenoxy của axit vanilic
Gốc tự do guaiacyl phenoxy	Cation - gốc tự do veratryl alcol
Oxy	

12.3.3. Phương pháp thực nghiệm đối với enzym phân huỷ lignin

Các phương pháp thực nghiệm đối với enzym phân huỷ lignin được nêu tóm tắt ở bảng 12.7.

Hoạt tính của lignin peroxidaza (LiP) thường được xác định trong hỗn hợp phản ứng chứa veratryl alcol và H_2O_2 , với chất đệm thích hợp. Phản ứng này được khởi nguồn bằng cách thêm H_2O_2 . Phản ứng oxy hoá veratryl alcol thành aldehyt veratrylic được ghi nhận ở 310nm.

Bảng 12.7. Phương pháp xác định hoạt tính của enzym phân huỷ lignin

Enzym	Cơ chất	Xác định tại độ dài sóng, nm
Lignin peroxidaza	Veratryl alcol H_2O_2	310
Mangan peroxidaza	Vanillylaxeton Phenol đỏ MBTH và DMAB H_2O_2	336 610 590
Laccaza	Syringaldehyt ABTS MBTH và DMAB	525 436 590
Xenlobioza: quinon oxidoreductaza	DCPIP MTBBQ Xenlobioza	600 (giảm hấp thụ)
Xenlobioza oxidaza (CBO / CDH)	Xytochrom c Xenlobioza	550

Ghi chú: ABTS: 2,2'-azino-bis (3-etylbenzothiazolin)-6-sulfonat;

MBTH: 3-metyl-2-benzothiazolin hydrazone;

DMAB: axit 3-dimethylaminobenzoic;

DCPIP: 2,6-diclophenol-indophenol

MTBBQ: 3-metyl-5-*tert*-butyl-benzoquinon

Hoạt tính của mangan peroxidaza (MnP) được xác định theo một số phương pháp. Song phần lớn các phương pháp này đều có nhược điểm, kể cả thiếu định nghĩa về đơn vị hoạt tính, độ nhạy thấp... Phương pháp thường được áp dụng nhất là dựa trên sự biến mất của cơ chất (vanillylaxeton) tại 336nm.

Hỗn hợp phản ứng chứa vanillylaxeton, H_2O_2 và $MnSO_4$ trong một chất đậm thích hợp. Phản ứng khởi đầu bằng cách thêm peroxit. Sự giảm tuyển tính độ hấp thụ được ghi nhận ở độ dài sóng đã cho.

Phương pháp khác là dùng phenol đỏ trong chất đậm succinat chứa H_2O_2 , $MnSO_4$, gelatin và lactat. Một thể tích xác định hỗn hợp phản ứng được lấy ra sau khoảng thời gian một phút và thêm vào dung dịch NaOH. Phenol đó bị oxy hoá được xác định tại 610 nm.

Pillar Castillo và đồng tác giả, 1994, đề xuất phương pháp mới xác định hoạt tính của MnP. Thực nghiệm dựa trên phản ứng oxy hoá MBTH và DMAB khi có mặt H_2O_2 , Mn^{2+} và MnP, tạo ra màu với giải hấp thụ rộng và peak ở 590nm. Phương pháp này cho phép xác định được cả hoạt tính ở mức thấp.

Hoạt tính của laccaza thường được xác định dựa vào phản ứng oxy hoá syringaldehyt thành dạng quinon ở 525 nm. Hấp thụ phân tử của màu tạo thành rất mạnh. Song syringaldehyt kém tan trong nước nên cần có nồng độ alcol cao.

Hoạt tính laccaza cũng được xác định dựa trên ABTS, bằng cách ghi nhận tiến trình oxy hoá ở 436 nm. Song, nếu peroxidaza và các oxidaza khác có mặt cùng với laccaza, khó khăn sẽ xuất hiện, vì một số oxidaza phát sinh H_2O_2 , ảnh hưởng tới quá trình phân tích.

Lanergan và Baker, 1995, đề xuất phương pháp xác định laccaza dựa vào phản ứng kết hợp 3-metyl-2-benzothiazolin hydrazone (MBTH) và axit 3-dimethylaminobenzoic (DMAB). Trước khi xác định hoạt tính, mẫu được xử lý bằng catalaza để phân huỷ hydro peroxit và nhờ đó giảm thiểu hoạt tính peroxidaza.

Hoạt tính CBO (CDH) và CBQ được đánh giá trên cơ sở xác định khả năng khử đối với chất nhận diện tử thích hợp. Cả CDH và CBQ có

thể sử dụng DCPIP làm chất nhận điện tử, trong khi đó, chỉ CDH có khả năng khử cytochrome c.

Hoạt tính khử của DCPIP được xác định ở 30°C. trong hỗn hợp phản ứng chứa xenlobioza và DCPIP với chất đệm thích hợp. Sự giảm hấp thụ ở 600nm được ghi nhận. Một đơn vị hoạt tính được định nghĩa là số lượng enzym cần thiết để khử một μmol cơ chất trong một phút.

Hoạt tính khử cytochrome c được xác định với hỗn hợp phản ứng chứa xenlobioza và cytochrome c trong chất đệm thích hợp. Hoạt tính được xác định ở 30°C khi tăng hấp thụ ở 550nm. Một đơn vị hoạt tính khử cytochrome c được định nghĩa là số lượng enzym cần thiết để khử một μmol cơ chất trong một phút.

12.3.4. Khả năng ứng dụng công nghệ sinh học dựa trên các loại enzym phân huỷ lignin

Các enzym phân huỷ lignin do nấm mùn tráng sinh ra có tính đặc hiệu đối với cơ chất trong khoang rộng. Do đó, chúng có tiềm năng sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, như liệt kê ở bảng 12.8.

Lignin peroxidaza, mangan peroxidaza và laccaza có nguồn gốc từ nấm mùn tráng đã và đang được nghiên cứu để ứng dụng trong lĩnh vực tẩy tráng bột xenluloza. Sau khi xử lý bằng hỗn hợp enzym phân huỷ lignin, số kappa có thể giảm 20 ÷ 30%.

LiP từ *P. chrysosporium* đã được xem xét để ứng dụng trong quá trình tẩy tráng bột xenluloza. MnP và laccaza từ *T. versicolor* cũng được sử dụng để tẩy tráng bột giấy. Các enzym này cũng tìm thấy ở các loài nấm mùn tráng khác.

Paice và đồng tác giả nhận thấy MnP làm sạch sơ bộ có thể demetyl hoá và delignin hoá bột xenluloza với mức độ như khi sử dụng chất lọc nuôi cấy *T. versicolor* hoàn toàn không chứa tế bào.

Vào 1995, Kaneko - Murakami nhận thấy MnP tinh chế từ một loại nấm được sử dụng để tẩy tráng thành công bột xenluloza của gỗ lá rộng, thu được theo phương pháp oxy - kiềm.

Bảng 12.8. Ứng dụng vi sinh vật và enzym có khả năng phân hủy lignin

Lĩnh vực ứng dụng	Mục đích
Thực phẩm và thức ăn gia súc	Sản xuất nấm, tăng cường khả năng tiêu hoá thức ăn xơ cho động vật ăn cỏ.
Bột và giấy	Sản xuất bột bằng phương pháp sinh học, tẩy trắng bột bằng phương pháp sinh học, biến tính xơ sợi, delignin hoá dăm gỗ để giảm tiêu hao năng lượng trong sản xuất bột cơ và hoá.
Hoá chất	Chuyển hoá lignin để tạo ra các hoá chất mới.
Môi trường	Xử lý dịch thải tẩy trắng xenluloza và các chất hữu cơ độc hại như PAH, PCB và dioxin.
Biosensor	Phát hiện xenlodextrin, xác định bề mặt xenluloza của các loại bột bằng cách sử dụng CDH.

CBQ từ *T. versicolor* cũng được sử dụng để tẩy trắng bột xenluloza. Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng enzym này tham gia vào phản ứng khử các sản phẩm oxy hoá của laccaza hoặc peroxidaza, như hợp chất dạng quinon, gốc tự do phenoxy và Mn^{3+} .

Phương pháp tiếp cận khác, như sử dụng chất mồi giới oxy hoá khử thích hợp, để đẩy mạnh quá trình delignin hoá và tẩy trắng bằng laccaza cũng đã được nhiều tác giả đề xuất. Các chất mồi giới có hiệu quả đối với laccaza dùng để tẩy trắng bột bằng enzym đã được áp dụng trong thực tế.

Hệ enzym phân huỷ lignin dựa trên *P. chrysosporium* cũng có khả năng phân huỷ nhiều chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường. Dẫn xuất phenol chứa halogen cũng bị oxy hoá và chuyển hoá tiếp thành sản phẩm oligome hoặc polyme, thường ít độc hại hơn so với các chất ban

dầu. Các hydrocacbon thơm phán tử lượng lớn (PAH) được sử dụng để nghiên cứu quá trình oxy hoá - phân huỷ dưới tác động của nấm mùn tráng và enzym của chúng là antraxen, metylantraxen, florentren, biphenyl, phenantren, pyren, benzopyren, floren, axenaphten, một số chất thơm đơn vòng và các cấu tử PAH của dầu antraxen chưng cất từ nhựa than đá.

Do có thể oxy hoá khử lớn, lignin peroxidaza từ *P. chrysosporium* được đề xuất sử dụng trong quá trình xử lý sinh học các dẫn xuất clo của hydrocacbon, như DDT, CCl₄, TCDD và PCB.

Việc sử dụng enzym tự do có một số nhược điểm. Đó là kém ổn định nhiệt, mẫn cảm với sự tấn công của proteaza, giảm hoạt tính cũng như khó khăn trong việc tách và sử dụng lại sau khi hoàn thành phản ứng.

Phenol oxidaza được cố định thành công trên chất mang nguồn gốc tự nhiên và tổng hợp, như đất, đất sét, hạt thuỷ tinh xốp. Nhờ thế, ta có thể khắc phục được một số khó khăn như đã kể trên.

Laccaza cố định trên chất mang đã được sử dụng trong thực tế để tách chất màu từ nước thải công nghiệp chứa hợp chất phenol.

Gần đây, phenol oxidaza cố định trên chất mang cũng hoạt động rất hiệu quả trong quá trình tách các chất thơm tồn tại trong tự nhiên khỏi dung dịch nước.

LiP sản sinh từ *P. chrysosporium* cũng được dùng làm mực màu một số loại thuốc nhuộm trong nước thải. Sự có mặt của veratryl alcol có tác dụng xúc tiến phản ứng oxy hoá thuốc nhuộm azo.

Hoạt tính của laccaza và peroxidaza phá huỷ chất màu hứa hẹn khả năng thiết lập dây chuyển xử lý chất màu trong nước thải từ nhà máy bột và giấy.

Trong số nấm mùn tráng, *P. chrysosporium* đã được sử dụng để làm sạch dòng chất thải của dây chuyển tẩy trắng xenluloza sulfat. Một dây chuyển xử lý liên tục để tách chất màu dựa trên hoạt động của *P. chrysosporium* đã được đề xuất.

Enzym ngoại bào LiP và MnP có thể đóng vai trò quan trọng trong quá trình tẩy trắng. Tiềm năng của nhóm enzym LiP và MnP, đặc biệt từ *Pycnoporus sanguineus* trong quá trình khử màu chất thải từ khâu tẩy trắng đã được Esposito và Duran nghiên cứu.

Song, các công trình của Jasper và đồng tác giả, 1994, lại cho thấy MnP tinh chế làm mất màu một phần E_i, trong khi đó LiP không đóng vai trò gì trong quá trình này.

Biosensor dựa trên CDH / CBO cũng được Elmgren và đồng tác giả đề xuất. CDH được cố định hoặc tạo liên kết ngang trên nền polyme oxy hoá khử chứa osmi (III) gắn trên đĩa điện cực quay, đóng vai trò biosensor.

Biosensor tổ hợp trên cơ sở glucoza oxidaza cùng với CDH cũng đã được sử dụng. Biosensor được gắn vào cột sắc ký, có nhiệm vụ phát hiện xenlodextrin.

Các công trình nghiên cứu và phát triển liên quan tới enzym phân huỷ lignin đã đạt những bước tiến dài. Tiềm năng sử dụng enzym phân huỷ lignin dưới dạng đơn lẻ, hỗn hợp hoặc phối hợp với cơ chất dễ oxy hoá (chất môi giới) để tẩy trắng bột giấy là rất lớn. Vấn đề tẩy trắng bột xenluloza và xử lý chất thải theo công nghệ sinh học sẽ được đề cập kỹ hơn ở các mục sau.

12.4. PHÂN HUỶ HEMIXENLULOZA

12.4.1. Các vi sinh vật sản sinh enzym phân huỷ hemixenluloza

Hemixenlulaza rất phổ biến trong tự nhiên. Các enzym này được tạo ra nhờ hoạt động của vi sinh vật ở đất liền, trong môi trường biển, trong dạ cá của động vật...

Nấm, nấm men và một số vi khuẩn tiết ra hemixenlulaza ngoại bào, ngoài ra cũng có enzym nội bào hoặc gắn với màng tế bào.

Một số vi sinh vật chủ yếu có khả năng sản sinh enzym phân huỷ hemixenluloza được liệt kê ở bảng 12.9.

Bảng 12.9. Vi sinh vật sản sinh enzym phân huỷ hemixenluloza

Enzym	Vi khuẩn	Nấm
β -1,4-Xylanaza	<i>Bacillus pumilus</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>
	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	<i>Aspergillus wentii</i>
	<i>Cellulomonas uda</i>	<i>Trichoderma koningii</i>
	<i>Streptomyces xylophagus</i>	<i>Neurospora crassa</i>
β -1,4-Xylosidaza	<i>Clostridium thermocellum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Bacillus pumilus</i>	<i>Corticium rolfsii</i>
	<i>Acetovibrio cellulolyticus</i>	<i>Penicillium wortmanni</i>
α -Arabinosidaza	<i>Streptomyces pupurascens</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Corticium rolfsii</i>
	<i>Ruminococcus albus</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
α -Glucuronidaza		<i>Trichoderma reesei</i>
		<i>Agaricus bisporus</i>
		<i>Pleurotus ostreatus</i>
Esteraza	<i>Fibrobacter succinogenes</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Bacteroides cellulosolvens</i>	<i>Aspergillus phoenicus</i>
	<i>Clostridium thermocellum</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
β -1,4-Mannanaza	<i>Aerobacter aerogenes</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Thielavia terrestris</i>
	<i>Caldocellum saccharolyticum</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
	<i>Streptomyces lividans</i>	<i>Paecilomyces variotii</i>
β -1,4-Mannosidaza	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Aspergillus niger</i>
		<i>Aspergillus awamori</i>
		<i>Thielavia terrestris</i>
		<i>Polyporus sulphureus</i>
α -Galactosidaza	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Aspergillus niger</i>
		<i>Sclerotium rolfsii</i>
		<i>Aspergillus tamarii</i>
		<i>Mortierella vinacea</i>

Hoạt động phân huỷ hemixenluloza nói chung liên quan tới tổ hợp enzym, bao gồm hàng loạt enzym có khả năng phân huỷ nhóm thế của hemixenluloza cũng như thuỷ phân mạch chính polysaccharit. Phân lớn nấm sợi tiết ra các tổ hợp enzym thuỷ phân để đáp lại các yếu tố kích thích cảm ứng.

Các xylanaza, mannanaza, xylanulaza và các enzym liên quan khác thông thường được đồng thời tiết vào môi trường nuôi cấy. Sự cảm ứng chọn lọc của các enzym riêng lẻ không phải là cơ chế chung ở các loài nấm.

Các enzym phân huỷ hemixenluloza có nguồn gốc từ nấm đã được nghiên cứu khá chi tiết, như enzym từ các giống *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Fusarium*...

Hemixenlulaza từ nấm được nghiên cứu kỹ nhất là các enzym của *A. niger*. Cấu trúc không gian ba chiều của một số xylanaza có khối lượng phân tử thấp cũng đã được Campbell, Törönen và đồng tác giả công bố. Xylanaza từ *Trichoderma* dạng elip có kích thước 3.2×4.2 nm.

Đối với nấm men, chỉ có một số ít loài có khả năng sản sinh enzym phân huỷ xylan.

Các hemixenlulaza nguồn gốc vi khuẩn ít được nghiên cứu hơn vì đã có các vi sinh vật chứa nhân chuẩn, như nấm sợi là đối tượng chính cung cấp các loại enzym này.

Phân lớn các nghiên cứu về vi khuẩn giới hạn đối với các giống *Bacillus*, *Streptomyces*, *Cellulomonas*, *Thermomonospora* và *Chainia*.

Trong số xạ khuẩn (actinomycetes), các hệ enzym phân huỷ xylan của một số *Streptomyces* đã được nghiên cứu tỷ mỉ, trong khi đó, có rất ít thông tin về cấu tạo và chức năng hoạt động của enzym phân huỷ hemixenluloza sản sinh từ các xạ khuẩn khác.

Vi khuẩn khí cũng được coi là đối tượng sản sinh enzym phân huỷ hemixenluloza. Các vi khuẩn chủ yếu thuộc giống *Clostridium*, *Thermoanaerobacter*, *Acetovibrio* và *Bacteroides*.

Khan và đồng tác giả nghiên cứu sự sản sinh endoxylanaza.

xylosidaza và esteraza từ *C. Thermocellum*, *A. cellulolyticus*, *A. cellulosolvens* và *B. cellulosolvens*. Shao và các đồng sự đã tinh chế và nhận dạng hai axetylxylan esteraza, hai β -xylosidaza, một α -glucuronidaza và một endoxylanaza gắn kết với tế bào của một loài thuộc *Thermoanaerobacterium*. Sáu gen β -xylosidaza đặc trưng của *C. stercorarium* đã được tách dòng. Một trong số đó (Xyl A) ghi mã protein tương ứng chức với hoạt tính β -D-xylosidaza và α -L-arabinofuranosidaza. Song sản phẩm gen có lẽ không có hai vùng xúc tác, vì cả hai hoạt tính đều thể hiện trong một vùng xúc tác.

12.4.2. Các enzym phân huỷ hemixenluloza

Các đơn vị măt xích (đơn vị monome) xyloza và mannoza là thành phần chủ yếu tạo nên hemixenluloza. Do cấu tạo của hemixenluloza rất phức tạp nên cần có nhiều loại enzym khác nhau để phân huỷ polysaccarit hỗn tạp này.

Hai loại enzym chủ yếu tham gia vào quá trình phân huỷ hemixenluloza là endo-1,4- β -D-xylanaza và endo-1,4- β -D-mananaza.

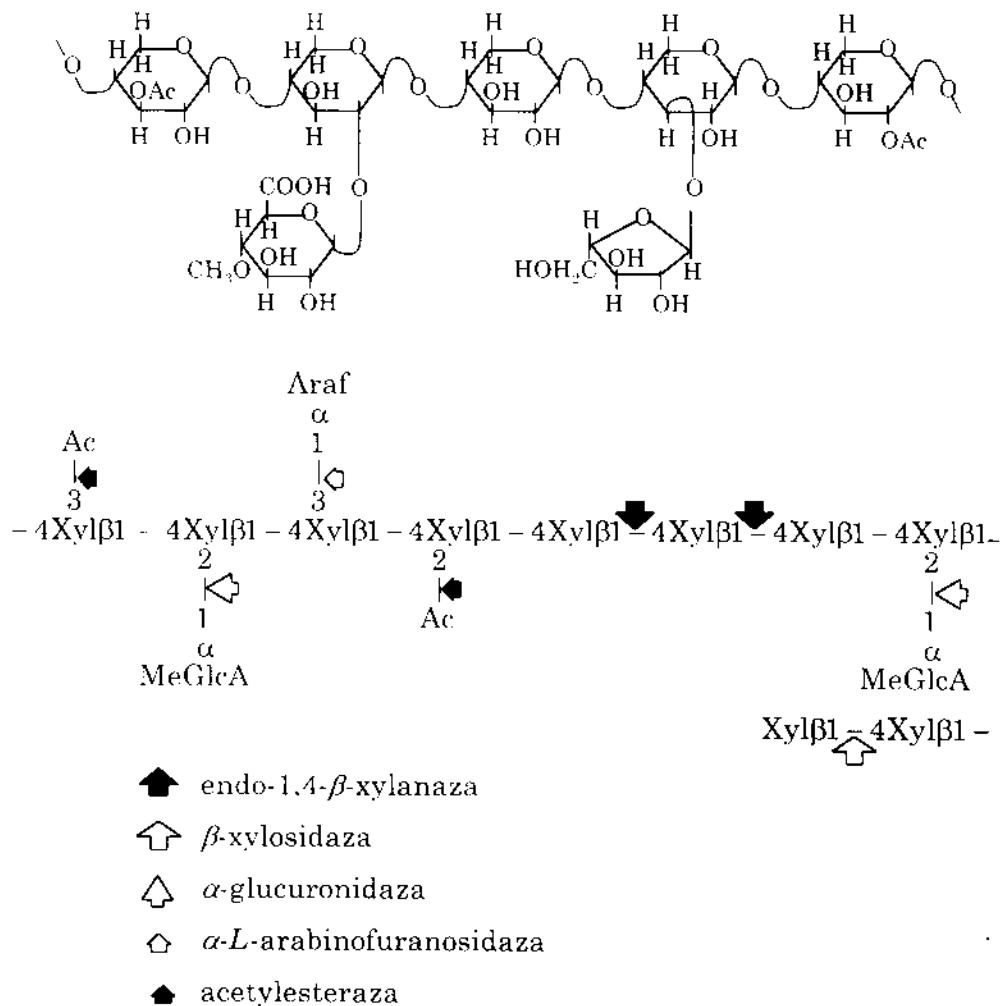
Các oligosaccarit hòa tan được trong nước bị thuỷ phân tiếp dưới tác dụng của 1,4- β -D- xylosidaza.

