VÕ ĐỨC ANH

CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

2006 - 2008

Hà Nội
2008

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

---------- *** ----------

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

NGÀNH : CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ĐỂ XỬ LÝ TẨY SẠCH DẦU MỠ TRÊN VẢI POLYESTE TỪ DẦU THÔNG

VÕ ĐỨC ANH

HÀ NỘI 11/2008

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
--------- * ---------**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ĐỂ XỬ LÝ TẨY SẠCH DẦU MỠ TRÊN VẢI POLYESTE TỪ DẦU THÔNG

NGÀNH : CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC
MÃ SỐ: □□□□□□.

VÕ ĐỨC ANH

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
PGS.TS. ĐINH THỊ NGỌ

HÀ NỘI 11/ 2008

MỤC LỤC

	Trang
MỤC LỤC.	3
CÁC CHỮ VIẾT TẮT TRONG LUẬN VĂN.	6
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ.	7
DANH MỤC CÁC BẢNG.	8
MỞ ĐẦU.	9
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT.	10
1. Tổng quan về các loại vải sợi.	10
1.1. Giới thiệu chung về các loại vải sợi.	10
1.1.1. Sợi thiên nhiên.	10
1.1.2. Sợi hoá học.	11
1.1.3. Sợi hỗn hợp.	12
1.2. Cấu trúc và tính chất hóa lý các loại vải sợi.	12
1.2.1. Phân loại vải sợi.	12
1.2.2. Cấu trúc vải sợi.	13
1.2.3. Bản chất hóa học và tính chất của các loại vải sợi.	13
1.3. Quy trình xử lý vải sau khi dệt.	14
1.3.1 Nguồn gốc nhiễm bẩn vải sợi.	14
1.3.2 Quy trình xử lý vải sợi sau khi dệt.	14
2. Chất tẩy rửa, chất hoạt động bề mặt.	15
2.1. Thành phần chất tẩy rửa.	15
2.1.1. Chất hoạt động bề mặt.	16
2.1.2. Những chất xây dựng.	20
2.1.3. Các chất phụ gia.	22
2.2. Một số tính chất quan trọng của dung dịch chất tẩy rửa.	26
2.2.1. Nồng độ mixen tới hạn.	26
2.2.2. Sức căng bề mặt, sức căng giao diện.	27
2.2.3. Điểm Kraft.	27
2.2.4. Chỉ số cân bằng - tính ưa dầu - nước (HLB).	27
2.3. Cơ chế tẩy rửa.	28
2.3.1. Thuyết nhiệt động - phương thức lanza.	28
2.3.2. Cơ chế Rolling Up.	29
2.3.3. Hòa tan hóa.	30
2.4. Các loại chất tẩy rửa vải sợi thông dụng.	31
3. Tổng quan về dầu thực vật.	31
3.1. Dầu thực vật và tính hoạt động bề mặt.	31
3.2. Giới thiệu về tinh dầu thông.	32
3.3. Các phương pháp biến tính dầu thông.	33

3.3.1. Sulfat hóa. 34
3.3.2. Hydrat hóa. 35
3.3.3. Oxy hóa. 36
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU. 37
1. Xác định các tính chất hóa lý bề mặt vải sợi polyeste. 37
2. Phân tích thành phần dầu thông. 37
2.1. Phương pháp GC-MS. 37
2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại IR. 37
3. Tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông hydrat hóa. 38
4. Tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông oxy hóa. 39
5. Chế tạo chất tẩy rửa từ dầu thông hydrat hóa. 40
6. Chế tạo chất tẩy rửa từ dầu thông oxy hóa. 40
7. Xác định khả năng tẩy sạch của chất HĐBM. 41
7.1. Tạo mẫu thử. 41
7.2. Ngâm mẫu để xác định khả năng tẩy rửa. 41
7.3. Đo độ trắng của vải. 42
7.4. Hoạt tính tẩy sạch. 42
8. Xác định thông số hóa lý của chất HĐBM từ dầu thông biến tính. 42
8.1. Xác định độ bay hơi. 42
8.2. Xác định tỷ trọng. 43
8.3. Đo sức căng bề mặt (SCBM) của chất tẩy rửa trong nước. 44
8.4. Xác định độ nhớt động học. 45
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN. 47
3.1. Tính chất hóa lý bề mặt vải polyeste. 47
3.1.1. Cấu trúc vải polyeste. 47
3.1.2. Cơ chế bám dính của dầu mỡ trên vải polyeste. 47
3.2. Tổng hợp chất HĐBM bằng phương pháp Hydrat hóa. 49
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 49
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 50
3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 51
3.2.4. Phân tích thành phần dầu thông hydrat hóa dựa trên các phương pháp phân tích hóa lý. 51
3.3. Tổng hợp chất HĐBM bằng phương pháp oxy hóa. 55
3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 55
3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 56
3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 57

