

CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO COMPOZIT SỬ DỤNG TRONG HẤP THỤ DẦU

1. Cơ sở lý thuyết

Laurylmetacrylat (LMA) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$, butylacrylat (BA) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9$ là các dẫn xuất este của axit methacrylic, axit acrylic tồn tại ở trạng thái lỏng ở điều kiện bình thường, có khả năng hoà tan trong một số dung môi hữu cơ nhưng không hoà tan trong nước. Styren là một vinyl thơm, cũng tồn tại trạng thái lỏng ở điều kiện thường, hoà tan được trong nhiều dung môi hữu cơ nhưng không tan trong nước.

Cấu tạo của LMA, BA có chứa nhóm lưỡng cực cacbonyl và các nhóm ưa dầu kỵ nước, do đó copolyme tạo thành với sự có mặt của chất tạo lưới có khả năng phân tán tốt trên bề mặt nước, nó có khả năng trương trong dầu nhưng không hấp thụ nước. Các sản phẩm copolyme này có thể dùng làm chất thu hồi dầu nổi trên mặt nước. Nhờ có cấu trúc mạng lưới không gian ba chiều (dạng gel) có khả năng co giãn, dầu dễ dàng khuếch tán vào trong lòng copolyme, mạng lưới co giãn này được xem như là những cái bẫy dầu.

Khi hàm lượng của các monome và chất tạo lưới phù hợp thì cấu trúc vật liệu mềm dẻo, dễ phân tán trên mặt nước. Theo một số tác giả cho rằng copolyme tạo nên từ các dẫn xuất este khác nhau của axit methacrylic sử dụng benzoyl peroxit làm chất khởi đầu và chất tạo lưới thường dùng là chất có hai nối đôi trong phân tử như: divinyl benzen, ethylenglycol dimethacrylat để tạo ra được các liên kết ngang, thường được dùng để tạo ra vật liệu polyme hấp thụ dầu cao. Tuy nhiên khả năng hấp thụ dầu của copolyme còn phụ thuộc vào nhiệt độ của quá trình polyme hoá, nồng độ chất khởi đầu, tỷ lệ chất tạo lưới và mật độ lưới trong copolyme. Copolyme tạo ra giữa styren và LMA hoặc BA dùng chất khởi mào là benzoyl peroxit với chất tạo lưới là divinyl benzen có tính năng hấp thụ dầu cao. Điều đặc biệt là vật liệu tạo ra còn có sự tham gia của hạt sắt từ. Sản phẩm copolyme- hạt sắt từ được tạo ra có khả năng hấp thụ dầu cao, dễ dàng thu hồi lại sau khi hấp thụ dầu khi có tác dụng của từ trường mạnh bên ngoài.

2 Chế tạo vật liệu polyme mang hạt sắt từ

Hiện nay có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp copolyme nhưng trên cơ sở lý thuyết vật liệu copolyme mang hạt từ tính thì phương pháp đồng trùng hợp huyền phù là phù hợp nhất vì nó giúp phân bố đồng đều các hạt từ tính trong lòng polyme và đây cũng là phương pháp có nhiều ưu điểm để chế tạo copolyme. Trong quá trình đồng trùng hợp huyền phù, các hạt nhỏ của dung dịch monome và chất khởi đầu là bezoyl peoxit, chất tạo lưới divinyl benzen được phân tán vào trong pha thứ hai là nước – các monome sử dụng đều là các monome kỵ nước. Độ nhớt thấp của dung dịch huyền phù tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuấy trộn, và toả nhiệt phản ứng. Hơn nữa kích thước hạt của sản phẩm có thể điều chỉnh. Tuy nhiên, dung dịch huyền phù của những hạt tương đối lớn với sự phân bố kích thước hạt hẹp là rất khó ổn định trong giai đoạn đầu của quá trình đồng trùng hợp. Khả năng kết hợp lại giữa các hạt copolyme khi phản ứng là rất lớn. Chính vì vậy trong quá trình phản ứng phải dùng keo bảo vệ để ổn định các hạt huyền phù.

Tuy nhiên, để có thể tiến hành chế tạo vật liệu polyme mang hạt sắt từ bằng phương pháp đồng trùng hợp huyền phù, ta phải tiến hành xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ra copolyme với khả năng hấp thụ các sản phẩm dầu tương ứng. Để từ đó xác định được điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp copolyme. Do đó trước tiên ta phải tiến hành đồng trùng hợp khối, đồng trùng hợp dung dịch, vì các quá trình tiến hành nhanh, dễ quan sát, tốn ít hoá chất...