Các enzym thuộc nhóm α -L-arabinosidaza, α -D-glucuronidaza, α -D-galactosidaza, axetylxylan esteraza và axetylgalactoglucomannan esteraza cũng có vai trò quan trọng trong quá trình phân huỷ hoàn toàn loại polymé hỗn hợp này.

12.4.2.1. Các enzym phân huỷ xylan

Để phân huỷ hoàn toàn polymé xylan phân nhánh cần có một số loại enzym khác nhau, như: endoxylanaza, β -xylosidaza, α -glucuronidaza, α -arabinosidaza và axetylxylan esteraza (sơ đồ 12.4).

Endoxylanaza đã được nhiều tác giả nghiên cứu. Enzym này tấn công mạch chính của xylan, tạo ra xyloza và các oligome chứa nhóm thế hoặc không chứa nhóm thế.



Sơ đồ 12.4. Hướng tấn công của các enzym lên xylan.

β -Xylosidaza có tác dụng chuyển hoá các oligome thành xyloza. Enzym này cũng phối hợp hoạt động với endoxylanaza, α -glucuronidaza, α -arabinosidaza và axetylxylan esteraza để thuỷ phân hoàn toàn xylan thành monosaccharit.

Endoxylanaza ($1,4\text{-}\beta$ -D-xylan xyloanhdrolyzaza) xúc tác cho quá trình thuỷ phân liên kết 1,4- β -D-xylopyranozyl của xylan như

L-arabino-*D*-xylan, *L*-arabino-*D*-glucurono-*D*-xylan và *D*-glucurono-*D*-xylan.

Bên cạnh endoenzym cũng tồn tại exoenzym, như 1,4- β -*D*-xylan xylohydrolaza. Tuy nhiên loại exoenzym phân huỷ hemixenluloza ít được nghiên cứu hơn so với endoenzym.

Theo một số tác giả, liên kết glycozit trong xylan của thực vật không hoàn toàn tương đương nhau về khả năng tiếp cận với enzym phân huỷ xylan. Khả năng tiếp cận của một số liên kết cũng thay đổi trong quá trình thuỷ phân, do tách nhóm thế và đứt dần mạch chính.

Ishihara đã nghiên cứu hai loại endoxylanaza, một loại có tác dụng làm đứt mạch nhánh (hoặc giải phóng arabinoza) và loại khác không xúc tác cho phản ứng phân huỷ mạch nhánh (hoặc làm đứt mạch xylotrioza). Cả hai loại xylanaza có khả năng tấn công glucuronoxylan và 1,4- β -*D*-xylan không có nhóm thế.

A. niger sản sinh ba enzym endoxylanaza, đó là Xyl I, Xyl II và Xyl III.

Xyl I xúc tác cho quá trình thuỷ phân arabinoxylan ở rơm lúa gạo, tạo thành arabinoxylotrioza và arabinoxylobioza. Các hợp chất này bị phân huỷ dưới tác dụng của Xyl II. Xyl III có cả hoạt tính giải phóng arabinoza và phân tách xylotrioza.

Loại enzym xylanaza không phân huỷ nhánh phản ứng với xylan hỗn tạp một cách bất kỳ. Fredrick đã tách được năm loại xylanaza có đặc trưng khác nhau từ chế phẩm enzym thương mại (Rhozym HP - 150 từ *A. niger*). Các enzym này không có tác dụng phân huỷ nhánh arabinoglucuronoxylan.

Một loại enzym trong số đó (20.8 kDa, pI = 6,7) phân huỷ xylan hỗn tạp và xylooligosaccarit thành sản phẩm chủ yếu là xylobioza và xyloza. Bốn xylanaza khác (12 + 18 kDa) phân huỷ xylan thành xylooligosaccarit (xylan hỗn tạp chứa nhóm thế) nhưng không giải phóng ra xyloza.

Vrsanska và đồng tác giả đã nghiên cứu mức độ gắn kết và quá trình thuỷ phân xylooligosaccarit dưới tác dụng của một loại xylanaza từ *A. niger*. Khu vực có vai trò liên kết cơ chất của enzym bao gồm bảy

phân tử liên kết D-xylozyl. Mức độ phân huỷ liên kết oligosaccharit dưới tác dụng của enzym này phụ thuộc vào nồng độ cơ chất. Khi nồng độ cơ chất thấp, quá trình thuỷ phân xylooligosaccharit xảy ra theo cơ chế đơn phân dẫn tới xyloza từ xylotrioza và xylobioza từ xylopentoza. Khi nồng độ cơ chất cao, xuất hiện sự sai khác so với cơ chế đơn phân, dẫn tới thay đổi sản phẩm của quá trình thuỷ phân. Chẳng hạn, enzym này thuỷ phân xylotrioza tạo thành xylobioza. Trong khi đó, xylotetroza và xylopentoza có xu hướng tham gia phản ứng chuyển hoá glycozyl, dẫn tới các oligosaccharit có độ trùng hợp cao hơn. Đến lượt mình, chúng lại tiếp tục phân huỷ thành xylotrioza và xylobioza.

Cả xylobioza và xyloza có thể được sử dụng làm chất nhận glycozyl trong phản ứng chuyển glycozyl.

Sporotrichum dimorphosporum phân huỷ arabinoglucuronoxylan chủ yếu thành xyloza, xylobioza, arabinoxylobioza, arabinoxylotrioza, glucarabinoxylotrioza và glucarabinoxylotetroza.

Nấm *Trametes hirsutus* sản sinh xylanaza (23 kDa) có tác dụng phân huỷ 4-O-metylglucuronoxylan trong gỗ liệu thành xylotetroza, xylopentoza và dẫn xuất 4-O-metyl.

Các loài thuộc *Trichoderma* từ lâu đã biết là có khả năng tạo ra xylanaza. Các enzym này được sản sinh cùng với xenlulaza khi vi sinh vật sinh trưởng trên nguyên liệu thực vật.

Các xylanaza từ *Trichoderma* hoạt động trên xylan có nguồn gốc khác nhau, thông thường tạo ra xylooligome độ trùng hợp cao, xylobioza và xyloza. Xyloza không phải là sản phẩm chính. Thông thường chúng được tạo ra sau khi đã tích luỹ nhiều xylooligome.

Xylooligome đã deaxetyl hoá một phần dễ bị thuỷ phân hơn dưới tác dụng của xúc tác enzym so với xylooligome chứa nhiều nhóm axetyl.

Đa số endoxylanaza từ *Trichoderma* có hoạt tính yếu đối với phản ứng tách nhóm thế arabinozyl khỏi arabinoxylan. Song, các xylanaza từ *T. koningii* có thể giải phóng nhanh arabinozyl từ arabinoxylan.

Các xylanaza không đặc hiệu từ một số loài *Trichoderma* không những có khả năng thuỷ phân xylan mà còn phân huỷ xenluloza, cacboxymethylxenluloza, *p*-nitrophenyl- β -glucosid, xylooligome.

Wong đã tìm thấy xylanaza dạng tổ hợp có nguồn gốc vi khuẩn (các endoxylanaza khác biệt về điện tử). Vì sinh vật này sản sinh ra hệ enzym, trong đó mỗi enzym có chức năng riêng. Có lẽ đây là chiến lược mà vi sinh vật theo đuổi để đạt hiệu quả thuỷ phân cao. Chủ đề này rất phức tạp, các nhà khoa học cần tiến hành nghiên cứu toàn diện và sâu sắc hơn để hiểu rõ bản chất và cơ chế hoạt động của hệ enzym tổ hợp, như cơ chế diêu tiết, đặc trưng cơ chất chéo, sự biến đổi sau dịch mà.

Ở nấm, một số enzym tổ hợp có thể là alloenzym, sản phẩm từ các alein khác nhau của cùng một gen. Ngược lại, mỗi xylanaza tổ hợp có thể là một sản phẩm gen tách biệt, do vi sinh vật tạo ra để tăng cường khả năng phân huỷ xylan.

Sự phối hợp hoạt động giữa các endoxylanaza từ *N. crassa*, *S. exfoliatus*, *T. byssochlamydoides* và *T. harzianum* cũng được nhiều tác giả xác nhận.

Nhờ hoạt động phối hợp, khả năng thuỷ phân xylan có thể tăng lên. Chẳng hạn, dựa vào sự phối hợp tương tác của cả ba endoxylanaza từ *T. harzianum*, enzym đã đạt tới mức thuỷ phân cực đại đối với xylan của gỗ dương. Mức độ phối hợp cũng tăng lên theo độ phức tạp của cơ chất, từ polyme deaxetyl hoá đến polyme axetyl hoá, đặc biệt là holoxenluloza.

Theo Kasukabe, quá trình thuỷ phân arabinoxylan của cùi ngô đã giải phóng ra arabinoxylotriosa chứa gốc *L*-arabinoza gắn với đơn vị *D*-xyloza cuối mạch.

Các nấm men thuộc giống *Aureobasidium*, *Cryptococcus* và *Trichosporon* có thể tạo ra xylanaza. *T. cutaneum* sản sinh một loại xylanaza ($M = 45$ kDa). Enzym này có thể phân huỷ xylan, nhưng không thuỷ phân được xylobioza hoặc xenluloza.

Arabinoxylan trong vỏ yến mạch bị phân huỷ dưới tác động của xylanaza từ *T. cutaneum*, tạo thành xyloza, xylobioza và xylotriosa.

Endoxylanaza từ *C. albidus* có ái lực thấp đối với *p*-nitrophenyl- β -D-xylozit. Xylobioza bị enzym này tấn công với tốc độ chậm. Mức độ phân huỷ chỉ ghi nhận được khi dùng phương pháp đánh dấu phóng xạ.

Một trong những giống vi khuẩn được nghiên cứu nhiều nhất là *Bacillus*, đặc trưng kiêm tính. Vi khuẩn này sản sinh ra một loại xylanaza phân huỷ arabinoxylan của rơm lúa gạo. Sản phẩm chủ yếu là xylobioza, xylotrioza và một tỷ lệ nhỏ xylooligosaccharit có độ trùng hợp cao hơn.

Xylanaza axit tính hình thành từ một loài *Bacillus*. Enzym này phân huỷ xylan của rơm lúa gạo và xylan của gỗ cây thông rụng lá (*Larix*) theo phương thức của endoenzym, giải phóng ra xylobioza, xylotrioza và xyloza.

Endoxylanaza của *Streptomyces* thích tấn công vào các mạch xylan, trong đó mức độ phân nhánh arabinoza thấp. Các xylanaza này chủ yếu tạo ra xylotrioza trong giai đoạn đầu của quá trình thuỷ phân. Theo mức độ tiến triển của phản ứng thuỷ phân, xylooligosaccharit có độ trùng hợp DP = 3 ÷ 5 sẽ phân huỷ tiếp thành xylobioza và xyloza.

Kasukabe và đồng tác giả đã nghiên cứu quá trình thuỷ phân arabinoxylan của vỏ ngô và cùi ngô cũng như một số loại xylan khác dưới tác dụng của endoxylanaza tinh chế có nguồn gốc từ một loài *Streptomyces*. Sản phẩm chủ yếu của quá trình này là xylotrioza, D-xyloza và L-arabinoza.

Gilbert, Kellett và đồng tác giả nhận thấy có các vùng tồn tại trong xylanaza từ *P. fluorescens var. cellulosa*. Các đoạn mạch aminoxit đã được xác định bằng cách tách dòng và thể hiện gen ghi mã các endoxylanaza (Xyl A và Xyl B), arabinofuranosidaza (Xyl C) và axetyl esteraza (Xyl D).

Đoạn mạch cuối chứa N của Xyl A rất giống với đoạn mạch tận cùng chứa C của endoglucanaza A và tương tự đoạn mạch tận cùng chứa N của endoglucanaza B từ *P. fluorescens var cellulosa*. Trong các vùng của cả ba enzym tồn tại một đoạn mạch giống nhau gồm khoảng

100 aminoaxit, tiếp theo là hai vùng giàu serin nằm cạnh một vùng nhỏ hơn.

Xyl A gắn kết mạnh với xénluloza tinh thể, nhưng không gắn kết với xylan không hòa tan. Tuy vậy, nó cũng có thể thuỷ phân xylan hòa tan khi gắn kết với xénluloza.

Các xylanaza không đặc hiệu của *Myrothecium verrucaria* và *Penicillium capsulatum* cũng gắn kết với xénluloza và hoạt động khi còn ở trạng thái gắn kết. Song chúng dễ dàng bị rửa trôi bởi chất đậm và cũng chưa xác định rõ chúng gắn kết không đặc hiệu hay là qua các vùng liên kết xénluloza.

Christakopoulos và đồng tác giả, 1996, đã xác định một loại endoxylanaza ngoại bào từ *F. oxysporum* chứa CBD, một peptit (khoảng 2 kDa) bao gồm 18 aminoaxit. Các đoạn mạch aminoaxit không giống với các CBD đã biết. Do đó, có thể đây là loại CBD mới của nấm.

β -D-Xylosidaza ($1,4\cdot\beta$ -D-xylan xylohydrolaza) có thể thuỷ phân xylooligosaccharit thành xyloza. Do đó, loại enzym này rất cần thiết trong quá trình phân huỷ xylan. Enzym này được sản sinh với lượng lớn nhờ *A. niger*. Các enzym xylosidaza cũng hình thành từ *T. reesei*, *Sclerotium rolfsii*, *Chaetomium trilaterale* và *B. pumilus*.

Một số tác giả đã tách được hai gen β -xylosidaza từ *B. pumilus* và so sánh các sản phẩm của chúng. β -Xylosidaza tinh khiết I và II đều là lưỡng phân, bao gồm các phần cấu tạo 65 ÷ 70 kDa. Xylosidaza I chuyển oligosaccharit thành xyloza, trong khi đó, xylosidaza II chỉ có hoạt tính yếu đối với xylobioza.

Xylosidaza nguồn gốc từ nấm có một số tính chất khác với enzym từ vi khuẩn *B. pumilus*. Khối lượng phân tử các protein của enzym từ nấm nói chung cao hơn. Các enzym này thể hiện hoạt tính của transferaza. Hoạt tính transferaza cao nhận thấy ở các β -xylosidaza từ *A. niger* và *Penicillium wortmanni*. Đa số các enzym thể hiện hoạt tính mạnh nhất đối với xylobioza nhưng không hoạt động đối với xylan.

Hoạt tính đối với xylooligosaccharit giảm nhanh khi tăng độ dài mạch. Ví dụ, xylosidaza của *T. viride* thuỷ phân các xylooligosaccharit

với tốc độ giảm dần khi độ trùng hợp tăng dần từ hai đến năm.

Một số tác giả đã nghiên cứu sự sản sinh α -D-glucuronidaza từ *Agaricus bisporus*, *Pleurotus ostreatus* và *T. reesei*. Puls và đồng tác giả đã chỉ ra vài trò của enzym α -D-glucuronidaza đối với quá trình thuỷ phân các xylooligome chứa gốc axit. Enzym này hoạt động phối hợp với endoxylanaza và giải phóng axit 4-O-methylglucuronic từ xylooligome chứa nhóm thế axit 4-O-methylglucuronic.

Trong số các vi sinh vật đã thử nghiệm, chỉ có *T. reesei* sản sinh tất cả các enzym có hoạt tính phân huỷ nhóm thế.

F. oxysporum và *S. olivochromogenes* tạo ra axetylxyilan esteraza. Trong khi đó, chất lọc từ môi trường nuôi cấy *A. awamoni* và *B. subtilis* lại thể hiện hoạt tính rất yếu đối với phản ứng phân huỷ các nhóm thế khác.

Khối lượng phân tử của α -D-glucuronidaza từ *T. reesei* và *A. bisporus* tương ứng là 70 và 45 kDa.

α -L-Arabinofuranosidaza có khả năng xúc tác thuỷ phân nhóm α -L-arabinofuranoyl không khử của α -L-furanozit, arabinan, arabinoxylan và arabinogalactan. Một số α -arabinosidaza đã được làm sạch và sơ bộ nghiên cứu tính chất. Tuy vậy, có ít công trình thông báo về vai trò của các enzym này trong quá trình thuỷ phân xylan.

Kaji, Greve, Karimi đã nghiên cứu enzym này từ *A. niger*, *Corticium rolfsii*, *Streptomyces purpurascens*, *B. subtilis*, *Thermoascus aurantiacus* và *Ruminococcus albus*. Tất cả các α -arabinosidaza có thể thuỷ phân arabinan của cù cải thành arabinoza. Arabinoza cũng thu được dưới tác dụng của xylanaza tinh chế, có nguồn gốc từ *A. niger* và *T. koningii*. Song các enzym này không thể hiện hoạt tính đối với *p*-nitrophenyl- α -L-arabinofuranozit, arabinotriosa hoặc arabinotetraosa.

Một số α -arabinosidaza cũng tạo ra arabinoza từ arabinoxylan. Mặc dù xylooligosaccharit chứa nhóm thế arabinoza tạo ra dưới tác dụng của endoxylanaza là các cơ chất ưa thích đối với α -arabinosidaza của *T. reesei*. Enzym này ở dạng tinh khiết cũng giải phóng arabinoza từ phân tử arabinoxylan mạch dài.

Các chế phẩm enzym axetyl esteraza có khả năng thuỷ phân cacbohydrat chứa nhóm axetyl, như axetylmannoza, axetylglucoza, axetylmaltoza và axtylxenlobioza.

Williams và Withers đã tách được hàng trăm mẫu enzym vi khuẩn trong dạ cỏ của bò và nghiên cứu hoạt tính axetyl esteraza của một số mẫu.

Bicly và đồng tác giả là người đầu tiên xác nhận sự tồn tại của axetylxylan esteraza trong môi trường nuôi cấy nấm. Các esteraza của *T. reesei*, *A. niger*, *S. commune* và *A. pullulans* có khả năng deaxetyl hoá hiệu quả xylan đã được xử lý bằng hơi nước.

Axetyl - eteraza sơ chế và endoxylanaza từ *T. reesei* và *S. commune* chúng tỏ có sự phối hợp hoạt động trong quá trình thuỷ phân xylan chứa nhóm thế axetyl, tạo ra xylooligome, xyloza và axit axetic.

Axetyl esteraza từ *T. reesei* có khối lượng phân tử 45 kDa. Hoạt tính của axetyl esteraza này có thể phân chia theo phương pháp sắc ký thành hai isoenzym (enzym đồng tính), với $pI = 6.8$ và $pI = 6.0$.

Enzym này cũng thể hiện hoạt tính đối với naphtyl axetat, triacetin và glucoza - xyloza axetat.

Feruloyl và *p*-coumaroyl esteraza cũng phát hiện được trong dịch női nuôi cấy nấm và vi khuẩn, như *S. commune*, *A. niger*, *A. phoenicus*, *A. awamori* và *F. succinogens*. Các enzym này có tác dụng xúc tác chọn lọc đối với quá trình thuỷ phân liên kết este giữa gốc *L*-arabinozyl và axit ferulic (4-hydroxy-3-methoxyxinnamic) hoặc axit *p*-coumaric (4-hydroxyxinnamic).

McCrae và đồng tác giả đã tách và nhận dạng các enzym loại này từ *A. awamori*. Xylan của rơm lúa mì bị phân huỷ tại liên kết este dưới tác dụng của esteraza mà không cần phải xử lý trước để phân rã cấu trúc của polysaccharit.

12.4.2.2. Các enzym phân huỷ mannan

$1.4\text{-}\beta\text{-}D\text{-}$ Mannanaza ($1.4\text{-}D\text{-}$ mangan mannanohydrolaza) có khả

năng thủy phân liên kết 1,4 β -D-mannopyranosyl của D-mannan và D-galacto-D-mannan.

Chế phẩm enzym có độ tinh khiết cao từ *B. subtilis* và *A. niger* cũng có khả năng thủy phân D-glucosa-D-mannan của rễ cây một số loài, tạo thành D-glucosa, D-mannoza, và hàng loạt oligome của mannoza, glucomannoza.