3.3.4. Khảo sát của hàm lượng nước thêm vào đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 57
3.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ sục khí đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. 58
3.3.6. Phân tích thành phần dầu thông oxy hóa dựa trên các phương pháp phân tích hóa lý. 59
3.3.7. Lựa chọn sản phẩm. 61
3.4. Chế tạo hổn hợp chất tẩy rửa. 62
3.4.1. Khảo sát các thành phần chính trong hỗn hợp chất tẩy rửa từ dầu thông hydrat hóa. 62
3.4.2. Khảo sát một số thành phần phụ gia. 64
3.4.3. Quy hoạch thực nghiệm. 66
3.5. Nghiên cứu quy trình xử lý tẩy sạch tẩy sạch dầu mỡ trên vải polyeste. 68
3.5.1. Ảnh hưởng các điều kiện tẩy sạch. 68
3.5.2. Cơ chế tẩy sạch. 70
3.5.3. Thành phần và quy trình chế tạo chất tẩy rửa. 71
KẾT LUẬN. 73
TÀI LIỆU THAM KHẢO. 74
PHỤ LỤC. 78

CÁC CHỮ VIẾT TẮT TRONG LUẬN VĂN

- DT: Dầu thông.
- CTR: Chất tẩy rửa.
- DTBT: Dầu thông biến tính.
- SCBM: Sức căng bề mặt.
- St: Stốc.
- cSt: Centistôc.
- SEM: Kính hiển vi điện tử quét.
- GC-MS: Sắc ký khí kết hợp khối phổ.
- IR: Phổ hồng ngoại.
- HĐBM: Hoạt động bề mặt.
- NI: Chất hoạt động bề mặt không ion.
- HLB: Chỉ số cân bằng — tính ưa dầu — nước.
- CMC: Nồng độ Mixen tới hạn.
- ABS: Alkyl Benzen Sunfonat.
- LAS: Linear Alkyl Benzen Sulfonat.
- TEA: Trietylamin.
- PES: Polyeste.
- PET: Poly Ethylene Terephtalate.