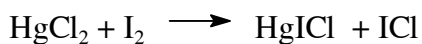
3 Các phương pháp đánh giá độ chuyển hoá

3.1 Xác định độ chuyển hoá bằng phương pháp chuẩn độ nổi đôi

Chuẩn bị dung dịch ICl

Dung dịch ICl có thể được xác định theo ba phương pháp khác nhau: phương pháp Hip (Hubl), phương pháp Vit (Wijs), phương pháp Hanui (Hanub), ở đây chúng tôi tiến hành theo phương pháp Hip.

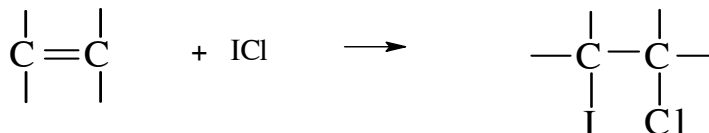
Phản ứng trong dung dịch Hip:





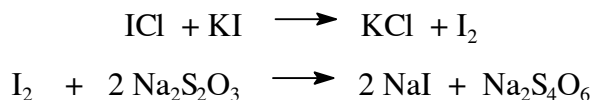
ICl có màu nâu, dưới tác dụng của không khí ẩm bị thủy phân tạo I_2O_5 bám trên thành bình.

Phản ứng vào liên kết đôi:



ICl có khả năng cộng hợp dễ dàng, chọn lọc và định hướng vào liên kết đôi.

Phản ứng chuẩn độ:



Chuẩn bị dung dịch Hip:

Hoà tan 25 g iot trong 500 ml etanol, 30g HgCl_2 trong 500 ml etanol. Hai dung dịch này giữ riêng trong hai bình thủy tinh sẫm màu có nút nhám. Trước khi tiến hành thử 48 giờ phải trộn lẫn hai dung dịch trên với thể tích bằng nhau. Trường hợp có lắng cặn phải đem lọc trước khi dùng.

Chuẩn bị dung dịch KI 10%

Dung dịch KI phải trong suốt, không màu, nếu có màu hơi vàng thì thêm từng giọt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N cho đến khi dung dịch mất màu hoàn toàn.

Cách tiến hành xác định phần trăm chuyển hoá:

Tại một thời điểm nhất định lấy chính xác 5 ml dung dịch phản ứng (hỗn hợp phản ứng) vào bình tam giác 250 ml có nút nhám, để nguội. Dùng pipét lấy chính xác 10 ml dung dịch Hip, đầy bình bằng nút nhám có tẩm dung dịch KI để tránh iot bay hơi, để bình vào trong tối khoảng 1 giờ, và khoảng 15 phút lắc một lần. Sau đó cho thêm vào bình 15 ml dung dịch KI 10%, lắc đều và lại để trong tối 10 phút rồi đem ra chuẩn độ với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N cho đến khi xuất hiện màu vàng nhạt, cho tiếp 1-2 ml dung dịch hồ tinh bột 1%, và tiếp tục chuẩn độ cho đến khi màu xanh hoàn toàn biến mất trong 30 giây.

Mẫu trắng không có sản phẩm được tiến hành tương tự như trên.

Tính kết quả: Phần trăm chuyển hoá được tính theo công thức:

$$H (\%) = \frac{C - C_i}{C}$$



$$\text{Với} \quad C_i = \frac{1}{2} \frac{(V_o - V) \cdot N}{V_i}$$
$$\text{Vậy:} \quad H (\%) = \frac{C - \frac{1}{2} \frac{(V_o - V) \cdot N}{V_i}}{C}$$

Trong đó:

m : là trọng lượng của monome ban đầu

m_i : là trọng lượng của monome tại thời điểm i

C : là nồng độ của monome ban đầu

C_i : là nồng độ của monome tại thời điểm i

N : nồng độ của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

V_o : thể tích của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ở mẫu trắng

V : thể tích của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ở mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i

V_i : thể tích của mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i

Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của kết quả hai lần xác định, chênh lệch cho phép giữa hai lần xác định không quá 1%.

3.2 Phân tích nguyên tố

Phân tích nguyên tố theo TCVN 2687-78 trên hệ thống máy tại Tổng công ty dầu khí Việt Nam - Trung tâm nghiên cứu và phát triển Dầu khí.

3.3 Phổ hồng ngoại

Tiến hành đo phổ hồng ngoại của các polyme trong vùng $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ trên máy IMPACT 400-Nicolet tại phòng hồng ngoại - Viện Hoá học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Khi phân tử hấp thụ bức xạ hồng ngoại xảy ra các bước chuyển năng lượng và cho ta hiệu ứng phổ dao động hay còn gọi là phổ hồng ngoại. Trong phổ dao động, mỗi nhóm nguyên tử được đặc trưng bởi tần số dao động riêng ít phụ thuộc vào phần còn lại của phân tử.

Để xác định xem thật sự đã hình thành copolyme từ 2 monome hay chưa ta sử dụng phổ hồng ngoại của hai monome và của copolyme đã tổng hợp được.