Cả dạng endo và exo của D-mannanaza được tạo ra nhờ các vi sinh vật, kể cả các vi khuẩn và nấm ở ruột và dạ dày.

Endomannananaza của vi khuẩn thường được tiết ra ngoài tế bào. Song ở một số loài vi khuẩn, như *Sporocytophaga myxococcoides*, *Aerobacter mannanolyticus* và *Xanthomonas campastris*, cũng tồn tại endomannananaza nội bào hoặc gắn kết với màng tế bào.

Endomannananaza làm xúc tác cho quá trình thủy phân β -D-mannan thành D-mannoza và hàng loạt mannooligosaccharit có DP = 2 ÷ 6.

Khi tấn công vào glucomannan của gỗ cây thông rụng lá (*Larix*), với tỷ lệ mannoza: glucosa là 3 : 1, enzym này tạo ra D-glucosa và D-mannoza.

Galactoglucomannan của cây vân sam (*Picea*) cũng bị phân huỷ dưới tác dụng của endomannananaza từ *A. niger*, tạo thành glucosa, mannoza, mannobioza và mannooligome khác...

Một số mannooligosaccharit chứa glucosa và galactosa cũng xuất hiện trong dịch thủy phân bằng enzym khi xử lý nguyên liệu cần dộ Canada.

Araujo và Ward đã tách và nghiên cứu bốn β -D-mannanaza và một β -mannosidaza từ *Thielavia terrestris*. Các enzym này là glycoprotein với hàm lượng carbohydrate dao động trong khoảng 6 ÷ 37%. Các cấu trúc enzym này hoạt động phối hợp trong quá trình phân huỷ mannan của hạt cà phê.

Có lẽ do yêu cầu gắn kết ở gần hoặc ngay tại tâm hoạt động, đa số endomannananaza của nấm cần có bốn hoặc nhiều gốc mannosyl thì quá trình thủy phân mới có hiệu quả.

Theo Park, một số mannanaza cũng có khả năng thuỷ phân mannotrioza, nhưng phản ứng diễn ra với tốc độ chậm.

Tổ hợp mannanaza cũng được phát hiện ở một số loài nấm, bao gồm *Tyromyces palustris*, *Polyporus versicolor* và *T. terrestris*.

1,4- β -Mannosidaza (β -D-1,4-mannozyt mannohydrolaza) làm xúc tác cho quá trình thuỷ phân, tách nhóm β -D-mannozyl liên kết 1 – 4 khỏi phần không khú của cơ chất. Enzym này cũng phân huỷ mannooligosaccarit và glycopeptit chứa mannoza. Sự vắng mặt các enzym này sẽ dẫn tới tích luỹ oligosaccarit trong quá trình thuỷ phân mannan.

Theo Wan, mannosidaza tinh chế từ *Polyporus sulphurius* có khả năng giải phóng β -D-mannopyranoyl từ nhiều loại cơ chất tự nhiên.

Công trình nghiên cứu của Elbein đã chỉ ra rằng một β -mannosidaza từ *A. niger* thể hiện hoạt tính cao đối với *p*-nitrophenyl- β -D-mannozyt tương ứng cũng như các *p*-nitrophenyl glycozit khác đã được thử nghiệm.

Hoạt tính của enzym này đối với 1,4- β -mannotrioza cao hơn hoạt tính đối với mannobioza. Song, tốc độ thuỷ phân 1,4- β -D-manno-oligosaccarit dưới tác dụng của β -mannosidaza từ một loại nấm ăn được, *Tremella fuciformis*, lại giảm mạnh khi tăng độ trùng hợp của oligome này. Chẳng hạn, β -mannotrioza bị thuỷ phân với tốc độ bằng 30% so với mannobioza; β -mannotetroza phân huỷ với tốc độ bằng 13% so với mannobioza.

α -Galactosidaza (α -galactozit galactohydrolaza) tồn tại rộng khắp trong vi sinh vật, thực vật và động vật. Enzym này làm xúc tác cho quá trình thuỷ phân melibioza, methyl-, etyl-, phenyl- và *o*-nitrophenyl- α -D-galactozit. Khi thêm một cấu tử nào đó trong số các hợp chất đã kể trên vào môi trường nuôi cấy *A. aerogenes*, tốc độ sản sinh α -galactosidaza sẽ tăng gấp hàng trăm lần. Enzym này có thể tách các nhánh α -D-galactozyt ở O-axetylgalactoglucomannan của gỗ lá kim. Enzym tinh chế từ *A. niger* rất đặc hiệu đối với cấu hình anomeric của liên kết glycozit (xem chương 2, T1).

Suzuki đã làm sạch và kết tinh α -galactosidaza từ nấm *Mortierella vinacea*. Enzym này thuỷ phân α -D-galactopyranozit thông thường, nhưng không giải phóng ra D-galactoza từ galactoglucomannan của gôm nhựa cây.

Tương tự như vậy, hai α -galactosidaza từ *Aspergillus tamarii* làm xúc tác cho quá trình thuỷ phân o-nitrophenyl- α -D-galactozit, melibioza, rafinoza và stachyoza, nhưng không phân huỷ galactoglucomannan.

Song, một loại α -galactosidaza của *T. reesei* có thể giải phóng galactoza từ polyme galactomannan.

12.4.3. Phương pháp thử nghiệm đối với enzym phân huỷ hemixenluloza

Hoạt tính endoxylanaza thường được xác định bằng cách đo mức tăng đường khử giải phóng ra từ cơ chất xylan (bảng 12.10).

Song cũng có một số yếu tố gây nên sự sai lệch khi xác định hoạt tính xylanaza và xylosidaza, như mức độ pha loãng trước khi phân tích, loại cơ chất... Đơn vị hoạt tính của enzym thu được cũng khác nhau khi có mặt oligosaccharit của xyloza trong cơ chất. Số đo hoạt tính xylanaza phụ thuộc khá rõ vào phương thức hoạt động của các xylanaza từ các nguồn enzym khác nhau.

Cơ chất p-nitrophenyl- β -D-xylopyranozit và methyl- β -D-xylanopyranozit thường được sử dụng để xác định hoạt tính của β -xylosidaza. Sau đó, ta xác định lượng p-nitrophenol và xyloza giải phóng ra nhờ hoạt động của enzym trên các cơ chất này.

Hoạt tính α -glucuronidaza thường được xác định dựa trên cơ sở axit 2-O-(4-O-metyl- α -D-glucopyranoyluronic)-xylobioza làm cơ chất tiêu chuẩn.

p-Nitrophenyl- α -L-arabinofuranozit và phenyl- α -L-arabinozit cũng được dùng làm cơ chất để xác định hoạt tính của α -arabinosidaza.

Song rất khó đánh giá mức độ đặc trưng của phương pháp này, vì một số tác giả khác nhận thấy β -xylosidaza từ *A. niger* và *Penicillium*

wortmanni cũng thể hiện hoạt tính đới với *p*-nitrophenyl- α -L-arabinofuranozit.

Bảng 12.10. Thử nghiệm enzym phân huỷ hemixenluloza

Enzym	Cơ chất	Phương pháp xác định
D-Xylanaza	Xylan	Đường khử Độ nhớt
β -Xylosidaza	<i>p</i> -Nitrophenyl- β -D xylopyranozit Methyl- β -D-xylanopyranozit Xylobioza	<i>p</i> -Nitrophenol Xyloza
α -Arabinosidaza	<i>p</i> -Nitrophenyl- α -L-arabinofuranozit Phenyl- α -L-arabinofuranozit	<i>p</i> -Nitrophenol Đường khử
α -Glucuronidaza	2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyl)-xylobioza	Axit uronic
Esteraza	<i>p</i> -Nitrophenyl axetat Hemixeluloza gỗ bulô α -Naphthyl axetat Methyl este của axit ferulic và <i>p</i> -Coumaric	<i>p</i> -Nitrophenol Axit axetic α -Naphthol Axit ferulic Axit <i>p</i> -coumaric
D-Mannanaza	Galactomannan của đậu	Đường khử
β -Mannosidaza	<i>p</i> -Nitrophenyl- β -D-mannopyranozit 1,4 β -D-mannoooligosaccharit	<i>p</i> -Nitrophenol Mannoza
α -Galactosidaza	<i>p</i> -Nitrophenyl- α -D-galactopyranozit Melibioza Rafinoza	<i>p</i> -Nitrophenol Đường khử

Để đánh giá hoạt tính của axetyl esteraza, ta có thể dựa vào tốc độ giải phóng *p*-nitrophenol từ *p*-nitrophenyl axetat. Biely và đồng tác giả đã sử dụng dung dịch chứa phần không phân ly của hemixenluloza gỗ bulô để xác định hoạt tính của axetylxylan esteraza. Một đơn vị enzym

được định nghĩa là số lượng enzym giải phóng ra một μmol axit axetic từ 10 mg cơ chất hòa tan ở điều kiện chuẩn, trong thời gian một phút.

McCrae và đồng tác giả, 1994, đã mô tả phương pháp xác định hoạt tính của feruloyl và *p*-coumaroyl esteraza, trong đó methyl este của axit ferulic cũng như axit *p*-coumaric được sử dụng làm cơ chất. Số lượng axit ferulic và *p*-coumaric giải phóng ra được xác định để làm cơ sở tính toán.

Xác định tốc độ đứt liên kết glycozit thông qua xác định tốc độ giải phóng *p*-nitrophenol là phương pháp thường dùng nhất để xác định hoạt tính của β -mannosidaza.

Hoạt tính β -mannosidaza cũng có thể xác định dựa vào tốc độ giải phóng đương lượng đường khử *D*-mannosa từ cơ chất 1,4- β -*D*-mannooligosaccharit.

Để xác định hoạt tính của α -galactosidaza, các cơ chất thường dùng nhất là melibioza, rafinoza, *p*-nitrophenyl- α -*D*-galactopyranozit.

Trên đây là các phương pháp khác nhau được các nhà khoa học sử dụng để xác định hoạt tính enzym.

Điều cần thiết là phải áp dụng phương pháp thống nhất để chuẩn bị cơ chất xylan và chuẩn hóa mức độ pha loãng enzym, giảm thiểu sai lệch.

Các phương pháp khác như đo độ nhớt, độ vẫn cũng được áp dụng để xác định hoạt tính xylanaza.

12.4.4. Công nghệ sinh học dựa trên các enzym phân huỷ hemixenluloza

Hemixenluloaza đã và đang được sử dụng trong nhiều lĩnh vực.

Chi tiêu quan trọng đối với công nghiệp là chế phẩm enzym phải rẻ tiền, hoạt tính cao, có thể sản xuất với lượng lớn.

Lựa chọn đúng tỷ lệ các enzym, tỷ lệ giữa enzym và cơ chất, phối hợp đúng đắn các enzym phân huỷ xylan và mannan là cơ sở để đạt hiệu suất sử dụng enzym cao, giảm giá thành và giảm tiêu hao năng lượng.

Các ứng dụng chủ yếu enzym phân huỷ hemixenluloza ở quy mô công nghiệp được đưa ra ở bảng 12.11.

Bảng 12.11. Ứng dụng các enzym phân huỷ hemixenluloza

Lĩnh vực ứng dụng	Mục đích sử dụng enzym
Chuyển hoá sinh học	Phân giải polysaccharit dưới tác dụng của enzym thành monosaccharit rồi chuyển hoá hoặc lên men tiếp thành etanol, xylitol, các hoá chất khác và protein...
Bột và giấy	Xử lý hỗ trợ tẩy trắng, xử lý vỏ cây, nghiên bột, sản xuất xenluloza cho chế biến hoá học...
Thực phẩm và thức ăn gia súc	Tách dầu cà phê và dầu thực vật, tăng hiệu quả thu hồi tinh bột, xử lý bột ngũ cốc, sản xuất chất làm đặc thực phẩm, hoàn thiện sản phẩm bánh, làm trong nước ép quả và rượu vang, sản xuất xylooligosaccharit từ xylan... Tăng cường độ dinh dưỡng trong thức ăn cỏ lá cho vật nuôi ...
Sợi dệt	Ngâm giâm xơ lanh ...

Công nghệ sinh học từ lâu đã được áp dụng vào quá trình chuyển hóa các polysaccharit trong nguyên liệu thực vật thành các sản phẩm lên men. Sử dụng tối đa và hiệu quả nhất các polysaccharit của thực vật là điều có ý nghĩa quan trọng trong thực tế. Có được hệ thống enzym hoàn chỉnh để phân giải xenluloza và hemixenluloza là điều mong muốn của các nhà công nghệ.

Để thu saccarit hiệu suất cao, nguyên liệu thực vật cần được xử lý trước khi phân giải bằng enzym.

Nở hơi là phương pháp xử lý được coi là có hiệu quả và giảm tiêu hao năng lượng so với các phương pháp khác.

Saccarit thu được trong quá trình đường hóa có thể biến đổi tiếp thành xylitol, axit hữu cơ, etanol và các dung môi... qua giai đoạn lên men.

Pentoza cũng có thể được sử dụng làm cơ chất cho vi sinh vật hoạt động (*C. utilis*), tạo ra sinh khối giàu protein. Nhiều quá trình chuyển hoá khác cũng đã được nghiên cứu để sử dụng hiệu quả pentoza.

Xylanaza cũng được sử dụng để làm trong nước quả ép và rượu vang, trích ly dầu cà phê và dầu thực vật, nâng cao chất lượng dinh dưỡng của cỏ lá làm thức ăn gia súc, sản xuất chất làm đặc thực phẩm, sản xuất các loại sản phẩm bánh khác nhau...

Trong các mục đích sử dụng trên, xylanaza không nhất thiết phải ở dạng tinh khiết.

Xylooligome tạo ra nhờ thuỷ phân xylan dưới tác dụng của enzym là sản phẩm quý nhờ tính chất lưu biến của chúng.

Xylanaza cũng được đề xuất sử dụng trong gia công ngũ cốc. Thêm xylanaza vào bột mì nhào có thể làm giảm mức độ hấp phụ nước, giảm độ rắn chắc của bột cũng như tạo ra những thay đổi theo chiều hướng mong muốn về kết cấu của bánh mì.

Xylanaza cũng được sử dụng để tăng hiệu suất thu hồi tinh bột từ bột mì.

Ứng dụng công nghiệp chủ yếu của α -galactosidaza là xúc tác cho phản ứng thuỷ phân rafinoza trong quá trình sản xuất đường từ củ cải đường. (Rafinoza là trisaccharit chứa một mắt xích *D*-galactoza, một đơn vị *D*-glucoza và một đơn vị fructoza).

Quá trình thuỷ phân có giới hạn hoặc tách bỏ mạch nhánh dưới tác dụng của endoenzym được sử dụng để biến tính các polyme, chẳng hạn galactoglucomannan, dùng làm chất döng đặc trong công nghệ thực phẩm.

Các enzym phân giải xylan được sử dụng trong công nghiệp bột và giấy để hoàn thiện quá trình sản xuất hiện hành.

12.5. CÔNG NGHỆ SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP XENLULOZA – GIẤY

Do yêu cầu về bảo vệ môi trường, ngành sản xuất hữu cơ – xenluloza – giấy cần phải thay đổi công nghệ nấu, tẩy cũng như xử lý

chất thải để giảm thiểu tác động xấu đến môi trường. Công nghệ sinh học là một trong những hướng khá thi để giải quyết vấn đề này.

Nguyên liệu đầu cho công đoạn nấu là gỗ, tre nứa..., nguyên liệu đưa vào tẩy trắng là xơ sợi xenluloza. Như đã biết, trong tự nhiên, gỗ cũng như các thực vật khác bị phân huỷ dưới tác dụng của nấm và vi khuẩn. Do đó, nếu kiểm soát được quá trình sinh học này, lignin và hemixenluloza sẽ bị phân huỷ, ta thu được sản phẩm xenluloza. Tất nhiên, lignin bị phân huỷ càng nhiều càng tốt, còn đối với hemixenluloza, mức độ phân huỷ bao nhiêu là tuỳ thuộc mục đích sử dụng xenluloza cho sản xuất giấy hay cho chế biến hoá học.

Thành tế bào là tổ hợp của nhiều cấu tử, đó là xenluloza, hemixenluloza và lignin. Tác nhân sinh học có thể tấn công không chọn lọc, hoặc chỉ phân huỷ một cấu tử nào đó. Như vậy, nếu ta lựa chọn đúng tác nhân và điều kiện phản ứng, các vi sinh vật hoặc enzym chủ yếu phân huỷ lignin và hemixenluloza, để lại xenluloza dưới dạng sản phẩm xơ sợi. Đây là mục tiêu cần phấn đấu của các nhà sinh học và hoá học.

Trong hai thập kỷ qua, nhiều thử nghiệm đã được tiến hành. Hiện nay, công nghệ sinh học đã bước đầu tham gia vào dây chuyền sản xuất xenluloza – giấy và xử lý chất thải.

Vấn đề ứng dụng xenlulaza trong công nghệ khử mực đã được trình bày ở mục 12.2.4. Trong phần này, ta sẽ đề cập tới ứng dụng các tác nhân sinh học khác trong công nghiệp xenluloza – giấy.

12.5.1. Chuẩn bị bột xenluloza theo phương pháp sinh học

Công nghiệp bột và giấy đặc biệt phát triển mạnh trong những thập kỷ gần đây. Quá trình chuẩn bị nguyên liệu xơ cho sản xuất giấy đại thể chia thành hai nhóm lớn:

- Chuẩn bị bột bằng phương pháp hoá học;
- Chuẩn bị bột bằng phương pháp cơ học.

Theo các phương pháp khác nhau, bột giấy thu được có đặc trưng khác nhau. Việc lựa chọn quá trình xử lý phụ thuộc vào mục đích sử

dụng bột giấy và cึง cắn cứ vào tính chất của nguyên liệu ban đầu.

Trong nhiều khâu của quá trình sản xuất giấy, yếu tố hoá học và cơ học có thể cùng phối hợp để đạt chất lượng sản phẩm mong muốn.

Sản xuất bột xenluloza theo phương pháp hoá học dựa vào việc sử dụng hoá chất để phân huỷ và hoà tan lignin từ tế bào gỗ cũng như phân huỷ và hoà tan một phần hemixenluloza. Trong trường hợp sản xuất xenluloza cho chế biến hoá học, ta cần loại bỏ hết hemixenluloza, để lại xenluloza dưới dạng sản phẩm xơ.

Quá trình hoá học đòi hỏi phải có công đoạn hoàn nguyên hoá chất và xử lý chất thải với chi phí lớn.

Chuẩn bị nguyên liệu xơ theo phương pháp cơ học chủ yếu dựa trên tác dụng cơ học để phân chia gỗ thành các xơ sợi thích hợp cho sản xuất giấy. Trong thực tế, nhóm giải pháp cơ học thường kết hợp với yếu tố vật lý và thậm chí cả một phần tác động hoá học để tạo thuận lợi, đẩy nhanh quá trình sản xuất. Quá trình cơ học thường đạt hiệu suất xơ sợi cao (95% so với 40 ÷ 50% trong phương pháp hoá học). Song quá trình này tiêu hao nhiều năng lượng, độ bền của sản phẩm thấp, dễ hôi màu (giấy ngả màu vàng theo thời gian).

Tẩy trắng bột giấy bằng clo, hợp chất clo, kết hợp trích ly trong môi trường kiềm là phương pháp được áp dụng từ nhiều thập kỷ nay. Tuy nhiên dòng chất thải từ khâu clo hoá và trích ly kiềm E, thường không thể sử dụng lại. Ngoài ra dòng thải chứa nhiều hợp chất hữu cơ clo hoá, khá độc hại, gây dột biến và ung thư, do đó, cần giám thiểu nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường.

Sản xuất bột theo phương pháp sinh học (biopulping) là xử lý chất liệu thực vật bằng vi sinh vật hoặc enzym do chúng tiết ra nhằm tách bỏ lignin, tạo điều kiện để xử lý tiếp bằng yếu tố cơ học hoặc hoá học.

12.5.1.1. Vai trò của nấm trong delignin hoá để chuẩn bị bột xenluloza

Hiện nay, một trong những loại tác nhân sinh học thường dùng là nấm. Quá trình này đã được nghiên cứu thử nghiệm từ vài thập kỷ nay. Các nghiên cứu chủ yếu xoay quanh vấn đề gia công sơ bộ dăm gỗ

bằng nấm, sau đó sử dụng lực cơ học để chuyển dăm gỗ đã bị phân rã một phần thành dạng xơ sợi.

Phương pháp xử lý sinh học cho phép giám định năng lượng tiêu hao ở khâu tác động cơ học, công đoạn quyết định giá thành của sản phẩm. Xử lý sinh học cũng làm tăng chất lượng sản phẩm giấy và giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Công trình đầu tiên nghiên cứu sử dụng nấm mùn tráng để delignin hoá nguyên liệu gỗ có lẽ thuộc về Lawson và Still, 1957. Sau đó, nhiều công trình khác đã được công bố, kể cả được cấp bằng phát minh về "phương pháp mới sản xuất bột xenluloza" (Eriksson, 1976).