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Trang

Hình 1.1. Sự hình thành mixen. 26
Hình 1.2. Xác định nồng độ tới hạn. 26
Hình 1.3. Sự nhiễm bẩn dầu trên bề mặt sợi. 28
Hình 1.4. Sự gột tẩy vết bẩn béo khỏi bề mặt sợi. 28
Hình 1.5. Phương thức Rolling Up. 29
Hình 2.1. Sơ đồ thiết bị hydrat hóa dầu thông và chiết tách sản phẩm. 38
Hình 2.2. Sơ đồ thiết bị phản ứng oxy hóa. 39
Hình 2.3. Sơ đồ thiết bị xác định tỷ trọng. 43
Hình 2.4. Thiết bị đo sức căng bề mặt. 44
Hình 2.5. Sơ đồ thiết bị xác định độ nhớt. 46
Hình 3.1. Hình chụp SEM mẫu vải polyeste sạch. 47
Hình 3.2. Hình chụp SEM mẫu vải polyeste bị nhiễm bẩn dầu. 48
Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch. 50
Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch. 51
Hình 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ axit H_2SO_4 đến hoạt tính tẩy sạch. 52
Hình 3.6. Phổ sắc khí đồ GC-MS của dầu thông nguyên liệu. 53
Hình 3.7. Phổ sắc khí đồ GC - MS của dầu thông Hydrat hóa. 53
Hình 3.8. Phổ hồng ngoại IR của dầu thông nguyên liệu. 54
Hình 3.9. Phổ hồng ngoại IR của dầu thông hydrat hóa. 54
Hình 3.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch. 56
Hình 3.11. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch. 56
Hình 3.12. Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 tới hoạt tính tẩy sạch. 57
Hình 3.13. Ảnh hưởng của lượng nước thêm vào tới hoạt tính tẩy sạch. 58
Hình 3.14. Ảnh hưởng của tốc độ sục không khí tới hoạt tính tẩy sạch. 59
Hình 3.15. Phổ GC - MS của dầu thông oxy hóa. 59
Hình 3.16. Phổ IR của dầu thông oxy hóa. 60
Hình 3.17. So sánh khả năng tẩy sạch của các mẩu dầu thông. 62
Hình 3.18. Khảo sát hàm lượng LAS và hoạt tính tẩy sạch. 63
Hình 3.19. Khảo sát hàm lượng axit oleic. 64
Hình 3.20. Khảo sát giữa hàm lượng glyxerin và hoạt tính tẩy sạch. 64
Hình 3.21. Khảo sát giữa hàm lượng H_2O_2 với hoạt tính tẩy sạch. 65
Hình 3.22. Khảo sát ảnh hưởng giữa thời gian ngâm mẫu với hoạt tính tẩy sạch. 69
Hình 3.23. Khảo sát ảnh hưởng giữa nhiệt độ ngâm mẫu với hoạt tính tẩy sạch. 70
Hình 3.24. Sơ đồ tẩy vết bẩn dầu theo cơ chế Rolling Up trên vải polyeste. 70
Hình 3.25. Sơ đồ quy trình chế tạo chất tẩy rửa Hydrat hóa. 72

DANH MỤC CÁC BẢNG

Trang

Bảng 1.1. Đặc tính của các loại sợi dệt khác nhau. 12
Bảng 1.2. Thành phần xơ bông chín tính theo % chất khô tuyệt đối. 13
Bảng 1.3. Mối quan hệ giữa khả năng phân tán trong nước và giá trị HLB. 27
Bảng 1.4. Tính chất vật lý của các cấu tử chính trong dầu thông. 32
Bảng 1.5. Tính chất vật lý của α-pinen và β-pinen. 33
Bảng 3.1. Cấu trúc vải polyeste. 48
Bảng 3.2. Kích thước động học của một số phân tử hydrocacbon có trong dầu mỡ. 49
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ trong phản ứng hydrat hóa dầu thông. 49
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng trong phản ứng hydrat hóa. 50
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ axit H_2SO_4. 51
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng vào hoạt tính tẩy sạch. 55
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hoạt tính tẩy sạch. 56
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 tới hoạt tính của DTBT. 57
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của lượng nước thêm vào tới hoạt tính tẩy sạch. 58
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của tốc độ sục không khí tới hoạt tính tẩy sạch. 58
Bảng 3.11. Điều kiện tối ưu để tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông. 61
Bảng 3.12. Thông số hóa lý và hoạt tính tẩy sạch của dầu thông. 61
Bảng 3.13. Thông số tối ưu quá trình biến tính dầu thông hydrat hóa. 62
Bảng 3.14. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng LAS. 63
Bảng 3.15. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng axit oleic. 63
Bảng 3.16. Khảo sát hàm lượng glyxerin. 64
Bảng 3.17. Khảo sát hàm lượng H_2O_2 đến hoạt tính tẩy sạch. 65
Bảng 3.18. Tính chuẩn số. 66
Bảng 3.19. Tính giá trị tương ứng và chuẩn số Fisher. 67
Bảng 3.20. Các thí nghiệm tại tâm. 68
Bảng 3.21. So sánh độ tẩy rửa của mẫu thực nghiệm và mẫu qui hoạch. 68
Bảng 3.22. Ảnh hưởng của thời gian ngâm mẫu đến hoạt tính tẩy sạch. 69
Bảng 3.23. Ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm mẫu đến hoạt tính tẩy sạch. 69
Bảng 3.24. Thành phần chất tẩy rửa. 71
Bảng 3.25. Các thông số hóa lý của chất tẩy rửa. 72

MỞ ĐẦU

Trong ngành công nghiệp dệt may, vải sợi luôn bị nhiễm bẩn do dầu mỡ từ các hệ thống dây chuyền công nghệ, máy móc thiết bị Lượng dầu mỡ có thể chiếm 3 ÷ 4% khối lượng vải sợi. Cho nên, yêu cầu tất yếu đặt ra là phải loại dầu, mỡ ra khỏi vải sợi trước khi vải sợi được đem đi nhuộm, in hoa và hoàn thiện sản phẩm Thông thường, sử dụng phương pháp tiền xử lý vải sợi bằng các chất hoạt động bề mặt (HĐBM).

Theo thống kê hàng năm, Việt Nam sản xuất ra hơn 23 triệu tấn vải. Lượng vải này cần đến khoảng 5 triệu tấn chất HĐBM để xử lý làm sạch, chất HĐBM này chủ yếu đều phải nhập ngoại nên không chủ động về nguồn nguyên liệu và tận dụng sức lao động trong nước. Do đó, việc nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt cho ngành công nghiệp dệt may Việt nam dựa trên nguồn nguyên liệu có sẵn trong nước là hướng đi hiệu quả và đúng đắn.

Ở Việt Nam, các nghiên cứu chung về chất hoạt động bề mặt có nhiều, nhưng chưa có một công trình nào nghiên cứu tổng hợp chất HĐBM để xử lý làm sạch vải sợi cho ngành công nghiệp dệt may. Các loại xà phòng thông thường không có hiệu quả để làm sạch vải sợi cho ngành công nghiệp này.

Chính vì những vấn đề đã đặt ra ở trên, trong đề tài này chúng tôi đã bước đầu tiến hành nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt có hoạt tính cao đối với các chất bẩn dạng dầu mỡ, dạng béo, dạng tạp chất để xử lý tẩy sạch dầu mỡ trên vải polyeste từ nguồn nguyên liệu dầu thông phong phú tại Việt Nam ở quy mô phòng thí nghiệm.

Mục đích của đề tài: Tìm ra cơ chế bám dính của dầu mỡ trên vải polyeste để từ đó tổng hợp được chất hoạt động bề mặt đặc chủng tẩy sạch được chúng.

Đề tài đã đóng góp các điểm mới và nội dung như sau: Nghiên cứu các tính chất hóa lý của bề mặt vải sợi polyeste, tìm cơ chế bám dính của dầu mỡ trên bề mặt vải polyeste, tổng hợp được chất hoạt động bề mặt có hoạt tính cao đối với chất bẩn dầu mỡ trên vải sợi polyeste dựa trên các phương pháp biến tính dầu thông, chế tạo chất tẩy rửa có hoạt tính cao thân thiện với môi trường, tìm ra phương trình hồi quy thực nghiệm từ đó tính toán được thành phần pha chế một cách nhanh chóng và đề xuất quy trình chế tạo chất tẩy rửa dầu mở trên vải polyeste từ dầu thông.

Võ Đức Anh

CHƯƠNG I
TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

1. Tổng quan về các loại vải sợi.

1.1. Giới thiệu chung về các loại vải sợi [8, 9, 12].

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

Các sợi dệt được xếp thành ba nhóm theo nguồn gốc của chúng.

1.1.1. Sợi thiên nhiên.

Sợi thiên nhiên có thể thuộc các loại thảo mộc như bông, sợi gai hoặc thuộc động vật như len, tơ... Trong đó sợi bông được sử dụng trong công nghiệp dệt với tỉ lệ lớn nhất 52 ÷ 60%, sợi len chiếm từ 6 ÷ 9%, còn sợi tơ tằm chiếm khoảng 0,2% số sợi dệt trên toàn thế giới.

Sợi thiên nhiên được chia làm 2 loại:

a. Sợi thiên nhiên thực vật: Sợi thiên nhiên thực vật gồm chủ yếu hai loại sợi chính là: sợi bông và sợi libe.

- Sợi bông thu hoạch từ quả bông, là tập hợp các tế bào thực vật có hình dải, đầu trên nhọn khép kín và bị xoắn nhiều hơn ở đầu dưới. Thành phần chính của sợi bông là xenlulo, ngoài ra còn một số tạp chất khác như: hợp chất chứa nitơ, sáp bông, chất pectin, tro và một vài chất nữa. Khối lượng riêng của sợi bông là 1,53 g/cm^3. Hàm ẩm của sợi bông lần lượt là 5,5 ÷ 6,5 % và 11 ÷ 12 % tương ứng trong điều kiện không khí khô và trong không khí ẩm .