Các công trình nghiên cứu ở phòng thí nghiệm Thuỵ Điển (STFI) sử dụng các thể dột biến của nấm mùn tráng không mang hoạt tính xenlulaza, có tác dụng phân huỷ lignin chọn lọc hơn, nhờ đó, nâng cao tính đặc hiệu của quá trình sản xuất bột theo phương pháp sinh học. Song các thể dột biến này phân huỷ lignin kém hơn so với các giống hoang dã phát triển trên gỗ. Do đó, mục đích tiết kiệm năng lượng trong khâu tiếp theo chưa đạt được như mong muốn.

Một số công trình thử nghiệm về sau đã dẫn tới kết quả hứa hẹn với nguyên liệu bã mía. Bar - Lev và đồng tác giả nhận thấy, xử lý bột cơ nhiệt bằng nấm mùn tráng trước khi nghiên cứu thể giảm tiêu hao năng lượng và tăng độ bền cơ lý của giấy. Akamatsu, 1984, cũng đạt được kết quả tương tự khi xử lý bột cơ nhiệt từ dăm gỗ dương.

Nấm phân huỷ lignin một cách chọn lọc sẽ là đối tượng lựa chọn cho quá trình sản xuất bột theo phương pháp sinh học. Để xác định được loài thích hợp, ta cần có chương trình tuyển chọn để phát hiện loài sinh trưởng nhanh và có khả năng tách lignin một cách chọn lọc.

Để có được loài nấm mong muốn, trước hết ta cần tiến hành thử nghiệm phân huỷ gỗ trong phòng thí nghiệm.

Một số phương pháp đã được đưa ra để lựa chọn loài nấm có khả năng phân huỷ chọn lọc lignin. Một trong những hướng thích hợp nhất là xác định mức phân huỷ. Mẫu gỗ được đặt vào buồng tăng tốc phân huỷ và xác định sản phẩm phân giải lignin và các polysaccharit.

Dựa trên phương pháp tuyển chọn trong phòng thí nghiệm, ta thu được một số loài nấm thích hợp cho quá trình sản xuất bột. Trong số các loài tốt nhất có *P. chrysosporium*, *C. subvermispora*, *Phlebia brevispora*, *Phlebia tremellosa*, *Dichomitus squalens* và *Phellinus pini*.

Các loài hoặc giống khác nhau thường khác nhau về độ chọn lọc đối với lignin. Hai loài nấm được nghiên cứu tỷ mỉ là *P. chrysosporium* và *C. subvermispora*.

Sau đó, các loài nấm đã lựa chọn được đánh giá hiệu quả tạo bột theo phương pháp sinh học.

Theo Leatham, lượng lignin tách ra từ dăm gỗ không có quan hệ thật rõ rệt với mức tiết kiệm năng lượng hoặc cải thiện độ bền của giấy khi tiến hành xử lý sinh học trên thực tế. Điều này chứng tỏ vấn đề thay đổi cấu trúc liên quan tới quá trình cơ học nhiều hơn mức độ tách lignin bằng nấm.

Phương pháp tuyển chọn này mất nhiều thời gian và công sức, do đó, một số nhà khoa học đang tìm kiếm cách tiếp cận khác để giải quyết vấn đề.

12.5.1.2. Vai trò của các enzym trong quá trình sản xuất xenluloza – giấy

a. Khả năng ứng dụng enzym phân huỷ lignin

Trong công nghệ chuẩn bị bột và tẩy trắng xenluloza, loại enzym này có tác dụng delignin hoá, giảm năng lượng tiêu tốn cho sản xuất bột cơ, bột hoá...

LiP, MnP và laccaza đã được nghiên cứu nhiều để áp dụng vào lĩnh vực xenluloza – giấy. Khi dùng hỗn hợp enzym phân huỷ lignin, trị số kappa có thể giảm 20-30%.

LiP từ *P. chrysosporium* được sử dụng để tẩy trắng bột xenluloza (Arebeloa, 1992). MnP và laccaza từ *T. versicolor* được dùng để tẩy trắng bột gỗ. Một số enzym từ nấm mùn trắng khác cũng được sử dụng. Paice và đồng tác giả nhận thấy, MnP làm sạch một phần cũng

có tác dụng demetyl hoá và delignin hoá bột xenluloza đạt chất lượng như sử dụng dạng enzym làm sạch từ *T. versicolor*. MnP tinh chế cũng được sử dụng để tẩy trắng bột sulfat gỗ lá rộng, phối hợp gia công oxy/kiềm (Kaneko, 1995).

CBQ từ *T. versicolor* cũng được dùng trong tẩy trắng. Một số tác giả cho rằng enzym này tham gia vào phản ứng khử các sản phẩm oxy hoá bởi laccaza hoặc peroxidaza, như các dạng quinon, gốc tự do phenoxy và Mn (III).

Qua nghiên cứu, một số tác giả cũng đề xuất phương án sử dụng chất môi giới oxy hoá khử thích hợp để tăng khả năng delignin hoá của laccaza và tẩy trắng bột xenluloza sulfat. Một hệ thống chất môi giới khá hiệu quả đối với enzym laccaza dùng cho tẩy trắng cũng đã được nghiên cứu và ứng dụng (Call, 1994). Paice (1995) cho rằng, để tẩy trắng bột một cách hiệu quả bằng enzym oxy hoá, như laccaza hoặc MnP, cần dùng thêm các tác nhân bổ trợ, như chất môi giới, chất hoạt hoá, hoặc chất kiểm soát quá trình. Laccaza đòi hỏi áp suất O₂ cao và chất mang điện tử có khối lượng phân tử thấp. Các MnP cần lượng nhỏ H₂O₂ cùng với ion Mn (II) và chất tạo phức càng cao như oxalat, malonat.

b. Vai trò của hemixenlulaza trong sản xuất bột và giấy

Xylanaza có thể được sử dụng trong khâu sản xuất bột đặc biệt là tẩy trắng và chuẩn bị bột nghiên cũng như một số khâu khác của quá trình sản xuất.

Các enzym phân giải hemixenluloza được nghiên cứu để xử lý vỏ cây cũng như nghiên bột giấy, nhằm giảm năng lượng cần thiết khi sản xuất bột bằng cơ học.

Trong quá trình nghiên bột có sử dụng tác nhân sinh học, các chế phẩm enzym được bổ sung vào bột đã tẩy trắng để tăng khả năng phân tơ chối hoá, nhằm cải thiện tính chất làm giấy của bột xenluloza. Xử lý bằng xylanaza sẽ tạo ra loại bột xenluloza, trong đó xơ sợi có tính chất tương tự tính chất của loại bột nghiên ở mức vừa phải.

Các chế phẩm enzym khô chứa cả xenlulaza và hemixenlulaza đã

được sử dụng để tăng cường độ phân tử chối hoá và hoàn thiện tính chất thoát nước của sợi tái sử dụng.

Các thử nghiệm tại nhà máy theo phương hướng này đã được thực hiện thành công khi sử dụng enzym thương mại từ *T. reesei* có tên gọi Liftaza A40.

Bột xenluloza cho chế biến hoá học (bột hoà tan) được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất nhiều dẫn xuất xenluloza, như xenluloza axetat, xenluloza nitrat, màng và sợi nhân tạo... Trong nguyên liệu bột này, hemixenluloza được coi là tạp chất cần tách bỏ.

Khi sử dụng xylanaza, ta có thể thu được bột xenluloza không chứa xylan. Công nghệ này lần đầu tiên được Paice và Jurasek đề xuất (1984).

Xử lý bằng xylanaza có thể làm giảm lượng kiềm cần thiết cho khâu trích lý xylan từ bột kraft.

Song hiệu quả của phương pháp dùng xylanaza để sản xuất bột xenluloza cho chế biến hoá học phụ thuộc vào độ chọn lọc của enzym. Đặc biệt, chế phẩm enzym không được có hoạt tính phân giải xenluloza.

Ứng dụng quan trọng nhất của hemixenlulaza là hỗ trợ tẩy trắng xenluloza.

Bột kraft không tẩy có độ trắng thấp do chứa nhóm mang màu trong lignin còn sót lại trong bột. Lượng lignin này sẽ được tách bỏ trong giai đoạn tẩy trắng tiếp theo.

Tẩy trắng là khâu cần thiết để đảm bảo độ trắng yêu cầu của bột nhưng phải bảo tồn tính năng cơ lý của bột.

Các chất tẩy có tác dụng mạnh là clo (C), ozon (Z) và peroxyaxit. Các tác nhân này có thể tác dụng với phân cấu trúc thơm của lignin.

Clodioxit (D) và oxy (O) dễ phản ứng với các cấu trúc của lignin chứa nhóm hydroxyl tự do.

Natri hypoclorit (H) và hydro peroxit (P) phản ứng với một số nhóm chức, trong đó có cả nối đôi.

Như vậy để quá trình delignin đạt hiệu quả cao, cần kết hợp nhiều loại tác nhân tẩy, có khả năng tấn công vào các phần cấu trúc khác nhau của lignin.

Khi bổ sung giai đoạn xử lý bằng enzym, ví dụ xylanaza, vào dây chuyền tẩy trắng truyền thống, ta sẽ thu được sản phẩm bột sau tẩy có độ trắng cao hơn.

Phối hợp khâu xử lý trước bằng xylanaza cũng cho phép giảm lượng hoá chất sử dụng cho khâu tẩy trắng.

Như đã biết, màu nâu của bột sau nấu chủ yếu do lignin còn sót lại trong bột gây nên. Enzym phân huỷ lignin đã được sử dụng để xử lý phần lignin này, nhưng kết quả chưa đạt được như mong đợi. Hiện nay, tác nhân tẩy trắng bằng sinh học đang được sử dụng có hiệu quả là hemixenlulaza.

Ý tưởng sử dụng các enzym hemixenlulaza để tăng cường khả năng tẩy trắng xuất hiện từ những năm 1980. Viikari, lần đầu tiên vào 1986, đã công bố kết quả nghiên cứu sử dụng xylanaza cho quá trình tẩy trắng bột xenluloza sulfat. Từ đó, nhiều công trình nghiên cứu khác cũng được thực hiện, dựa tối ứng dụng ở quy mô công nghiệp như hiện nay.

Khái niệm tẩy trắng với sự trợ giúp của enzym dựa trên thực tế là khi một phần hemixenluloza có trong bột xenluloza sulfat bị thuỷ phân dưới tác dụng của enzym hemixenlulaza, chủ yếu là xylanaza, khả năng tách và hoà tan lignin vào dung dịch tăng lên. Nhờ xử lý bột nâu trước khi tiến hành các công đoạn tẩy trắng khác, ta có thể giảm lượng hợp chất clo dùng cho quá trình tẩy trắng bột sulfat; bằng cách đó, giảm lượng chất thải chứa clo từ khâu tẩy trắng.

Thực nghiệm trên dây chuyền công nghiệp đầu tiên được thực hiện tại Phần Lan vào 1988. Là phương tiện trợ giúp hiệu quả, xylanaza hiện được sử dụng trong công đoạn xử lý trước khi tẩy trắng bằng hợp chất clo hoặc các tác nhân khác.

Xử lý bằng hemixenlulaza đồng thời trích ly bằng hoá chất sẽ làm giảm đáng kể hàm lượng lignin còn sót lại trong bột sau nấu. Song

hemixenlulaza không trực tiếp tác động lên lignin, nên hiệu quả quá trình chưa cao như mong đợi.

Các nhà nghiên cứu đang tìm kiếm và áp dụng vào thực tế phương pháp delignin hoá trực tiếp bằng enzym. Song, so với hemixenlulaza, quá trình sinh học dựa trên xúc tác phân huỷ lignin khó kiểm soát hơn, cần tiếp tục nghiên cứu để hoàn thiện.

Hemixenlulaza là nhóm enzym đầu tiên được sử dụng ở khâu sản xuất của công nghiệp xenluloza – giấy, góp phần phát triển công nghệ sạch.

Xét trên phạm vi toàn thế giới, công đoạn tẩy trắng chủ yếu dựa vào clo và hợp chất của clo. Gần đây, một số phương pháp mới được áp dụng để giảm thiểu hàm lượng lignin đi vào khâu tẩy, như nấu biến tính hoặc delignin hoá bằng oxy. Phương pháp tẩy bằng clo nguyên tố cũng được thay thế bằng clo dioxit, ozon, oxy, peroxit và peroxiaxit.

So với clo nguyên tố hoặc clo dioxit, các chất tẩy trên cơ sở oxy, ozon ít hiệu quả và ít chọn lọc hơn. Để thu được bột chất lượng cao mà không cần dùng tới hợp chất clo, hàm lượng lignin trong bột vào tẩy cần phải nhỏ tới mức có thể. Delignin hoá bằng oxy thường được thực hiện như một giai đoạn công nghệ trước khi tẩy ECF hoặc TCF. Với tiến bộ công nghệ hiện nay, có thể giảm 50% lignin trong bột nâu, khi dùng oxy để phân huỷ lignin mà ít đụng chạm tới cacbohydrat và không ảnh hưởng xấu tới tính năng cơ lý của bột.

Yang - Eriksson, 1993, đã đề xuất quá trình tẩy không sử dụng clo (non - chlorine bleaching process - EnZone Process), gồm một giai đoạn xử lý bằng xylanaza (X) phối hợp với các giai đoạn O, Z và P để tẩy trắng bột kraft từ gỗ bạch đàn (gỗ lá rộng).

Bột được delignin hoá theo dây chuyền OXZP dễ dàng đạt độ trắng $85 \pm 90\%$ (ISO) (so với độ trắng $78.0 \pm 84.7\%$ từ dây chuyền OZP).

So với bột thu được trên dây chuyền ODEDED (độ trắng 90,2%), bột từ gỗ lá rộng theo dây chuyền bổ sung enzym OXZP có mức ổn định về độ trắng cao hơn, độ bền kéo tương tự, độ bền xé giảm chút ít.

Sau đó, vào 1994, các tác giả Yang - Eriksson đã đề xuất dây

chuyên tẩy trắng với sự trợ giúp của xylanaza cho gỗ thông (gỗ lá kim). Đó là OXEpZP.

Không chỉ xylanaza mà endomannanaza và các enzym phân giải mạch nhánh hemixenluloza cũng tạo thuận lợi cho quá trình delignin hóa. Khi xử lý bột kraft bằng endomannanaza từ *T. reesei*, *B. subtilis* và *A. niger*, khả năng tẩy trắng ở các giai đoạn tiếp theo cũng được nâng lên.

Các enzym phân huỷ mạch nhánh cũng đóng vai trò nhất định trong khâu xử lý bằng xylanaza. α -Arabinosidaza và α -glucuronidaza đã gây hiệu ứng nào đó, thể hiện qua sản phẩm bột kraft gỗ thông có độ kappa thấp hơn và độ trắng cuối cùng cao hơn.

Ảnh hưởng của hemixenlulaza không dựa trên sự tấn công trực tiếp của enzym vào lignin, mà dựa vào sự chuyền hoá hemixenluloza, tạo thuận lợi cho quá trình phân huỷ và hoà tan lignin khi sử dụng các hoá chất để tẩy trắng. Một số tác giả cho rằng, tác động của xylanaza là thuỷ phân xylan kết tủa lại trên xơ trong quá trình nấu (Kantelinne - Viikari, 1993) hoặc tách xylan khỏi tổ hợp phức lignin - cacbohydrat (Viikari, 1986; Yang - Eriksson, 1992).

Hai yếu tố này tạo điều kiện để lignin hoà tan dễ hơn vào dung dịch tẩy.

Ngoài ra, xử lý bằng enzym cũng tách được các chất màu khỏi bột (Wong - Nelson, 1996).

Vai trò của xylan kết tủa trở lại lên xơ đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu.

Đối với gỗ lá rộng, khi nấu xylanaza theo phương pháp gián đoạn truyền thống, lượng xylan kết tủa lại trên xơ lớn hơn so với phương pháp dòng liên tục. Một số tác giả đã nghiên cứu bề mặt xơ và xác nhận hiện tượng kết tủa xylan trở lại xơ (Suurnäkki - Westermark, 1996).

Song, trong trường hợp gỗ lá kim, ta khó có thể nói về vai trò của enzym tách xylan kết tủa, vì trong trường hợp này hàm lượng xylan kết tủa không đáng kể. Ngoài ra một số tác giả cũng nhận thấy

xylanaza tác động khá đồng đều lên bề mặt tiếp xúc với enzym (Suurnäkki - Viikari, 1996). Xylanaza cũng có tác dụng tốt khi tẩy trắng bột nâu theo phương pháp mới, mặc dù trong trường hợp này có lẽ bột chứa ít xylan kết tua (Suurnäkki - Buchert, 1996). Các kết quả trên chứng tỏ rằng cơ chế tác dụng của hemixenlulaza không chỉ là sự tấn công của enzym lên xylan kết tua.

Munk và đồng tác giả, 1992, đã dùng DMSO trích ly chọn lọc xylan kết tua lại khỏi bột xenluloza. Các nhà nghiên cứu này nhận thấy, dù xylan kết tua lại đã tách ra nhưng cũng không xúc tiến được quá trình tẩy trắng, trong khi đó, nếu gia công trước enzym thì quá trình tẩy tiếp theo có hiệu quả hơn. Song Allison và đồng tác giả (1995) nhận thấy rằng khả năng của DMSO tách xylan trong bột còn phụ thuộc vào mức độ trùng hợp của xylan. Khi DP của xylan kết tua chưa biết rõ thì chưa thể kết luận điều gì có liên quan tới việc trích ly bằng DMSO.

Bột xenluloza của cá gỗ lá kim và lá rộng đều chứa tổ hợp phức lignin - cacbohydrat (LC), trong đó, giữa cacbohydrat và lignin có thể tồn tại một số loại liên kết như este, ete, glycozit. Khi xử lý bằng enzym, khả năng hòa tan của phức xylan - lignin từ bột mô phỏng và bột sulfat cho thấy phức LC có thể có vai trò nào đó trong quá trình tẩy trắng với sự trợ giúp của xylanaza. Tác dụng của enzym này lên xylan trong LC và xylan kết tua không những phụ thuộc loại xylan mà còn phụ thuộc vị trí của chúng trong xơ xenluloza. Xylanaza từ *T. reesei* tác dụng khá đồng đều lên bề mặt tiếp cận của bột sulfat. Điều đó chứng tỏ ảnh hưởng của xylanaza không phải là hiện tượng bề mặt.

Loại xylan và vị trí của chúng có ảnh hưởng như thế nào tới sự khuếch tán của lignin khỏi xơ sợi, đây là vấn đề cần được tiếp tục nghiên cứu thêm để làm sáng tỏ.

* Các enzym hemixenlulaza thường dùng trong tẩy trắng xenluloza:

Do hemixenluloza có nhiều dạng cấu tạo nên cần một số loại enzym khác nhau để phân huỷ chúng.

Hai glycanaza chủ yếu để giải trùng hợp mạch hemixenluloza thành oligome là endo-1,4- β -D-xylanaza và endo-1,4- β -D-mannaza.

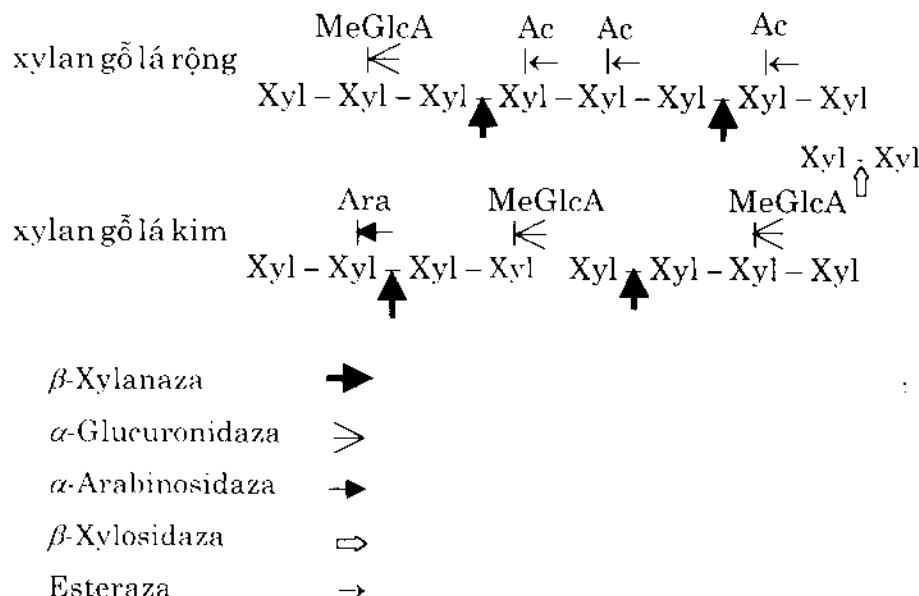
Oligosaccharit sau đó được thuỷ phân bởi $1,4\text{-}\beta\text{-}D\text{-xylosidaza}$, $1,4\text{-}\beta\text{-}D\text{-mannosidaza}$ và $1,4\text{-}\beta\text{-}D\text{-glucosidaza}$.