- Sợi libe được lấy từ vỏ một số cây như: lanh, đay, gai và một số cây khác tương tự. Cấu tạo sợi libe là những xơ libe liên kết với nhau bởi màng pectin. Quá trình tách sợi libe ra khỏi vỏ cây gọi là quá trình sơ chế hay gọi là quá trình thoát keo.

Sợi thiên nhiên thực vật có đặc tính dai, bền, có khả năng chịu nhiệt cao, chà sát mạnh.

b. Sợi thiên nhiên động vật: Sợi thiên nhiên động vật, ngày nay vẫn chiếm vị trí quan trọng trong công nghiệp dệt, chủ yếu là len và tơ.

Theo cấu tạo và đặc tính chung len được chia làm 4 loại:

- Len tơ.
- Len nửa tơ.
- Len nửa thô.
- Len thô.

Sợi len rất dễ hút ẩm. Tuỳ theo độ ẩm và nhiệt độ của môi trường mà hàm ẩm của len sẽ thay đổi theo. Ví dụ: sấy khô len ở 100 ÷ 105 ^oC len sẽ bị giảm độ bền và dòn vì mất ẩm, nếu cho hồi ẩm thì len lại trở nên mềm mại như ban đầu. Trong các nguồn nguyên liệu dùng làm len thì lông cừu chiếm một trữ lượng lớn hơn cả.

Khác với các loại sợi thiên nhiên trên, tơ tằm không có cấu tạo tế bào. Mỗi sợi tơ gồm hai sợi nhỏ nằm song song, thành phần chủ yếu là fibroin và được phủ ngoài bằng một lớp keo dính Xerixin. Khi nấu tơ tằm trong dung dịch xà phòng, do các tạp chất tan ra trong rượu và ete nên, khối lượng tơ giảm đi từ 20 ÷ 30%.

Nói chung, sợi thiên nhiên động vật rất mỏng manh, nếu bị ướt sẽ mất 40% sức bền dai của chúng. Sợi thiên nhiên động vật phải xử lý hết sức thận trọng, ở 20 ÷ 30 ^oC là tối đa. Trong các loại sợi thiên nhiên thì sợi bông được sử dụng trong công nghiệp dệt nhiều nhất (52 ÷ 60 %), len (6 ÷ 9 %)

1.1.2. Sợi hoá học.

Là những loại xơ không có sẵn trong thiên nhiên, do con người chế tạo bằng các quy trình gia công hóa học. Sợi hoá học tuy mới xuất hiện trong vòng hơn nửa thế kỷ nay nhưng nó đã phát triển mạnh mẽ và ngày càng đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp nguyên liệu cho ngành công nghiệp dệt. Sợi hoá học bao gồm sợi nhân tạo và sợi tổng hợp.

a. Sợi tổng hợp: Sợi tổng hợp là những loại được chế tạo hoàn toàn bằng những hợp chất cao phân tử tổng hợp. Sợi tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp dệt hiện nay gồm các loại như: polyeste (bao gồm terilen, dacron, lapxan,...), polyacrylonitril, polyvinylic, polyvinylclorua, polyamit (bao gồm nylon 6, nylon 7, nylon 8, nylon 9, nylon 4 và các kiểu nylon 4 - 6, nylon 5 - 6, nylon 6 - 10, v.v... Quan trọng và được sản xuất nhiều hơn cả là nylon 6, nylon 6 - 6, nylon 7 và nylon 6 - 10.

Sợi polyamit và polyeste thuộc về nhóm sợi mạch dị thể, còn polyacrylonitril, polyvinilic, và polyvinylclorua thuộc nhóm mạch cacbon.