Các mạch nhánh của hemixenluloza được tách ra nhờ $1,3\text{-}\alpha\text{-}L\text{-arabinosidaza}$, $1,2\text{-}\alpha\text{-}D\text{-glucuronidaza}$ và $1,6\text{-}\alpha\text{-}D\text{-galactosidaza}$. Các nhóm thế este cũng được giải phóng khỏi mạch nhờ enzym axetylxylan esteraza và axetylgalactoglucomannan esteraza.

- **Xylanaza:**

Nhiều công trình nghiên cứu đã đề cập tới tính chất, cơ chế hoạt động và ứng dụng xylanaza.

Endoxylanaza ($1,4\text{-}\beta\text{-}D\text{-xylan xylanohydrolaza}$) xúc tác thuỷ phân liên kết $1,4\text{-}\beta\text{-}D\text{-xylozit}$ trong xylan (sơ đồ 12.5).



Sơ đồ 12.5. Hướng phân huỷ xylan gỗ lá rộng và gỗ lá kim dưới tác dụng của enzym.

Phần lớn xylanaza là protein kích thước phân tử khá nhỏ (khoảng 20 kDa), với điểm đẳng điện $pI = 8 \div 10$. Một nhóm xylanaza khác cũng đã được xác định. Nhóm này có kích thước lớn hơn (khối lượng phân tử

trên 40 kDa), với điểm đắng điện $pI = 3 \div 5$. Sự phân nhóm theo tính chất hóa lý tương ứng với phân loại xylanaza thành họ glycozyl hydrolaza 10 và 11 (hoặc F và G), dựa trên sự tương tự về aminoaxit.

Các enzym thuộc về hai nhóm xylanaza này cũng khác nhau về tính chất xúc tác. Họ xylanaza 10, với khối lượng phân tử lớn và pI thấp, có tính xúc tác linh hoạt hơn so với họ xylanaza 11 (khối lượng phân tử thấp, pI cao). Như vậy, chúng có khả năng thuỷ phân một cách hiệu quả các xylan có mức độ thế cao.

Phần lớn các xylanaza có khả năng thuỷ phân các nhóm polysaccharit dạng xylan. Điểm khác nhau giữa chúng chỉ là tạo thành các sản phẩm cuối khác nhau. Các sản phẩm chủ yếu xuất hiện khi thuỷ phân xylan là xylobioza, xylotrioza. Các oligome với DP = 2 \div 5 có chứa nhóm thế cũng được tạo ra trong quá trình này.

Độ dài mạch và cấu tạo của sản phẩm thế phụ thuộc vào cơ chế tác dụng của các xylanaza... Một số xylanaza có tính đặc hiệu cao đối với cơ chất. Một loại xylanaza sản sinh từ *Bacillus subtilis* đòi hỏi các đơn vị mắt xích của mạch xylan chứa nhóm thế axit glucuronic. Một loại xylanaza khác từ *Talaromyces emersonii* yêu cầu đoạn mạch xylan có ít nhất 24 đơn vị xyloza không mang nhóm thế.

Cấu trúc không gian ba chiều của một số xylanaza khối lượng phân tử thấp cũng đã được xác định. Enzym này có dạng elip, kích thước $3,2 \times 4,2$ nm. Khác với phần lớn xenlulaza, xylanaza này không chứa vùng gắn kết cơ chất nào nằm ở vị trí tách biệt.

Song theo Winterhalter, 1995. và Irving, 1994, một số xylanaza nguồn gốc vi khuẩn lại chứa một vùng gắn kết xenluloza hoặc một vùng gắn kết xylan.

Đa số các enzym xylanaza đã được nghiên cứu đều có hoạt tính lớn trong khoảng $pH = 4 \div 6$ và ở nhiệt độ dưới $70^{\circ}C$.

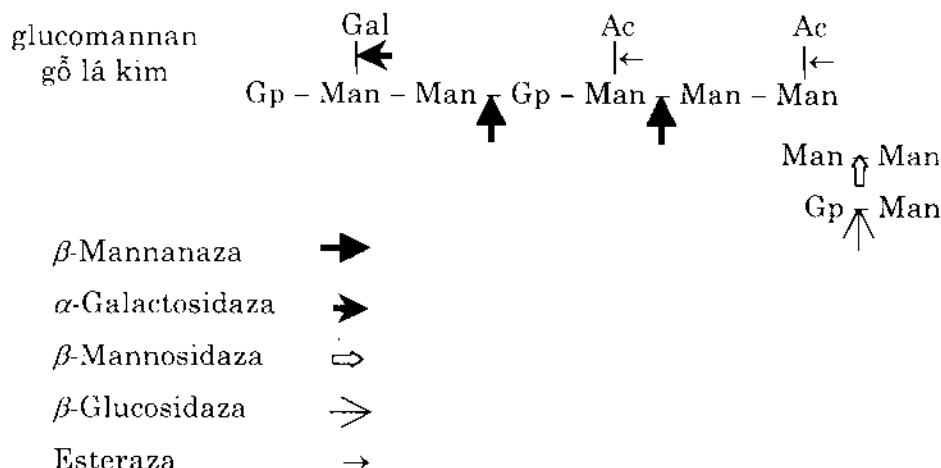
Các xylanaza chịu được môi trường kiềm và chịu nhiệt độ cao hơn sẽ có ý nghĩa rất lớn, vì hiện nay phần lớn xenluloza được sản xuất theo phương pháp sulfat, $pH = 13 \div 14$, nhiệt độ $170^{\circ}C$. Gần đây các nhà sinh học cũng tìm được một số xylanaza có hoạt tính tương đối cao

trong môi trường kiềm. Các xylanaza bền nhiệt và có hoạt tính ở nhiệt độ cao cũng được tạo ra từ một số vi khuẩn ưa nhiệt, như *Thermotoga*. *T. maritima* sản sinh ít nhất hai loại xylanaza chịu nhiệt, trong đó một loại hoạt động tối ưu ở 90°C , loại khác ở 105°C . Song, các vi sinh vật sống trong điều kiện khắc khe như vậy nói chung khó nuôi cấy và hiệu suất xylanaza thường thấp.

Sự tương đồng về aminoaxit của các xylanaza mở ra khả năng áp dụng kỹ thuật di truyền hiện đại để tạo ra xylanaza tốt hơn dùng trong công nghiệp. Chẳng hạn một số gen xylanaza ghi mã protein hoạt động ở nhiệt độ $75 \div 95^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6 \div 8$ đã được phân lập từ vi khuẩn ưa nhiệt *Thermotoga* và *Dictyoglomus* mà không cần sản xuất và tinh chế khó nhọc các enzym tương ứng.

• Mannanaza:

Endomannanaza ($1,4\text{-}\beta\text{-D-mannan mannanohydrolaza}$) xúc tác cho quá trình thuỷ phân liên kết $1,4\text{-}\beta\text{-D-mannoza}$ giữa các đơn vị mặt xích trong mạch chính của mannan và các polysaccarit khác tạo thành chủ yếu từ mannoza, như glucomannan, galactomannan và galactoglucomannan (sơ đồ 12.6).



Sơ đồ 12.6. Hướng phân huỷ glucomannan của gỗ lá kim dưới tác dụng của enzym.

Nói chung các mannanaza có kích thước lớn hơn so với các xylanaza (khối lượng 30 - 90 kDa) và có điểm điện dương trong môi trường axit.

Sản phẩm thuỷ phân chủ yếu từ galactomannan và glucomannan là mannobioza, mannotrioza và nhiều loại oligosaccharit hỗn tạp. Hiệu suất thuỷ phân phụ thuộc vào mức độ thế và sự phân bố của nhóm thế. Tỷ lệ các đơn vị mắt xích glucoza/ mannoza cũng ảnh hưởng tới quá trình thuỷ phân glucomanan.

Một số mannanaza vừa làm xúc tác thuỷ phân liên kết 1,4- β -glycozit giữa các đơn vị mắt xích mannoza vừa làm đứt liên kết giữa mắt xích glucoza và mannoza.

Stalbrand và Tenkanen, 1995, nhận thấy loại mannanaza từ *T. reesei* có cấu trúc da vùng tương tự cấu trúc của một vài enzym xylanlaza. Protein này chứa một vùng lõi xúc tác liên kết với một vùng gắn kết xylanlaza qua cầu nối.

Mannanaza từ *Caldocellulosiruptor saccharolyticus* cũng là bộ phận của một protein đa vùng, chứa hai vùng xúc tác (một vùng có hoạt tính mannanaza và vùng khác có hoạt tính endoglucanaza) cùng hai vùng liên kết với cơ chất. Ngoài mannanaza từ *C. saccharolyticus*, mannanaza ưa nhiệt, với nhiệt độ hoạt động tối ưu là 100°C, cũng nhận được từ *Thermotoga neapolitana* (Adams, 1995).

Các mannanaza hoạt động tối ưu trong môi trường kiềm cũng được phát hiện từ một loài *Bacillus* ưa kiềm (Horikoshi, 1991).

• Các hemixylanlaza khác:

Các endoenzym đã nói ở trên làm xúc tác cho phản ứng đứt mạch glycozit, tạo thành oligome. Tiếp đó, các enzym β -xylosidaza (1,4- β -D-xylozit xylohydrolaza), β -mannosidaza (1,4- β -D-mannozit mannohydrolaza) và β -glucosidaza xúc tác cho quá trình chuyển oligome thành monome. Các β -xylosidaza xúc tiến phản ứng thuỷ phân oligosaccharit của xyloza, trong khi đó, β -mannosidaza xúc tiến cho phản ứng làm đứt mạch oligosaccharit của mannoza.

Nói chung, các exoglycanaza là protein có kích thước lớn hơn so với endoglycanaza.

Các mạch nhánh nối với mạch chính xylan và glucomannan bị phân huỷ bởi α -glucuronidaza, α -arabinosidaza (α -L-arabinofuranozit arabinofuranohydrolaza) và α -D-galactosidaza (α -D-galactozit galactohydrolaza).

Các nhóm axetyl liên kết với hemixenluloza được tách ra bởi enzym esteraza.

Các enzym phân huỷ mạch nhánh có tính chất rất khác nhau. Một số enzym chỉ làm đứt mạch nhánh mà không đụng tới mạch chính, trong khi đó, một số loại enzym khác chỉ tấn công nhóm thế sau khi mạch chính đã bị phân huỷ bởi xylanaza hoặc mannanaza.

Sự phối hợp hoạt động giữa các loại enzym phân huỷ hemixenluloza là hoạt động xúc tiến của các endoglucanaza khi có mặt enzym bổ trợ. Một số enzym bổ trợ như α -arabinosidaza và esteraza từ *Pseudomonas fluorescens subs. cellulosa* và axetylxylan esteraza của *T. reesei* cũng có cấu trúc da vùng với một vùng gắn kết xonluloza tách biệt.

* *Sự tiếp cận của enzym đối với hemixenluloza trong vật liệu xơ:*

Tác động của enzym phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như diện tích bề mặt riêng và độ xốp (kích thước mao quản của xơ sợi, hình thái cấu trúc của các cấu tử trong vật liệu xơ) cũng như liên kết giữa lignin và carbohydrate.

Nói chung, mao quản của xơ sợi từ gỗ cho phép các hợp chất cao phân tử xâm nhập vào thường có kích thước khoảng 1nm. Trong quá trình sản xuất bột hoá, kích thước mao quản tăng khi hiệu suất bột giảm. Với hiệu suất khoảng 50%, bột sulfat và sulfit có đường kính mao quản khoảng 5 ÷ 6 nm.

Kích thước phân tử và cấu trúc của enzym là yếu tố quan trọng khi xét tới khả năng tiếp cận của enzym đối với xơ sợi.

Kích thước phân tử enzym thay đổi nhiều, phụ thuộc vào khối lượng phân tử và hình dạng trong không gian của phân tử protein. Kích thước

phân tử xylanaza từ *T. reesei* (20 kDa) có độ lớn khoảng $0,3 \times 0,4$ nm, cho phép protein này lọt vào phần lớn các mao quản của bột hoá. Như vậy, khác với gỗ ban đầu, bột hoá có thể xử lý bằng enzym xylanaza.

Khi sử dụng enzym với liều lượng cao, có tới 50% hemixenluloza trong bột hoá bị phân huỷ mà không đụng chạm tới xenluloza. Trong quá trình tẩy trắng với sự trợ giúp của enzym, ta thường chỉ dùng liều lượng enzym nhỏ để tách khoảng 10% hemixenluloza. Xylan trong bột xenluloza chưa tẩy trắng bao gồm phần xylan thực sự còn lại sau các phản ứng phân huỷ xảy ra trong quá trình nấu và phần xylan bị hấp phụ trở lại xơ sợi. Thật là hữu ích khi enzym chỉ xúc tiến quá trình tách phần xylan cần trổ sự hoà tan lignin. Mặc dù đã tiến hành nghiên cứu về đặc điểm của các loại xylan cũng như nghiên cứu ứng dụng cho bột biến tính, các nhà khoa học cũng không thu được bằng chứng nào chứng tỏ enzym chỉ xúc tác cho phản ứng thuỷ phân phần xylan bị hấp phụ.

So với xylanaza, cơ chế của quá trình tẩy với sự trợ giúp của mannanaza ít được nghiên cứu hơn, có lẽ vì chúng gây tác động yếu hơn lên phần lớn các loại bột xenluloza.

Cơ chế tác dụng của mannanaza khác với xylanaza, vì sự phân bố của xylan và glucomannan trong bột có sự khác biệt. Qua thực nghiệm, một số tác giả nhận thấy, không tồn tại mối tương quan nào giữa số lượng, thành phần glucomannan hoà tan bởi enzym và khả năng tẩy trắng (Allison, 1995).

Song, thành phần và hình dạng bề mặt ngoài của bột xenluloza lại có tầm quan trọng trong quá trình tẩy với trợ giúp của mannanaza. Khâu xử lý bằng mannanaza làm tăng khả năng tẩy trắng bột nấu biến tính hoặc bột nấu liên tục, loại bột được coi là chứa ít xylan kết tủa cũng như có ít lignin trên bề mặt xơ sợi. Ngoài ra, mannanaza chỉ có thể thúc đẩy quá trình tẩy khi bột xenluloza từ gỗ thông nấu theo phương pháp truyền thống và được xử lý bằng biện pháp cơ học trước khi sử dụng enzym. Có lẽ phía dưới của lớp ngoài cùng của bột sulfat và trên bề mặt của bột nấu biến tính, glucomannan nằm sát lignin

hơn. Do đó, sau khi tách glucosmannan, lignin dễ bị phân huỷ và hòa tan trong các công đoạn tẩy trắng bằng hoá chất.

Có một số yếu tố ảnh hưởng tới hoạt động của enzym, như tính chất của các enzym, pH, nhiệt độ tối ưu cũng như cơ chế tác động của enzym.

Quá trình sản xuất xylanaza thường diễn ra ở nhiệt độ cao, độ kiềm cao, nên ta cần sử dụng các enzym hoạt động tốt ở pH = 9 ÷ 10 và nhiệt độ 80°C ÷ 90°C. Trường hợp trên thị trường không có xylanaza đáp ứng yêu cầu đó, quá trình có thể tiến hành tại pH = 5 ÷ 7, ở 50 ÷ 60°C.

Mức độ thuỷ phân cần thiết để đạt kết quả tối ưu được điều chỉnh qua lựa chọn thời gian phản ứng và liều lượng enzym. Liều lượng enzym là thông số mấu chốt, liên quan tới hiệu quả tẩy trắng, hiệu suất và giá thành sản phẩm. Mức độ thuỷ phân cần xác định trước bằng thực nghiệm. Nói chung, khi tăng liều lượng enzym, mức độ thuỷ phân cacbohydrat tăng. Song, hiệu quả tẩy trắng đạt tối ưu ở liều lượng enzym nhất định. Nếu cao hơn mức đó, hiệu quả tẩy hầu như không tăng. Như vậy, để đạt hiệu quả sử dụng enzym cao, đồng thời giảm tổn thất bột xylanaza, ta cần tối ưu hoá liều lượng enzym.

Hoạt động của enzym cũng bị ảnh hưởng bởi tương tác điện hoá giữa xơ sợi và enzym. Nhóm cacboxyl trong các chất của thành tế bào làm cho bột có thể trương trong nước. Diện tích bề mặt và sự trương của xơ sợi cũng ảnh hưởng tới hoạt động của xylanaza. Diện tích âm càng lớn, mức độ thuỷ phân dưới tác động của enzym càng thấp.

Song sự trương và diện tích bề mặt không phải là yếu tố có ảnh hưởng duy nhất đến thuỷ phân. Kiểu ion trái dấu và mức độ thế của nhóm cacboxyl trong bột cũng có ảnh hưởng sâu sắc đến hoạt động của xylanaza trong mạng xơ sợi của tế bào xylanaza. Bột không chứa ion kim loại khó bị thuỷ phân bởi hemixenlulaza (Buchert - Viikari, 1995). Hiện tượng này cần được tính đến khi tẩy trắng hoàn toàn không dùng clo, trong đó ion kim loại cần được tách bỏ để duy trì tính năng cơ lý của bột (xem 11.1.1.2).

Trong phần lớn các trường hợp, tác động của xylanaza không phụ thuộc vào nguồn gốc enzym. Xylanaza từ nấm và từ vi khuẩn đều làm tăng khả năng tẩy trắng. Hoạt tính của xylanaza trong quá trình tẩy bột xenluloza sulfat đã được nghiên cứu với xylanaza tinh chế từ *T. reesei*. Các xylanaza này có pI khác nhau, pH tối ưu khác nhau và tính đặc hiệu đối với cơ chất khác nhau. Các loại xylanaza với pI = 9 và pI = 5,5 đều tấn công vào phân hemixenluloza bị thế. Các loại xylanaza trên cũng có thể phân huỷ xylan không thế. Tuy nhiên trong trường hợp này, hoạt tính của xylanaza pI = 9 mạnh hơn so với xylanaza pI = 5,5.

Song, với bột sulfat gỗ thông, khi thuỷ phân xylan ở mức độ hạn chế, cả hai loại xylanaza tinh chế từ *T. reesei* đều dần tới mức giảm kappa như nhau, tăng độ trắng như nhau sau công đoạn tẩy bằng hoá chất.

Glucosmannan là phân chủ yếu của hemixenluloza gỗ lá kim. Nhưng ở bột sulfat, tỷ lệ xylan và glucosmannan hầu như bằng nhau.

Các nhà nghiên cứu đã so sánh hiệu quả đối với tẩy trắng khi sử dụng các enzym endo- β -mannanaza có nguồn gốc từ *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* và *Trichoderma reesei*.

Trước hết, xử lý bột xenluloza gỗ thông bằng mannanaza nguồn gốc *B. subtilis*, sau đó gia công bằng xylanaza, các tác giả nhận thấy hiệu quả tẩy trắng chỉ tăng chút ít so với trường hợp dùng xylanaza đơn thuần.

Một số công trình cho thấy mannanaza từ *B. subtilis* có khả năng phân huỷ mannan của gỗ, nhưng lại hoàn toàn không tách được mannan từ bột xenluloza sulfat. Hơn nữa hiệu quả thuỷ phân của enzym này thấp hơn rất nhiều so với loại mannanaza đi từ *T. reesei*. Loại mannanaza từ *T. harzianum* và *T. reesei* đều có hiệu quả khi sử dụng chúng trước dây chuyền tẩy trắng bằng peroxit hoặc (D/C) E cũng như DED.

Tác dụng của mannanaza phụ thuộc loại xơ sợi. Mannanaza từ *T. reesei* cũng có tác dụng tốt đối với tẩy trắng bột xenluloza gỗ lá kim sản

xuất theo phương pháp nấu biến tính và nấu liên tục, đặc biệt sau khi delignin hoá bằng oxy (Suurnäkki 1994, 1996).

So với xylanaza và mannanaza, các enzym phân hủy mạch nhánh của hemixenluloza ít quan trọng hơn đối với quá trình tẩy trắng, song cũng có một số công trình nghiên cứu dành cho chủ đề này.

* *Ảnh hưởng của enzym lên chất lượng bột xenluloza:*

Khi xử lý trước bằng enzym, một phần cacbohydrat bị tách bỏ. Quá trình này ảnh hưởng tới độ trùng hợp trung bình của polysaccharit còn lại trong xơ sợi. Dưới tác động của xylanaza, xylan vốn có độ trùng hợp thấp bị phân huỷ, do đó phần polysaccharit còn lại trong sản phẩm sẽ có độ trùng hợp trung bình cao hơn, dẫn tới tăng độ nhớt dung dịch xenluloza thành phẩm.