- Sợi thuộc nhóm mạch dị thể có độ bền cao. Độ bền đứt của nó có thể đạt đến 60 ÷ 70 km. Độ bền nhiệt của nó vượt xa các loại sợi khác (khi chịu gia nhiệt liên tục trong 1000 h ở nhiệt độ 150 ^oC thì độ bền của nó chỉ giảm 50 %). Trong khi đó cũng nhiệt độ này thì chỉ trong 200 ÷ 300 h nhiều sợi khác đã bị phá huỷ hoàn toàn. Tuy nhiên khi đến 235 ^oC chúng bắt đầu bị mất độ định hướng đại phân tử, 265 ^oC bị nóng chảy và đến 275 ^oC thì bị phá huỷ.

- Sợi thuộc nhóm mạch cacbon thì không những có độ bền cơ học cao mà độ bền này còn không bị giảm trong trạng thái ướt. Tuy nhiên nhược điểm của nó là kém bền với ma sát. Chúng dễ giặt, mau khô và giữ nhiệt. Độ bền nhiệt của loại sợi này khá cao. Tác dụng nhiệt ở 130 ^oC trong một thời gian dài hầu như độ bền cơ lý của nó vẫn không thay đổi. Song ở 220 ÷ 230 ^oC chúng mềm ra và bắt đầu bị phân huỷ.

Tóm lại, sợi tổng hợp có tính bền, chắc. Chúng không cho nước hoặc chất bẩn thấm sâu vào, ngoại trừ một số chất mỡ. Tuy nhiên sợi tổng hợp ít chịu được nhiệt độ cao nên việc tẩy rửa cũng phải hết sức thận trọng.

b. Sợi nhân tạo: Sợi nhân tạo được sản xuất từ các hợp chất cao phân tử thiên nhiên như: nguồn gốc từ Xenlulô (viscose, axetat, triaxetat, đồng - amoniac), nguồn gốc từ protit (cazêin, zêin...)

Sợi nhân tạo có cấu trúc xốp, hầu như không có các phần kết tinh. Sợi nhân tạo chính là dẫn xuất của sợi thiên nhiên thực vật. Chúng mỏng manh hơn sợi thiên nhiên cùng loại. Dưới tác dụng của các axit khoáng đậm đặc ở nhiệt độ thường và axit

khoáng loãng ở nhiệt độ cao hay trong thời gian dài sợi nhân tạo sẽ bị phá huỷ nhanh hơn sợi tự nhiên.

Sợi nhân tạo không có tính nhiệt dẻo, vì vậy ở 100 ÷ 120 ^oC độ bền của nó không những bị giảm mà còn tăng lên do một phần ẩm bị khử ra khỏi sợi, làm liên kết giữa các đại phân tử thêm chặt chẽ hơn. Khi chịu tác dụng của nhiệt độ đến 150 ^oC trong thời gian dài chúng sẽ bị giảm độ bền nghiêm trọng.

1.1.3. Sợi hỗn hợp (sợi pha).

Sợi hỗn hợp (sợi pha) gồm những sợi thiên nhiên và sợi tổng hợp phối trộn với nhau theo những tỷ lệ nhất định như: polyeste pha bông, len pha polyamit...

Sợi hỗn hợp phối hợp ưu điểm của từng loại sợi thành phần. Ngày nay chúng được sử dụng nhiều vì chúng dung hoà sự thoải mái của sợi thiên nhiên với lợi ích của sợi tổng hợp. Nhiệt độ xử lý sợi hỗn hợp chịu chi phối bởi loại sợi mỏng manh nhất.

Tùy vào mục đích và đặc tính của từng loại sợi mà người ta sử dụng phù hợp cho các mục đích khác nhau.

Đặc tính của các loại sợi dệt khác nhau được tóm tắt như bảng dưới đây:

Bảng 1.1. Đặc tính của các loại sợi dệt khác nhau [9].

Loại sợi	Đặc tính	Khuyến cáo xử lý
Sợi thiên nhiên thực vật: Bông, Sợi gai	Dai, bền cơ.	Chịu nhiệt cao, chà xát mạnh và xử lý bằng Clo.
Sợi thiên nhiên động vật: Len, Tơ	Mỏng manh, mất 40 % sức bền dai của chúng nếu bị ướt.	Xử lý thận trọng, giặt và xả ở nhiệt độ tối đa 20÷ 30 ^oC.
Sợi nhân tạo (viscose, axetate)	Dẫn xuất của sợi thiên nhiên thực vật.	Không dùng Clo để xử lý.
Sợi hỗn hợp (sợi pha -hỗn hợp của sợi tổng hợp và thiên nhiên)	Ngày nay được sử dụng nhiều, loại sợi tân tiến này dung hoà sự thoải mái của sợi thiên nhiên với lợi ích của sợi tổng hợp.	Nhiệt độ giặt giũ cần chọn tuỳ theo loại sợi mỏng manh nhất.
Sợi tổng hợp: NYLON - RILSAN	Có tính bền chắc. Chúng không để cho nước hoặc chất bẩn thấm sâu vào, ngoại trừ một số chất mỡ.	Không chịu được nhiệt độ cao. Do đó việc tẩy rửa cần thận trọng.