Khi xử lý bột bằng mannanaza không có hoạt tính của xenlulaza, các nhà nghiên cứu không thấy có hiện tượng thay đổi độ trùng hợp trung bình một cách đáng kể. Hoạt tính phụ xenlulaza nói chung được coi là bất lợi trong quá trình xử lý bột, nếu chúng tồn tại trong chế phẩm enzym hemixenlulaza. Điều này thực sự xảy ra khi hoạt tính của endoglucanaza và xenlobiohydrolaza thể hiện trong chế phẩm enzym khô.

Do hoạt động phối hợp của các enzym phân huỷ xenluloza, quá trình giải trùng hợp xenluloza sẽ xảy ra với tốc độ lớn. Song, khi tác động riêng lẻ, các xenlulaza riêng biệt lại có ảnh hưởng khác nhau đáng kể lên tính chất cơ lý của bột.

Endoglucanaza được coi là bất lợi nhất, do chúng hoạt động ở vùng vô định hình của bột xenluloza.

Ngược lại, xenlobiohydrolaza không ảnh hưởng đáng kể tới độ nhớt của dung dịch xenluloza, thậm chí khi chúng được sử dụng với liều lượng tương đối cao.

Khả năng ứng dụng và ảnh hưởng của enzym trong quá trình tẩy trắng bột được trình bày ở bảng 12.12.

Ảnh hưởng của enzym lên khả năng tẩy trắng bột đã được nghiên cứu theo nhiều phương pháp.

Bảng 12.12. Ảnh hưởng của enzym phân huỷ cacbohydrat có nguồn gốc từ *T. reesei* lên khả năng tẩy trắng bột kraft
(Buchert, 1994 và Pere, 1995)

Enzym	Ảnh hưởng lên khả năng tẩy trắng	Ảnh hưởng lên độ nhớt của dung dịch polysaccharit
Xylanaza	+++	+
Mannanaza	+	± (phụ thuộc dây chuyền tẩy)
Endoglucanaza I	+++	—
Endoglucanaza II	0	---
Xenlobiohydrolaza I	0	±
Xenlobiohydrolaza II	0	±

* Đánh giá hiệu quả của enzym đối với bột xenluloza:

Enzym thường được khảo sát qua các cơ chất tách biệt. Các cơ chất này thường được sử dụng để xác định hoạt tính của enzym.

Song cơ chất đã tách ra thay đổi rất nhiều về thành phần hoá học và trạng thái vật lý so với ban đầu. Hơn nữa, so sánh hoạt tính enzym là rất phức tạp vì các nhà nghiên cứu áp dụng nhiều phương pháp phân tích khác nhau. Do đó, trong lĩnh vực sản xuất bột xenluloza, hoạt động của enzym cần được so sánh khi sử dụng nguồn cơ chất thực tế, tức là bột giấy.

Trong các phép phân tích này, mức độ giải phóng saccarit từ bột xenluloza và hòa tan vào dung dịch thường được xác định theo phương pháp đường khử hoặc phương pháp hoá lý.

Song đối với oligome, độ chính xác của phép phân tích có thể bị hạn chế. Do đó, cần tiến hành giai đoạn thuỷ phân bổ sung, dưới tác dụng của axit hoặc enzym.

Ngoài ra, ta cũng cần xác định mức độ tách sản phẩm có nguồn gốc từ lignin, sau khi xử lý enzym hoặc sau trích ly kiêm. Đây cũng là tiêu chí quan trọng để đánh giá hiệu quả của enzym.

Phương pháp tin cậy nhất để so sánh ảnh hưởng của các enzym là tẩy trắng bột xenluloza sau khi xử lý bằng enzym. Trong thực tế, mức tăng độ trắng sau một hoặc hai giai đoạn delignin hoá thường được dựa vào để đánh giá hiệu quả xử lý bột bằng enzym. Phương pháp này nói chung có thể sử dụng để xác định hiệu quả thu được nhờ xử lý enzym phối hợp với dây chuyển tẩy trắng bằng hoá chất.

12.5.2. Vai trò của tác nhân sinh học trong xử lý chất thải từ nhà máy bột giấy

12.5.2.1. Thực trạng về môi trường

Tẩy trắng bột xenluloza là vấn đề đã được bàn tới nhiều từ thập kỷ 80 của thế kỷ XX, vì lý do gây ô nhiễm môi trường của các chất hữu cơ có trong dòng thải, đặc biệt là dẫn xuất dioxin và furan.

Do đó, nhiều công trình nghiên cứu đã được tiến hành để đưa ra giới hạn cho phép đối với tỷ lệ hợp chất clo hữu cơ có thể hấp phụ so với toàn bộ hợp chất clo hữu cơ (AOX/TOCl). Theo xu thế chung, mức phát thải cho phép ngày càng giảm.

Trong dây chuyển $CE_1D_1E_2D_2$ tẩy trắng bột sulfat gỗ lá kim, khoảng 75% các chất hòa tan (COD cũng như chất màu) và 95% hợp chất clo hữu cơ nằm trong dòng thải từ C và E₁, trong đó nguồn chủ yếu là E₁. Theo Lindberg, dòng thải E₁ chiếm tới 96% lượng chất màu, 70% các chất COD và 50% BOD trong dòng thải chung.

Tổng các hợp chất clo hữu cơ (TOCl) phát sinh trong quá trình tẩy trắng thay đổi tùy theo loại gỗ, số kappa của bột, dây chuyển và điều kiện công nghệ tẩy.

Thông thường, TOCl trong dòng thải từ phân xưởng tẩy trắng bột sulfat gỗ lá kim là 5 ÷ 8 kg/t bột sau tẩy.

Khoảng 20% clo tồn tại dưới dạng hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử thấp ($M < 1000$). Trong những năm gần đây, nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các chất clo hữu cơ này gây độc hại cho sinh vật sống dưới nước, do chúng dễ xâm nhập qua màng tế bào hoặc có khả năng tích luỹ trong mô mỡ của động vật bậc cao.

Một số cấu tử chủ yếu của phân phân tử thấp là các chất hoà tan trong nước, như axetic clo hoá hoặc axeton clo hoá. Các hợp chất này dễ dàng phân huỷ trước hoặc trong quá trình xử lý sinh học, ít ảnh hưởng xấu tới môi trường.

Phân AOX có thể trích ly bằng dung môi hữu cơ không cực (EOX - extractable organically - bound halogen) chiếm khoảng 1 - 3% tổng clo liên kết. Phân đoạn này phần lớn chứa các chất phân tử thấp, dễ tan trong chất béo. Các chất này được coi là tác nhân chính gây ô nhiễm môi trường.

Trong số các hợp chất thuộc nhóm trên, chất thơm có mức thế clo cao (3 hoặc 4 clo trên một nhân thơm) đặc biệt được dư luận quan tâm.

Các thông số tẩy trắng như kappa của nguyên liệu xơ, liều lượng clo và các loại hợp chất clo, hàm lượng kiềm, pH, nhiệt độ đều ảnh hưởng tới BOD, COD, chất màu cũng như sự hình thành hợp chất clo.

Lượng TOCl trong nước thải từ giai đoạn clo hoá phụ thuộc nhiều vào lượng Cl₂ và hàm lượng lignin trong bột. Các chất hữu cơ clo hoá tan được trong chất béo sẽ tăng lên theo mức độ tăng kappa và liều lượng Cl₂.

Cl₂ cũng làm tăng BOD và COD trong dòng thải từ clo hoá và trích ly kiềm.

Sự hình thành TOCl và các hợp chất clophenol tăng lên khi nâng nhiệt độ và giảm pH của công đoạn clo hoá.

Crawford và đồng tác giả cho rằng, khi tăng pH cuối và nhiệt độ clo hoá cũng như tăng liều lượng clo, sẽ xúc tiến quá trình hình thành cloroform (tác nhân tiềm tàng gây đột biến và ung thư) trong dòng thải từ giai đoạn clo hoá.

Giai đoạn hypoclorit là nguồn chủ yếu tạo ra cloroform. Trong giai đoạn clo hoá, cloroform xuất hiện ở mức độ thấp hơn, nhưng hàm lượng chất này có thể tăng lên khi tăng các thông số pH, nhiệt độ và kappa.

Số kappa cao cũng dễ dẫn tới tăng hàm lượng cloroform trong giai đoạn kiềm hoá.

Chan và McDonald nhận thấy, việc sử dụng ClO_2 thay thế một phần Cl_2 trong giai đoạn C sẽ làm giảm khả năng hình thành cloroform trong công đoạn clo hoá. Thay thế một phần Cl_2 bằng ClO_2 cũng làm giảm TOCl , chất màu, nhưng ít ảnh hưởng tới mức phát sinh dioxin clo hoá.

Nguồn dioxin clo hoá chủ yếu tạo ra từ giai đoạn C, tiếp đó là E. Sự hình thành dioxin phụ thuộc vào số kappa của bột nâu, điều kiện phôi trộn trong clo hoá...

Dù áp dụng một số tiến bộ khoa học như đã nói ở trên, vấn đề ô nhiễm ở khâu tẩy trắng vẫn rất nặng nề, cần có các biện pháp xử lý triệt để hơn.

12.5.2.2. Xử lý chất thải từ công đoạn tẩy trắng

Nhiều phương pháp vật lý, hoá lý và hóa học đã được áp dụng để giải quyết vấn đề chất thải, như 1) kết tủa bằng cách sử dụng vôi, phèn và ion kim loại, các chất đông tụ nguồn gốc polyme tổng hợp, 2) hấp phụ trên than hoạt tính, đất sét tự nhiên và các chất hấp phụ tổng hợp, 3) tách chất dựa trên kỹ thuật màng, 4) lọc nhanh, 5) phát xạ UV, 6) oxy hoá bằng oxy, lưu huỳnh dioxit, hydro peroxit và natri hypoclorit...

Khó khăn này sinh khi áp dụng các phương pháp xử lý trên là chi phí lớn, độ tin cậy không cao. Phương pháp đông tụ và kết tủa tạo ra dạng bùn có thể tích lớn, khó tách nước. Thông thường, khoảng pH tối ưu được duy trì trong quá trình xử lý, sau đó, trước khi thải bỏ, môi trường lại phải đưa về trung tính, tẩy hoá chất. Oxy hoá bằng ozon và hydro peroxit khá đắt tiền. Oxy hoá dựa trên hợp chất clo lại phát sinh chất ô nhiễm thứ cấp như các chất hữu cơ clo hoá. Công nghệ màng đòi hỏi đầu tư lớn, hơn nữa, chất thải phải được xử lý sơ bộ. Vấn đề bám bẩn trên màng cũng gây khó khăn lớn cho các nhà công nghệ.

Các phương pháp dựa trên công nghệ sinh học có thể giảm thiểu hoặc loại bỏ hoàn toàn khó khăn đã nói ở trên.

a. Xử lý chất thải bằng vi sinh vật

Xử lý bằng vi sinh vật là phương pháp hiệu quả để giảm BOD và đồng thời giảm độ độc hại của dòng chất thải từ nhà máy xenluloza sulfat.

* *Xử lý chất thải bằng vi khuẩn:*

- **Quá trình háo khí:**

Oxy hoá bằng tác nhân sinh học là phương pháp được áp dụng rộng rãi nhất để giảm BOD và các chất hữu cơ clo hoá. Phương án này có giá thành thấp, hiệu quả cao.

Leach và đồng tác giả nhận thấy bảy cấu tử đại diện cho nhóm chất có độc tính cao bị phân huỷ trong đầm phá thông khí ở điều kiện thí nghiệm. Các axit nhựa (nguồn gây độc chính) dễ dàng bị phân huỷ dưới tác dụng sinh học. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ giảm được một phần (ít hơn 30%) hợp chất clophenol.

Song, Gergov và đồng tác giả cho rằng xử lý sinh học, đặc biệt là quá trình dùng bùn hoạt tính, có thể làm giảm 75 ÷ 95% hợp chất clophenol. Các hợp chất clo hữu cơ trung tính (nguồn gây đột biến) cũng được phân huỷ khá triệt để. Cloroform cũng bị chuyển hoá hết dưới tác dụng của không khí khi xử lý sinh học. COD, TOCl và hợp chất phân tử lượng lớn giảm với mức độ thấp hơn. Eriksson và Kolar, 1985, cũng nhận thấy phần chất hữu cơ phân tử lượng lớn trong dòng thải không bị phân huỷ trong đầm phá thông khí.

Trong khi các nhà nghiên cứu Thụy Điển cho rằng xử lý sinh học ít có tác dụng giảm TOCl, các nhà sản xuất Mỹ lại nhận thấy có tới 50 ÷ 90% TOCl bị phân huỷ trong đầm phá thông khí hoặc dùng bùn hoạt tính. Gergov và đồng tác giả, 1988, đã nghiên cứu hiệu quả phân huỷ chất ô nhiễm tại hệ thống xử lý chất thải của nhà máy và nhận thấy 48 ÷ 65% AOX giảm đi qua quá trình xử lý bùn hoạt tính.

Deardoff và cộng tác viên, 1994, cho rằng hiệu quả xử lý sinh học AOX trong dòng thải hỗn hợp của công đoạn tẩy tăng lên khi tỷ lệ ClO_3/Cl_2 tăng. Xử lý sinh học trong đầm phá thông khí làm giảm 97% hợp chất phenol chứa nhiều clo.

Jokela và đồng tác giả, 1993, nhận thấy hệ thống đầm phá thông khí có thể giảm được 58 ÷ 60% hợp chất clo hữu cơ từ pha nước; cả hai cách xử lý (bùn và pha lỏng) đều làm giảm các loại hợp chất clo hữu cơ với khối lượng phân tử khác nhau. Nhưng qua so sánh phân bố khối

lượng phân tử, các tác giả nhận thấy đường phân bố của các chất còn lại trong pha nước chuyển dịch một ít về phía khói lượng phân tử lớn hơn, chứng tỏ phân hợp chất có kích thước lớn khó bị phân huỷ.

Để tăng hiệu quả xử lý sinh học, Ek và Eriksson đã kết hợp quá trình siêu lọc với xử lý sinh học. Hiệu quả chung của công nghệ xử lý phối hợp được nâng lên nhờ tách bớt các chất độc hại qua quá trình siêu lọc.

Như vậy, quá trình tách bỏ hợp chất clo hữu cơ khỏi dòng thải bao gồm phân huỷ chất bay hơi, thuỷ phân, oxy hoá hoá học, oxy hoá sinh học, tách bột, hấp phụ và kết tủa.

• Quá trình kỹ khí:

Xử lý chất thải dưới tác dụng của vi khuẩn kỹ khí dẫn tới phân huỷ hợp chất clophenol, tác nhân có độc tính cao và gây đột biến.

Quá trình Enso - Fenox có thể làm giảm 64 ÷ 94% lượng hợp chất clophenol, giảm chất gây đột biến và ung thư trong dòng chất thải.

Theo McFarlane và Greenwood, có thể giảm 92% cường độ màu của dòng thải từ khâu tẩy trắng sau hai ngày xử lý trong hệ kỹ khí có sử dụng than hoạt tính.

Nhiều hợp chất trong dòng thải từ khâu tẩy trắng được coi là độc hại đối với vi sinh vật kỹ khí. Các hợp chất này bao gồm H_2O_2 dư từ dây chuyền tẩy bột cơ - nhiệt - hoá (CTMP), tác nhân tạo phức cảng của (chelate), các chất trích ly và các hợp chất hữu cơ clo hoá. Do đó, cần lựa chọn phương án thích hợp để đạt hiệu quả xử lý cao.

Raizer - Neto và đồng tác giả đã nghiên cứu hiệu quả xử lý hợp chất clo hữu cơ bằng vi khuẩn kỹ khí trong thiết bị có lớp mang vi khuẩn nằm cố định.

Fitzsimon và đồng tác giả nhận thấy sau 1,5 ngày xử lý kỹ khí, COD giảm 35 ÷ 40% và AOX giảm 42 ÷ 45%. Các tác giả cũng nhận thấy một phần hợp chất chứa clo có khói lượng phân tử lớn bị phân huỷ. Vì khuẩn kỹ khí được cho là không có khả năng phân huỷ clolignin cao phân tử, do đó, hiện tượng giảm hợp chất clo hữu cơ ở đây

có thể chủ yếu dựa trên tác động hoá lý hoặc hoá học diễn ra trong quá trình kỵ khí. Sự phân huỷ clolignin trong điều kiện kỵ khí do kết hợp yếu tố tăng chuyển hoá năng lượng, thuỷ phân với sự có mặt của tác nhân hoá học và có thể cả hiện tượng hấp phụ.

Ek và Eriksson đề xuất quá trình dựa trên kỹ thuật siêu lọc (UF) và xử lý hào khí - kỵ khí. UF được dùng để tách các chất có khối lượng phân tử lớn, vì các chất này tương đối bền dưới tác dụng sinh học. Đối với các hợp chất chứa nhiều nhóm clo, vi sinh vật kỵ khí được cho là có tác dụng mạnh hơn so với loại hào khí. Nhóm chất còn lại bị phân huỷ dưới tác dụng của vi sinh vật hào khí. Phối hợp cả ba yếu tố này, ta có thể giảm được 80% AOX, COD, phenol clo hoá và hoàn toàn loại bỏ clorat.

Armentat và đồng tác giả đã nghiên cứu quá trình phối hợp kỵ khí - hào khí để phân huỷ hợp chất thơm chứa clo. Hỗn hợp thu được từ thiết bị phân huỷ kỵ khí được sử dụng để tạo ra tổ hợp kỵ khí có khả năng phân huỷ một phần clo trong 2,4,6-triclophenol. Dòng chất làm sạch và thanh trùng từ cùng thiết bị kỵ khí cũng được sử dụng làm môi trường cho tổ hợp kỵ khí.

Trong quá trình kỵ khí, 2,4,6-triclophenol lúc đầu bị tách bớt clo thành 2,4-diclophenol, sau đó thành 4-clophenol. Các tác giả đã nhận được 4-clophenol theo đúng phương trình tỷ lệ:

Kết quả tương tự cũng thu được khi ta cố định vi sinh vật kỵ khí trên chất mang. Sau khi cố định, tổ hợp kỵ khí có khả năng phân huỷ 150 μM 2,4,6-triclophenol trong bốn ngày.

Strehler và Welander nghiên cứu khả năng làm giảm AOX và COD từ dịch thải của công đoạn tẩy xenluloza sulfat trong phòng thí nghiệm với thiết bị có chất mang phân tán lơ lửng vi khuẩn kỵ khí và một thiết bị khác không có vi sinh vật tham gia, dưới tác dụng của nhiệt trong môi trường kiềm. Ở pH = 7.0 và 37°C, thời gian lưu trên 3,5 giờ, mức giảm cực đại COD là 55% đạt được trong thiết bị có chất mang lơ lửng. Tốc độ chuyển hoá COD khi thời gian tiếp xúc ngắn là 2.6 kg COD/m³ ngày.

Xử lý bằng chất mang lơ lửng thực hiện thành công ở pH = 9.0 và 45⁰C cũng như pH = 7.0 và 50⁰C, có thể giảm trên 50% COD với thời gian lưu là 4 giờ. Đối với AOX, mức giảm 50% đạt được ở pH = 9.0 và 45⁰C, trong khi đó, AOX chỉ giảm 39% ở pH = 7.0 và 37⁰C. Hiện tượng này có thể do ở nhiệt độ cao, pH cao, diễn ra phản ứng phân huỷ hóa học (không chỉ sinh học) hợp chất clo.

Các tác giả cũng thực hiện quá trình xử lý ở quy mô nhỏ. Khâu xử lý kiểm được tiến hành ở pH = 10.0 và 54⁰C, thời gian lưu 2 giờ, tiếp đó tiến hành quá trình sinh học ở pH = 8.0 và 35⁰C, thời gian lưu 4 giờ. Sau khi nước thải nhà máy sulfat được xử lý qua hai khâu trên, AOX giảm 80% và COD giảm 50%.

* *Xử lý chất thải bằng nấm:*

Các vi khuẩn phân huỷ cơ chất dựa trên hệ thống enzym nội bào. Do đó, hiệu quả xử lý bằng vi khuẩn đối với COD, TOCl và các clolignin phân tử lượng lớn không cao. Để bị phân huỷ, các cơ chất cần phải đi qua màng tế bào của vi khuẩn. Nhưng phần lớn các chất TOCl, COD lại có phân tử lượng lớn. Do đó, hiệu quả quá trình xử lý bằng vi khuẩn không cao là điều dễ hiểu.

Phương pháp khác hiệu quả hơn được áp dụng để phân huỷ clolignin phân tử lượng lớn dựa vào nấm mùn tráng, tác nhân sinh học có khả năng phân huỷ mạnh lignin và các sản phẩm từ lignin.