1.2. Cấu trúc và tính chất hóa lý các loại vải sợi [12, 61,64].

1.2.1. Phân loại vải sợi.

Cũng như xơ sợi, chế phẩm dệt (vải sợi) cũng được chia nhiều loại khác nhau:

Từ các loại sợi dệt, theo các phương pháp dệt khác nhau mà dệt thành các loại vải khác nhau như: vải dệt thoi, vải dệt kim... và vải không dệt.

a. Theo công dụng: Có thể chia ra thành vải dân dụng và vải kỹ thuật.

b. Theo phương pháp sản xuất: Có thể chia thành nhiều loại vải như vải mặt nhẵn, vải xù lông, vải chải mặt, vải nhiều lớp□

c. Theo thành phần xơ: Có các loại như chế phẩm đồng nhất, không đồng nhất hay thuộc loại hỗn hợp.

- Loại chế phẩm đồng nhất được tạo nên từ xơ của một loại.

- Chế phẩm không đồng nhất có một phần sợi có thành phần xơ cùng loại còn phần sợi khác có thành phần xơ không giống thành phần ban đầu.

- Chế phẩm dệt loại hỗn hợp phổ biến là loại vải dệt từ loại sợi pha trộn giữa các loại xơ khác nhau (vải pha) như: bông - polyeste, bông - polyamit...

1.2.2. Cấu trúc vải sợi.

Vải được cấu tạo từ các bó sợi, bó sợi gồm nhiều sợi. Mỗi sợi vải lại được cấu tạo từ nhiều xơ, các xơ này sắp xếp một cách ngẫu nhiên và tạo ra hệ thống các lỗ trống giữa các sợi với nhau. Giữa các bó sợi có khoảng cách và các bó sợi này lại được xếp chồng lên nhau tạo ra độ dày của vải.

1.2.3. Bản chất hóa học và tính chất của các loại vải sợi.

Mặc dù có nguồn gốc thiên nhiên hay do tổng hợp nên thì tất cả các loại xơ sợi dùng trong công nghiệp dệt đều có bản chất là các hợp chất cao phân tử. So với đồng đẳng có phân tử thấp, các hợp chất cao phân tử đều khó hòa tan trong các dung môi hơn, khi hòa tan tạo dung dịch có độ nhớt cao. Ngoài một số có nhiệt độ nóng chảy nhất định còn đa số sẽ bị phân hủy trước khi chuyển sang trạng thái chảy lỏng khi gia nhiệt.

Bản chất hóa học của một số loại sợi chính được tóm tắt như sau đây:

a. Sợi bông: Sợi bông được cấu tạo từ nhiều xơ bông. Xơ bông thu hoạch từ quả bông, có thành phần chính là xenlulô có công thức phân tử là $(C_6H_{10}O_5)_n$ và chứa nhiều tạp chất thiên nhiên khác tùy theo điều kiện khí hậu và thổ nhưỡng của miền trồng bông...

Thành phần của xơ bông chín tính theo % chất khô tuyệt đối như sau:

Bảng 1.2. Thành phần xơ bông chín tính theo % chất khô tuyệt đối [12].