Nấm mùn tráng sản sinh các enzym phân huỷ lignin trong giai đoạn chuyển hoá thứ cấp, khi một trong số các nguồn dinh dưỡng như nitơ, phospho, cacbon bị thiếu hụt (điều kiện tự nhiên không thuận lợi). Nấm mùn tráng tiết ra một hệ thống bao gồm các enzym ngoại bào. Các enzym này phân huỷ clolignin một cách hiệu quả.

Ứng dụng rộng rãi nhất của nấm mùn tráng trong lĩnh vực xử lý nước thải xoay quanh vấn đề làm mất màu dòng thải từ nhà máy sản xuất bột xenluloza hoặc phân xưởng tẩy tráng.

Cơ chế phân huỷ lignin dưới tác dụng của nấm mùn tráng diễn ra theo bốn giai đoạn. Enzym ligninaza làm xúc tác cho hai giai đoạn đầu tiên. Tiếp đó là giai đoạn hydroxyl hoá nhân thơm, tạo ra cấu trúc

catechol trong các sản phẩm phân huỷ. Ở giai đoạn thứ tư, enzym dioxygenaza làm xúc tác cho quá trình oxy hoá mở vòng. Các sản phẩm này chuyển hoá tiếp thành nước và cacbon dioxit. Các hợp chất thơm chứa clo bị phân huỷ dưới tác dụng của nấm mùn trắng tương tự như cách đã mô tả ở trên. Các vòng thơm bị phân huỷ bởi dioxygenaza. Sản phẩm cuối cùng là cacbon dioxit, nước và các muối clorua vô cơ.

Nhiều vi sinh vật khác cũng sinh trưởng dựa vào hợp chất clo hữu cơ. Chúng phân huỷ các chất này theo cách tương tự hoặc theo phương thức khác dựa vào enzym monooxygenaza.

Loài nấm mùn trắng được biết đến nhiều nhất là *Phanerochaete chrysosporium*. Chúng tiết ra một họ enzym phân huỷ lignin, sản phẩm phân huỷ và dẫn xuất của lignin. Cả clolignin phân tử lượng thấp và phân tử lượng cao đều bị phân huỷ mạnh dưới tác dụng của loài nấm này.

P. chrysosporium làm giảm COD bằng cách phân huỷ clolignin thành CO₂ và clorua, làm mất màu dòng thải từ khâu tẩy trắng nhờ phá huỷ cấu trúc mang màu và các chất màu. Các enzym có thể làm giảm TOCl bằng cách chuyển các chất thành clorua vô cơ. Phần lớn clophenol phân tử lượng thấp biến mất sau một ngày xử lý bằng nấm. *P. chrysosporium* cũng có khả năng phân huỷ các chất nguy hiểm và độc hại như TNT, PCB (biphenyl chứa nhiều gốc clo), hexacloxyhexan, DDT, dioxin clo hoá và nhiều hợp chất khác.

Sự phân huỷ lignin thành CO₂ dưới tác dụng của *P. chrysosporium* đòi hỏi cơ chất sinh trưởng như xenzuloza hoặc glucose. Sự sinh trưởng dựa vào lignin làm nguồn cacbon duy nhất là không đáng kể. Ngoài yêu cầu về một chất cùng làm cơ chất (co - substrate), hệ thống enzym phân huỷ lignin có một số đặc điểm sau: 1) được sản sinh thậm chí khi vắng mặt lignin, 2) thể hiện trong quá trình chuyển hoá thứ cấp, 3) được sản sinh khi hạn chế nguồn cacbon, lưu huỳnh hoặc nitơ, 4) ức chế mạnh bởi glutamat và một số aminoaxit khác, 5) nhạy cảm với kim loại hiếm, 6) có khoảng pH tối ưu hẹp (4 ÷ 5) và bị tác động nhiều khi nồng độ oxy thay đổi.

Tác dụng khử màu của nấm cũng như phân huỷ lignin là hiện tượng chuyển hoá thứ cấp và có thể quy về chuyển hoá lignin vì lignin và sản phẩm phân huỷ của lignin là nguồn gây màu chủ yếu trong nước thải từ E₁.

Điều kiện tối ưu để nấm phát triển và điều kiện tối ưu để khử màu là không đồng nhất. Khoảng pH tối ưu để nấm sinh trưởng là 4.3 ÷ 4.8. Do đó, quá trình khử màu sẽ bị kìm hãm khi pH nhỏ hơn 4.0 hoặc lớn hơn 5.0, vì nấm kém phát triển. Nhiệt độ tối ưu để nấm sinh trưởng là 40°C, trong khi đó quá trình khử màu không bị giới hạn trong khoảng nhiệt độ như vậy. Tuy nhiên, tốc độ cũng giảm một ít khi nhiệt độ giảm xuống 25°C.

Hoạt động khử màu của nấm đòi hỏi có oxy và chất cung làm cơ chất (co - substrate). Nhưng không giống như sự sinh trưởng của nấm, việc cung cấp thêm nguồn nitơ là không cần thiết.

Eaton và đồng tác giả đã nghiên cứu quá trình khử màu dưới tác động của *P. chrysosporium*. Loài nấm này cần cơ chất sinh trưởng cho quá trình làm mất màu như khi chúng phân huỷ lignin. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, bùn ban đầu giàu xenluloza rất thích hợp cho quá trình này. Nấm cần bề mặt cố định cho sinh trưởng trong giai đoạn đầu để khử màu có hiệu quả.

Thiết bị phản ứng có màng cố định trong cơ cấu tiếp xúc sinh học dạng roto (RBC) hiện được sử dụng để xử lý nước thải được cho là rất hiệu quả. RBC bảo đảm cho quá trình thông khí. Quá trình khử màu được tăng cường đáng kể dưới tác dụng của môi trường giàu oxy.

Giai đoạn sinh trưởng là cần thiết trước khi quá trình khử màu bắt đầu. Trong giai đoạn này, dưỡng chất nitơ giảm, nấm bắt đầu tấn công phân huỷ lignin và làm mất màu hỗn hợp.

Thiết bị khử màu dựa trên sợi nấm MyCoR (mycelial color removal) có màng cố định được nạp chất dinh dưỡng sinh trưởng, các chất này gồm cả bùn ban đầu làm nguồn carbon. Thiết bị được cấy loại nấm thích hợp. Tuỳ từng nhà máy, bùn cung cấp một số khoáng chất và nguyên tố hiếm cũng như nguồn carbon. Bùn thứ cấp giàu nitơ cũng

dược dùng để cung cấp nitơ cần thiết cho sợi nấm sinh trưởng. Sau khi sợi nấm sinh trưởng trên bề mặt thiết bị phản ứng, nấm chuyển hoá hết nitơ sẵn có và trở thành tác nhân phân huỷ lignin (giai đoạn sinh trưởng đầu tiên là 2 ÷ 4 ngày). Sau đó, thiết bị có thể hoạt động trong 60 ngày. Theo phương pháp này, sau 48 giờ xử lý, có thể chuyển hoá 70% hợp chất clo hữu cơ thành clorua vô cơ và giảm một nửa COD hoặc BOD.

Trong quá trình xử lý sinh học, ta có thể kết hợp sử dụng cả nấm và vi khuẩn. Yin và đồng tác giả đã làm giảm TOCl, COD cũng như cường độ màu trong dòng thải của công đoạn tẩy xenluloza sulfat gỗ lá kim bằng cách phối hợp sử dụng nấm và vi khuẩn. Trong sáu hệ nấm mùn trắng/ vi khuẩn đã nghiên cứu, các tác giả chỉ thay đổi mức độ xử lý nấm. Trong ba phương án, công nghệ siêu lọc được áp dụng để nâng cao nồng độ clolignin phân tử lượng lớn, giảm thể tích dịch thải trước khi xử lý nấm (để giảm chi phí). Phương án tốt nhất là sử dụng siêu lọc/ nấm mùn trắng/ vi khuẩn, giảm được 71% TOCl, 50% COD và 65% cường độ màu trong dòng chất thải. Xử lý bằng nấm tạo khả năng cho vi khuẩn phân huỷ các chất hữu cơ đã khử clo. Nấm có khả năng tách clo từ clo lignin. Nấm có thể tấn công cả clolignin phân tử lượng thấp cũng như loại phân tử lượng lớn.

Guo và đồng tác giả đã sử dụng roto tiếp xúc sinh học để xử lý các chất mêtaphenol như pentaclophenol, 2,4,6-triclophenol, 2,4-diclophenol, 4,5-dicloguaiacol và 4,5,6-tricloguaiacol trong môi trường nước nguyên chất. Họ nhận thấy, tại nồng độ 30 mg/l, 80 ÷ 85% clophenol và cloquaiacol bị phân huỷ sau 3 ÷ 4 giờ xử lý. Trong khi đó, một số hợp chất trên bị metyl hoá thành cloanisol và cloveratrol.

Messner và đồng tác giả đã đề xuất một quá trình xử lý tương tự, đó là MyCoPOR. Trong quá trình này, chất mang có cấu trúc xốp được cấy bào tử *Phanerochaete chrysosporium*. Các thử nghiệm được tiến hành với trường hợp có và không có chất mang cấu trúc xốp đã chỉ ra rằng, mức khử màu dòng thải E₁ từ công đoạn tẩy bột sulfit tăng từ 50% (không có chất mang xốp) lên 70 ÷ 80 (khi dùng chất mang xốp).

Trong quá trình khử màu, 70% AOX cũng bị giảm khi ta sử dụng chất mang xốp. Nếu dường chất được thay thế và dòng thải tách hàng ngày, thời gian hoạt động hiệu quả của sợi nấm có thể kéo dài 6 ÷ 8 tuần, phụ thuộc vào giống nấm.

Hệ thống lọc nhỏ giọt được coi là có hiệu quả nhất để phân huỷ chất thải. Mức độ khử màu dòng thải E, có thể đạt 70% khi thông khí AOX có thể giảm 60%. Quá trình phân huỷ diễn ra nhanh nhất trong 3 ÷ 6 giờ đầu tiên, giảm khoảng 50% cường độ màu và AOX.

Một loài nấm mùn trắng khác cũng hoạt động tốt, đó là *Coriolus versicolor*. Loài nấm này cần nguồn cơ chất sinh trưởng là xenluloza hoặc glucoza để phân huỷ lignin thành cacbon dioxit. Điều kiện nuôi cấy thuận lợi cho phân huỷ lignin tương tự như điều kiện xúc tiến khử màu bằng nấm.

Livernoche và đồng tác giả nhận thấy *C. versicolor* trong dịch nuôi cấy có thể làm giảm 60% cường độ màu của dòng thải chung từ công đoạn tẩy trong 6 ngày, với sự có mặt của saccaroza. Khử màu dòng thải hiệu quả hơn khi nồng độ đường (cơ chất sinh trưởng) cao và lượng nấm lớn.

Khi xử lý bằng loại nấm này nhưng được cố định trên các hạt gel canxi alginat, mức khử màu có thể đạt 80% sau ba ngày hoạt động, với sự có mặt của saccaroza. Trong quá trình khử màu, pH của dòng chất thải giảm từ 5.7 xuống còn 3.6, có lẽ do xuất hiện các axit hữu cơ qua quá trình chuyển hoá của nấm cố định. Nhưng sự mất màu không phải do giảm pH.

Quá trình xử lý không chỉ tác động tới sắc thể ở dạng hòa tan mà còn ảnh hưởng tới cả chất rắn lơ lửng. Các chất rắn (thu được nhờ ly tâm) trước khi xử lý mầu thường có màu nâu sẫm. Sau bốn ngày xử lý bằng nấm, chất rắn có màu nâu nhạt. Các hạt với sợi nấm cố định vẫn có màu sáng trong suốt quá trình thí nghiệm, không có biểu hiện nào về sự tích luỹ chất mang màu.

Quá trình khử màu diễn ra ở pH = 5.0 nhanh hơn ở pH = 7.0.

Các hạt gel tái sử dụng cũng có khả năng làm giảm cường độ màu một cách hiệu quả khi có mặt không khí, nhưng không hoạt động được trong điều kiện kỵ khí.

Thiết bị sinh học kiểu thông khí sử dụng hạt canxi alginat để cố định nấm *C. versicolor* đã được Royer sử dụng để nghiên cứu khử màu liên tục dòng chất thải từ nhà máy xenluloza sulfat. Dòng thải dùng trong nghiên cứu chứa saccaroza, không có nguồn dưỡng chất nào khác. Một mô hình động học đã được đưa ra để diễn tả quá trình khử màu dưới tác dụng của nấm, nhưng không làm sáng tỏ cơ chế về hoá học liên quan tới phản ứng khử màu.

Sử dụng trực tiếp sợi nấm *C. versicolor* ở dạng lơ lửng là không khả thi vì có khó khăn liên quan tới độ nhớt, khả năng chuyển oxy và vẫn đề tái sử dụng nấm. Do đó, ta cho nấm sinh trưởng dưới dạng viên, nhờ thế loại bỏ khó khăn liên quan đến tái sử dụng sinh khối và tạo điều kiện tiến hành quá trình với lượng lớn.

Tốc độ khử màu nhờ viên nấm cấy từng mẻ nhanh gấp hàng chục lần so với nuôi cấy liên tục trong cùng điều kiện.

Bergbauer và Karaepelin nhận thấy *C. versicolor* phân huỷ một cách hiệu quả clolignin trong dòng chất thải từ khâu tẩy trắng. Sau 9 ngày xử lý bằng nấm, trên 50% clolignin chuyển hoá, giảm 39% AOX và 84% cường độ màu. Trong thiết bị sinh học của phòng thí nghiệm, với 0,8% glucoza và 12 mM amoni sulfat, khoảng 88% chất màu bị phân huỷ sau ba ngày. Đồng thời, nồng độ AOX giảm từ 40mg/l vào thời điểm ban đầu xuống còn 21.9 mg/l sau hai ngày hoạt động. Khi dùng maltoza thay cho glucoza, cường độ màu và AOX cũng giảm tương tự.

Bajpai và đồng tác giả sử dụng *T. versicolor* để khử màu chất thải từ E₁. Các viên nấm sợi oxy hoá các sắc thể của chất thải khi có mặt một trong số các chất cùng làm cơ chất sau: saccaroza, glucoza, maltoza, tinh bột, etanol, cacboxymetylxenluloza, xenluloza tinh thể và bột giấy. Mức khử màu cao nhất đạt được trong trường hợp dùng glucoza. Giá trị pH tối ưu là 4,5, nhiệt độ tối ưu là 30°C.

Trong thiết bị gián đoạn xử lý dòng chất thải có 7000 đơn vị màu trong một lít, mức khử màu tốt nhất là 93% đạt được sau 48 giờ hoạt động; COD giảm 35%. Trong khi đó, ở thiết bị hoạt động liên tục, mức giảm tương tự về COD và cường độ màu đạt được sau 38 giờ. Khả năng khử màu của viên sợi nấm không bị mất sau 30 ngày hoạt động liên tục.

Các tác giả này cũng sử dụng *T. versicolor* để khử màu dòng chất thải từ nhà máy bột giấy sử dụng phụ phẩm nông nghiệp làm nguyên liệu. Khi xử lý dòng thải có 18.500 đơn vị màu, mức giảm màu tối đa là 92%, mức giảm COD là 69%.

Theo Royer và đồng tác giả, quá trình sử dụng viên sợi nấm *C. versicolor* để khử màu dịch thải sulfat đã qua siêu lọc ở điều kiện không thanh trùng, mức tổn thất hoạt tính là rất nhỏ. Tốc độ khử màu tỷ lệ thuận với nồng độ chất thải. Tốc độ này thấp hơn so với tốc độ đạt được trong quá trình MyCoR. Điều này có thể do thí nghiệm tiến hành ở nhiệt độ thấp (22°C) và do sử dụng loại viên có đường kính tương đối lớn, hạn chế hoạt động của vi sinh vật so với nấm ở trạng thái tự do dùng trong quá trình MyCoR.

Marton và đồng tác giả nhận thấy *C. versicolor* làm nhạt màu nâu thâm đặc trưng của dung dịch lignin trong kiềm. Song họ đã xác định được rằng khoảng 1/2 sắc thể và 1/4 hợp chất thơm được hoàn nguyên từ tế bào nấm bằng cách trích ly kiềm. Như vậy, có thể kết luận rằng hiện tượng hấp phụ cũng đóng vai trò quan trọng trong phân huỷ lignin. Quá trình khử màu cũng diễn ra trong điều kiện kỵ khí nhưng ở mức độ thấp hơn.

Xử lý chất thải từ khâu kiềm hoá đầu tiên (E_1) bằng ozon và nấm *C. versicolor* đã được Roy - Arcand tiến hành 1991. Xử lý ozon và xử lý sinh học đều phân huỷ khá hiệu quả các chất màu, nhưng nấm phân huỷ mạnh hơn, thể hiện qua mức giảm COD. Các hợp chất clophenol một nhân thơm cũng như độc tính của chất thải giảm một phần qua ozon hoá. Các hợp chất này bị phân huỷ hoàn toàn sau khi qua khâu xử lý sinh học.

Kết quả phân tích phân bố khối lượng phân tử cho thấy, trong cả hai quá trình xử lý (ozon và sinh học), các phân tử có kích thước khác nhau đều bị phân huỷ với mức độ gần như nhau. Kết hợp xử lý nhanh bằng ozon với xử lý bằng nấm ở bước tiếp theo là phối hợp hoạt động giữa hai cơ chế khử màu đối với dòng chất thải từ E₁.

Để so sánh, dòng chất thải được xử lý sơ bộ hoặc bằng ozon hoặc bằng sinh khối. Nồng độ ozon dao động trong khoảng 110 ÷ 160 mg/l; sinh khối *C. versicolor* (2 ÷ 5 g/l - theo khối lượng ướt), thời gian xử lý sơ bộ bằng nấm là 24 giờ. Sau khâu xử lý sơ bộ bằng ozon hoặc nấm, chất thải tiếp xúc với *C. versicolor* trong năm ngày.

Các tác giả nhận thấy, xử lý sơ bộ bằng ozon hiệu quả hơn so với sử dụng nấm.

Sau 20 giờ tiếp xúc, cường độ màu giảm 46 ÷ 53% đối với dòng thải xử lý sơ bộ bằng ozon, so với 29% trong trường hợp sử dụng nấm đơn thuần.

Vai trò của ozon quan trọng nhất trong 24 giờ đầu tiên tiếp sau khâu xử lý sơ bộ. Xử lý trước bằng ozon cũng tạo thuận lợi nhiều hơn để nấm tiếp cận với các chất hữu cơ.

Trong dây chuyền tẩy trắng, sử dụng giai đoạn tẩy bằng ozon (Z) để thay thế một phần clo cũng là biện pháp thích hợp nhằm giảm bớt các hợp chất clophenol phân tử lượng thấp có độ độc cao và tạo điều kiện thuận lợi cho khâu xử lý chất thải bằng vi sinh vật.

Một loại nấm mùn trắng nữa được Belsare sử dụng để khử màu và phân huỷ các mảnh lignin trong dòng chất thải của nhà máy bột và giấy, đó là *Schizophyllum commune*.

Loại nấm này phân huỷ các sản phẩm từ lignin khi có mặt nguồn cacbon dễ chuyển hoá. Khi thêm nguồn cacbon và nitơ vào hệ, ta có thể nâng cao hiệu quả khử màu của nấm và giảm BOD cũng như COD của dòng chất thải. Saccharoza được coi là nguồn cacbon tốt nhất để nấm phân huỷ dẫn xuất từ lignin.

Dưới tác dụng của *S. commune* trong thời gian hai ngày, phần lớn các hợp chất từ lignin đều bị phân huỷ. Hiệu quả xử lý chất thải đạt

cao ở pH = 4 ÷ 5 và kết hợp thông khí. Ở điều kiện tối ưu, sau hai ngày cấy nấm, *S. commune* làm giảm 90% cường độ màu của dòng thải, đồng thời giảm 70% BOD, 72% COD.

Theo Fukuzumi, loại nấm mùn tráng *Tinctoporia borbonica* cũng có khả năng làm nhạt màu dịch thải nhà máy sản xuất xenluloza sulfat. Sau 4 ngày xử lý bằng loại nấm này cường độ màu có thể giảm 99%. Phân tích UV nước lọc từ môi trường nuôi cấy cho thấy, hàm lượng cloolignin và các sản phẩm phân huỷ khác giảm theo thời gian. Các chất ô nhiễm hoàn toàn bị phân huỷ sau 14 ngày.

Nấm *Aspergillus niger* cũng có thể khử màu nước thải từ nhà máy bột giấy. Loài nấm này có khả năng làm giảm 81% cường độ màu và 43% BOD, 41% COD sau hai ngày hoạt động.

Tono và đồng tác giả nhận thấy một số loài thuộc *Aspergillus* và *Penicillium* làm giảm 90% cường độ màu sau một tuần xử lý ở 30°C và pH = 6.8. Sau đó, Milstein và đồng tác giả cũng thông báo rằng, các vi sinh vật này có thể phân huỷ mạnh các clophenol cũng như các clo hữu cơ khác từ dịch thải phân xưởng tẩy trắng.

Phần lớn TOCl cũng như chất màu của nước thải đều bắt nguồn từ phần cloolignin phân tử lượng lớn. Do đó, công trình nghiên cứu trong tương lai cần tập trung vào việc xử lý các hợp chất này. Các vi khuẩn chỉ phân huỷ mạnh clo hữu cơ phân tử lượng dưới 1000. Vì vậy, cần có các công trình nghiên cứu làm giảm khối lượng phân tử cloolignin hoặc tách phần cloolignin phân tử lượng lớn trước khi xử lý sinh học.

Có ba phương án làm giảm khối lượng phân tử của cloolignin:

- Sử dụng oxy trong giai đoạn tẩy trắng đầu tiên và nâng cao mức thay thế ClO₂ cho Cl₂ trong dây chuyền tẩy trắng bằng hoá chất:

- Xử lý sinh học hai giai đoạn:

- Xử lý sinh hoá sau đó xử lý sinh học.

Ngoài ra, ta có thể kết hợp thêm các phương pháp khác. Qua khâu siêu lọc, ta có thể tách riêng phần phân tử lượng lớn, khả năng xử lý sinh học đối với phần đi qua màng nhờ đó được tăng cường. Phương

pháp khác là kết tủa phần clo lignin phân tử lượng lớn, phần chất còn lại dễ xử lý hơn bằng tác nhân sinh học.

* *Xử lý chất thải bằng enzym:*

Một số loại enzym có khả năng phân huỷ chất màu và AOX từ dòng thải nhà máy bột - giấy.

Peroxidaza, laccaza là các loại enzym quan trọng nhất trong lĩnh vực này. Phương pháp xử lý dựa vào enzym có một số ưu điểm so với phương pháp vật lý hoặc hoá học. Ở đây enzym chỉ đóng vai trò xúc tác, không cần lượng lớn theo phương trình tỷ lệ. Các hệ vi khuẩn cũng như enzym đã tách ra - peroxidaza và laccaza - có thể làm giảm độc tính của dòng thải nhờ polyme hoá, làm cho các chất phenol không clo hoá hoặc clophenol phân tử lượng thấp trở nên khó tan trong nước.

Các enzym lignin peroxidaza được sản sinh từ nấm mùn trắng có khả năng phân huỷ hàng loạt chất hữu cơ gây ô nhiễm, bao gồm biphenyl chứa nhiều nhóm thế clo (PCB), DDT, indan, anilin clo hoá, các phenol chứa nhiều nhóm thế clo như PCP và clolignin...

Lyr nhận thấy laccaza của *T. versicolor* có thể phân huỷ một phần hợp chất clo của PCP.

Hammel và Tardone chỉ ra rằng peroxidaza từ *P. chrysosporium* có thể tách clo từ PCP và 2,4,6-triclophenol.

Arcand và Archibald đã tiến hành nghiên cứu một cách hệ thống quá trình phân huỷ các hợp chất clophenol trong dòng thải từ nhà máy bột - giấy bằng laccaza của *T. versicolor*. Đa số laccaza tiết ra từ *T. versicolor* có thể declo hoá nhiều loại hợp chất clophenol. Tốc độ và mức độ giải phóng Cl⁻ phụ thuộc nhiều vào cơ chất và nồng độ enzym. Quá trình declo hoá xảy ra kèm theo polyme hoá mạnh các cơ chất.

Paice và Jurasek đã sử dụng peroxidaza làm xúc tác khử màu chất thải từ khâu tẩy trắng. Khả năng khử màu ở môi trường trung tính với sự có mặt của hydro peroxit tăng lên khi thêm peroxidaza. Không có quá trình kết tủa diễn ra khi khử màu. Quá trình xúc tác (20 mg peroxidaza/lít) diễn ra trong khoảng nồng độ peroxit (0,1 ÷ 800 mM). Nhưng ảnh hưởng rõ rệt nhất thể hiện trong khoảng nồng độ peroxit 1

$\text{mM} \div 100 \text{ mM}$. Giá trị pH tối ưu cho quá trình xúc tác là 5.0. So sánh với quá trình khử màu bằng nấm sợi *C. versicolor*, tốc độ khử màu bằng peroxit phôi hợp với peroxidaza lúc đầu nhanh hơn, nhưng sau 45 giờ hoạt động, mức độ khử màu bằng nấm lại cao hơn. Khi thêm peroxidaza vào dòng chất đã xử lý bằng enzym, quá trình xúc tác bổ sung hầu như không diễn ra. Như vậy, hệ peroxit / peroxidaza không hoàn toàn thể hiện phương thức chuyển hóa mà nấm đã sử dụng.

Paice và Jurasek đã đưa ra giả thuyết để giải thích hoạt động của enzym trong quá trình khử màu. Glucoza được tế bào nấm sử dụng để sản sinh peroxidaza. Một trong số các enzym ngoại bào thường thấy trong nấm mùn trắng là peroxidaza. Có thể enzym này oxy hoá các sắc tố và làm mất màu nước thải.

Forss và đồng tác giả cho rằng, sử dụng laccaza kết hợp với thông khí có thể làm giảm trên 90% lượng hợp chất phenol trong nước thải. Khối lượng các hợp chất clophenol cũng giảm 75 ÷ 99%, tùy thuộc loại hợp chất phenol.

Call được cấp bằng sáng chế 1992 về quá trình khử màu và loại bỏ chất gây ô nhiễm trong dòng chất thải từ nhà máy bột và giấy. Trong quá trình này, laccaza từ *C. versicolor* được sử dụng, kết hợp với các chất oxy hoá (H_2O_2 , O_2 và oxy không khí) để xử lý các hợp chất phenol và chất thơm khác. Các sản phẩm nguồn gốc lignin trong nước thải hầu như bị polyme hoá hoàn toàn, nhiều hơn 20 ÷ 50% so với trường hợp dùng laccaza đơn thuần. Khoảng 70 ÷ 90% hợp chất nguồn gốc lignin được chuyển về dạng không tan, có thể tách ra nhờ kết bong và lọc.

Ferrer và đồng tác giả, 1991, đã sử dụng lignin peroxidaza ở dạng cố định để khử màu dòng chất từ nhà máy xyluloza sulfat. Các enzym mới này được gọi là pulpaza, do thế đột biến của *P. chrysosporium* tiết ra. (Các enzym này là kết quả nghiên cứu của Farrel - được cấp bằng phát minh 1987).

LỜI KẾT

Hai tập của cuốn “**Cơ sở Hoá học Gỗ và Xenluloza**” bao gồm 12 chương, đề cập tới cấu tạo, thành phần hoá học, tính chất vật lý, hoá lý, phản ứng hoá học và ứng dụng các hợp phần của gỗ cũng như nguyên liệu phi gỗ.

Các cấu tử quan trọng nhất của gỗ là xenluloza, hemixenluloza và lignin; đó là các hợp chất cao phân tử tự nhiên. Về phương pháp luận, khi nghiên cứu các hợp chất này, tác giả đặt chúng trong phạm trù của Hoá học Polyme và Hoá lý Polyme. Các cấu tử của gỗ được xem xét trong nhiều chương khác nhau, nhưng gắn kết chặt chẽ với nhau, dựa trên phương pháp luận có tính chất xuyên suốt đó.

Các chất trích ly không tham gia vào cấu trúc thành tế bào gỗ. Đa số chất trích ly là hợp chất phân tử thấp, chỉ một phần nhỏ là hợp chất cao phân tử. Chất trích ly là nguyên liệu quý trong công nghệ hoá, nhất là tổng hợp hữu cơ, hoá dược, hoá mỹ phẩm, hương liệu, hoá chất bảo vệ thực vật, công nghệ giấy... Một số loại chất trích ly cũng được sử dụng dưới dạng hợp chất cao phân tử.

Ngược lại các hợp chất cao phân tử của gỗ, ngoài ứng dụng dưới dạng polyme, chúng cũng được chuyển hoá để sử dụng dưới dạng chất hữu cơ phân tử thấp, sử dụng trong công nghệ hoá, y dược, hoá chất cơ bản...

Xenluloza là hợp chất được sử dụng rộng rãi nhất dưới dạng polyme tự nhiên hoặc bán tổng hợp. Xenluloza và dẫn xuất có mặt trong nhiều lĩnh vực sản xuất và đời sống, như sợi dệt, chất dẻo, phim ảnh, vật liệu composit, giấy, màng lọc, sợi lọc, sợi trao đổi ion, chất mang cố định enzym...

Trong cuốn sách này, tác giả cũng bước đầu đề cập tới xu thế mới của thế giới, đó là ứng dụng công nghệ sinh học dựa trên vi sinh vật và enzym phân huỷ thực vật. Ở Việt Nam, trong tương lai gần, công nghệ sinh học cần phải và có thể được áp dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực sản xuất và bảo vệ môi trường, nhất là trong công nghiệp xenluloza – giấy.

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
CÁC TỪ VIẾT TẮT	5

Chương 7 **HEMIXENLULOZA VÀ POLYURONIT**

7.1. GIỚI THIỆU CHUNG	7
7.2. HEMIXENLULOZA	8
7.2.1. Hemixenluloza gỗ lá kim	9
7.2.1.1. <i>Galactoglucomannan</i>	9
7.2.1.2. <i>Arabinoglucuronoxylan</i>	10
7.2.1.3. <i>Arabinogalactan</i>	12
7.2.2. Hemixenluloza gỗ lá rộng	13
7.2.2.1. <i>Glucuronoxylan</i>	13
7.2.2.2. <i>Glucomannan</i>	14
7.2.3. Sự phân bố hemixenluloza trong gỗ	17
7.2.4. Phương pháp chiết tách hemixenluloza	17
7.2.5. Phản ứng hóa học của hemixenluloza và vai trò của hemixenluloza trong kỹ thuật	19
7.3. PECTIN VÀ CÁC CHẤT PECTIN	29

Chương 8 **LIGNIN – KHÁI NIỆM CHUNG**

8.1. CẤU TẠO PHÂN TỬ LIGNIN	34
8.1.1. Nghiên cứu lignin qua phản ứng phân huỷ	34
8.1.2. Nghiên cứu lignin qua quá trình sinh tổng hợp	36
8.1.2.1. <i>Sinh tổng hợp tiền chất của lignin</i>	36
8.1.2.2. <i>Quá trình dehydro hoá tiền chất của lignin</i>	39
8.1.3. Các loại liên kết giữa các đơn vị phenylpropan	43

8.1.4. Các nhóm chức trong lignin	46
8.1.5. Hình dung về cấu tạo phân tử lignin	47
8.2. TƯƠNG TÁC HOÁ LÝ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC GIỮA LIGNIN VÀ CACBOHYDRAT	48
8.3. VẤN ĐỀ TRẬT TỰ SẮP XẾP - TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ DUNG DỊCH LIGNIN	50
8.3.1. Trật tự sắp xếp các phân tử lignin	50
8.3.2. Dung dịch lignin và tính chất vật lý của lignin	53
8.4. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN BỊ MẪU LIGNIN	56
8.5. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH LIGNIN	57
8.5.1. Phương pháp phân huỷ mẫu	57
8.5.2. Phương pháp không phá huỷ mẫu	59
8.6. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA LIGNIN	60

Chương 9

**PHẢN ỨNG CỦA LIGNIN TRONG QUÁ TRÌNH NẤU
XENLULOZA THEO PHƯƠNG PHÁP SULFAT VÀ SULFIT** 61

9.1. PHẢN ỨNG CỦA LIGNIN KHI NẤU XENLULOZA THEO PHƯƠNG PHÁP XÚT VÀ SULFAT	61
9.1.1. Phản ứng của lignin khi nấu xenluloza theo phương pháp xút	63
<i>9.1.1.1. Khả năng phân huỷ liên kết ete ở nhóm metoxy</i>	63
<i>9.1.1.2. Phản ứng của cấu trúc ete ở C_α</i>	63
<i>9.1.1.3. Phản ứng của cấu trúc ete C_β</i>	69
<i>9.1.1.4. Phản ứng ngưng tụ lignin</i>	73
9.1.2. Vai trò natri sulfua khi nấu xenluloza theo phương pháp sulfat	75
<i>9.1.2.1. Ngăn ngừa phản ứng ngưng tụ và phân huỷ liên kết ete giữa các monome</i>	75
<i>9.1.2.2. Phân huỷ liên kết ete methylaryl trong đơn vị phenylpropan</i>	79

9.2. PHẢN ỨNG CỦA LIGNIN TRONG QUÁ TRÌNH NẤU XENLULOZA THEO PHƯƠNG PHÁP SULFIT	80
9.2.1. Tác nhân nucleophil trong quá trình sulfit	81
9.2.2. Phản ứng hóa học ở các nhóm cấu trúc của lignin trong quá trình sulfit axit	84
9.2.2.1. <i>Phản ứng ở cấu trúc ete mạch hở</i>	84
9.2.2.2. <i>Phản ứng ở cấu trúc ete mạch vòng</i>	87
9.2.2.3. <i>Cấu trúc lignin có liên kết C=C ở α và β</i>	88
9.2.2.4. <i>Cấu trúc lignin chứa nhóm carbonyl</i>	91
9.2.2.5. <i>Phản ứng ngưng tụ lignin trong môi trường axit</i>	92
9.2.3. Phản ứng hóa học ở các nhóm cấu trúc của lignin trong quá trình sulfit trung tính và sulfit môi trường kiềm	93
9.2.3.1. <i>Quá trình sulfit trung tính</i>	93
9.2.3.2. <i>Quá trình sulfit môi trường kiềm</i>	97
 Chương 10 CÁC CHẤT TRÍCH LY	98
 10.1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ CÁC CHẤT TRÍCH LY	98
10.2. CÁC LOẠI CHẤT TRÍCH LY	100
10.2.1. Các hợp chất mạch béo	100
10.2.2. Các chất tecpen và tecpenoit	103
10.2.2.1. <i>Monotecpen và tecpenoit</i>	105
10.2.2.2. <i>Sesquitecpen và dẫn xuất</i>	116
10.2.2.3. <i>Ditecpen và dẫn xuất</i>	118
10.2.2.4. <i>Tritecpen và dẫn xuất</i>	121
10.2.3. Các hợp chất sterol	123
10.2.4. Flavonoid	124
10.2.5. Các chất tannin	131
10.2.6. Lignan	134
10.2.7. Các hợp chất stylben	135
10.2.8. Các hợp chất tropolon	136
10.2.9. Cacbohydrat	137

10.3. BIẾN ĐỔI HOÁ HỌC CỦA CHẤT TRÍCH LY TRONG QUÁ TRÌNH NẤU XENLUZOZA	138
10.4. ỨNG DỤNG CÁC CHẤT TRÍCH LY	140

Chương 11
PHẢN ỨNG HOÁ HỌC TRONG
QUÁ TRÌNH TẨY TRẮNG XENLUZOZA

11.1. TẨY TRẮNG TRÊN CƠ SỞ PHÂN HUỲ LIGNIN	147
11.1.1. Phản ứng của lignin	148
<i>11.1.1.1. Phân huỳ lignin và tẩy trắng dựa trên clo và hợp chất của clo</i>	148
<i>11.1.1.2. Phân huỳ lignin và tẩy trắng bằng tác nhân phi clo</i>	154
11.1.2. Phản ứng của cacbohydrat	159
<i>11.1.2.1. Phản ứng của cacbohydrat dưới tác dụng của clo và hypoclorit</i>	159
<i>11.1.2.2. Phản ứng của cacbohydrat dưới tác dụng của oxy</i>	160
11.1.3. Phản ứng của chất trích ly	164
11.2. TẨY TRẮNG TRÊN CƠ SỞ BẢO TOÀN LIGNIN	165
11.3. THỰC NGHIỆM VỀ DELIGNIN HOÁ VÀ TẨY TRẮNG BẰNG TÁC NHÂN PHI CLO	166
11.3.1. Phân huỳ lignin và tẩy trắng bằng oxy trong môi trường kiềm	166
<i>11.3.1.1. Sử dụng magie clorua và một số muối magie khác làm chất ức chế phản ứng phân huỳ polysaccharit</i>	167
<i>11.3.1.2. Sử dụng natri silicat, magie silicat, magie oxit và các hợp chất khác của magie làm tác nhân bảo vệ polysaccharit</i>	167
<i>11.3.1.3. Tẩy trắng bằng oxy trong kiềm với chất bảo vệ là dithionit và polysulfua</i>	168
<i>11.3.1.4. Sử dụng muối magie ở dạng phức để bảo vệ polysaccharit</i>	169
11.3.2. Tẩy trắng bảo toàn lignin bằng cách sử dụng peroxit hữu cơ	171
11.3.3. Nấu xenluloza bằng oxy hoặc peroxit trong môi trường kiềm	172

Chương 12
CÔNG NGHỆ SINH HỌC VÀ ỨNG DỤNG

175

12.1. VI SINH VẬT VÀ CÁC ENZYM PHÁ HUỶ TẾ BÀO THỰC VẬT	175
12.1.1. Vi sinh vật phân huỷ các cấu tử của tế bào thực vật	175
12.1.1.1. <i>Nấm</i>	175
12.1.1.2. <i>Vi khuẩn</i>	181
12.1.2. Enzym phân huỷ các cấu tử của tế bào thực vật	183
12.2. PHÂN HUỶ XENLULOZA	185
12.2.1. Các vi sinh vật sản sinh enzym phân huỷ xenluloza	185
12.2.2. Các enzym phân huỷ xenluloza	191
12.2.2.1. <i>Sự điều tiết quá trình sản sinh xenlulaza</i>	191
12.2.2.2. <i>Tính chất phân tử</i>	193
12.2.2.3. <i>Tổ chức vùng của xenlulaza</i>	199
12.2.2.4. <i>Tính chất xúc tác</i>	205
12.2.3. Phương pháp thực nghiệm đối với các enzym phân huỷ xenluloza	209
12.2.4 Công nghệ sinh học dựa trên tác nhân phân huỷ xenluloza	210
12.3. PHÂN HUỶ LIGNIN	215
12.3.1. Vi sinh vật phân huỷ lignin	215
12.3.2. Các enzym phân huỷ lignin	221
12.3.2.1. <i>Lignin peroxidaza</i>	222
12.3.2.2. <i>Mangan peroxidaza</i>	224
12.3.2.3. <i>Laccaza</i>	226
12.3.2.4. <i>Các enzym phát sinh H_2O_2</i>	228
12.3.2.5. <i>Oxidoreductaza</i>	229
12.3.3. Phương pháp thực nghiệm đối với enzym phân huỷ lignin	231
12.3.4. Khả năng ứng dụng công nghệ sinh học dựa trên các loại enzym phân huỷ lignin	233
12.4. PHÂN HUỶ HEMIXENLULOZA	236
12.4.1. Các vi sinh vật sản sinh enzym phân huỷ hemixenluloza	236

12.4.2. Các enzym phân huỷ hemixenluloza	239
12.4.2.1. Các enzym phân huỷ xylan	239
12.4.2.2. Các enzym phân huỷ mannan	247
12.4.3. Phương pháp thử nghiệm đối với enzym phân huỷ hemixenluloza	250
12.4.4. Công nghệ sinh học dựa trên các enzym phân huỷ hemixenluloza	252
12.5. CÔNG NGHỆ SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP XENLULOZA - GIẤY	254
12.5.1. Chuẩn bị bột xenluloza theo phương pháp sinh học	255
12.5.1.1. Vai trò của nấm trong delignin hoá để chuẩn bị bột xenluloza	256
12.5.1.2. Vai trò của các enzym trong quá trình sản xuất xenluloza - giấy	258
12.5.2. Vai trò của tác nhân sinh học trong xử lý chất thải từ nhà máy bột giấy	275
12.5.2.1. Thực trạng về môi trường	275
12.5.2.2. Xử lý chất thải từ công đoạn tẩy trắng	277
LỜI KẾT	292

**CƠ SỞ
HOÁ HỌC GỖ VÀ XENLULOZA
TẬP 2**

Tác giả: TS. HỒ SĨ TRÁNG

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
Chế bản: DƯƠNG VĂN QUYẾN
Vẽ bìa: HƯƠNG LAN

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội**

In 700 cuốn, khổ 16 x 24cm tại Xưởng in NXB Văn hóa Dân tộc.
Quyết định xuất bản số: 136–2006/CXB/115.2–06/KHKT–10/8/2006
In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2006.



1956 - 2006

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
**50 NĂM XÂY DỰNG
VÀ PHÁT TRIỂN**

206301

A standard barcode is located in a white rectangular box. Below the barcode, the number "8 935048 963012" is printed.

Giá: 44.000đ