Chất	Xenlulô	Sáp bông	Axit hữu cơ	Chất pectin	Hợp chất chứa Nitơ	Tro	Đường	Tạp chất khác
Thành phần (%)	94	0,6	0,8	0,9	1,3	1,2	0,3	0,9

Bề mặt sợi bông không tĩnh điện, sức căng bề mặt lớn, cấu tạo có chứa nhiều nhóm ưa nước do đó sợi bông hút ẩm rất tốt, khó bị nhiễm bẩn dầu mỡ hơn so với các loại sợi khác.

b. Sợi len: Sợi len được cấu tạo từ nhiều xơ len, phần lớn được sản xuất từ lông cừu. Thành phần chính của len cũng như sợi động vật nói chung là protit (protein) với các liên kết chính là liên kết amit peptit (-CO-NH-). Sơi len rất dễ hút ẩm, bị phân hủy nhiệt trong điều kiện gia công kéo dài ở 100 ÷ 105 ^oC, không bền đối với các hợp chất axit và kiềm.

c. Sợi polyamit: Gần giống như mạch đại phân tử của các protein thiên nhiên, xơ polyamit là xơ tổng hợp mà trong đại phân tử chứa nhóm (- CH_2-) liên kết với nhau bởi các liên kết amit (- CO - NH -).

Xơ polyamit có độ bền cơ học cao, hàm ẩm thấp, bị biến dạng ở nhiệt độ cao, bền với kiềm, kém bền với axit nhất là với axit khoáng và ở nhiệt độ cao.

d. Sợi polyeste: Polyeste là tên gọi chung cho những đại phân tử mà trong các mắt xích tồn tại mối liên kết este, xơ dệt từ polyester có tên là xơ polyeste (viết tắt là PES). Xơ PES dùng trong công nghiệp dệt có 2 loại là: Poly Ethylene Terephtalate (PET) và Poly Trimethylene Terephtalate (PTT)

- Mắt xích cơ bản của xơ:

+ Xơ PET: - $[CO - C_6H_4 - CO - O - (CH_2)_2 - O]_n$ -

+ Xơ PTT: - $[CO - C_6H_4 - CO - O - (CH_2)_3 - O]_n$ -

- Xơ polyeste là loại xơ tổng hợp có độ bền cao, khả năng đàn hồi lớn và môđun đàn hồi cao (nếu bị kéo dãn 5 ÷ 6 % thì có thể hồi phục hoàn toàn). Do chứa các nhân thơm nên độ bền nhiệt của xơ polyeste cao, có thể gia nhiệt lâu mà độ bền không giảm, mềm ở 235 ^oC, nóng chảy ở 263 ÷ 270 ^oC, có bền với ánh sáng (chỉ thua xơ polyacrylic).

- Xơ polyeste là xơ hút ẩm kém, ở điều kiện tiêu chuẩn (25 ^oC và độ ẩm 64 %) thì độ hút ẩm của xơ PET khoảng 0,4 %.

- Xơ polyeste có độ bền với axít và các chất oxy hóa có nồng độ thấp, tuy nhiên kém bền trong HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc, kém bền với kiềm do xảy ra phản ứng xà phòng hóa làm đứt mối liên kết este.

Hiện nay, trong công nghiệp dệt thì vải hỗn hợp (vải pha) được sử dụng nhiều do chúng có nhiều ưu điểm như:

- Phối hợp được ưu điểm của các loại xơ, tạo ra sản phẩm có tính năng sử dụng tốt hơn. Ví dụ như pha xơ tự nhiên (bông) với xơ tổng hợp (polyamit, polyeste...), trong đó xơ tự nhiên hút ẩm tốt, mềm nhưng độ bền thấp, thời gian sử dụng ngắn, còn các xơ tổng hợp bền hơn, có khả năng chống biến dạng cao...

- Hạ giá thành sản phẩm như khi pha bông với xơ tổng hợp thì giá thành sản phẩm giảm do bông có giá thành cao.

Hiện nay, mặt hàng vải pha rất phong phú đa dạng, chủ yếu là pha xơ tự nhiên và xơ tổng hợp như: Vải polyeste pha bông (Pe/Co); vải bông pha xơ polyamit, vải bông pha xơ polyaxetat; vải len pha xơ polyamit; vải len pha xơ polyeste□

1.3. Quy trình xử lý vải sau khi dệt.

1.3.1 Nguồn gốc nhiễm bẩn vải sợi [9, 12].

Các chất bẩn có thể bám lên vải sợi theo nhiều cách khác nhau như:

- Trước khi đưa vào dệt thì các loại xơ sợi đã chứa một lượng tạp chất thiên nhiên nhất định. Trong quá trình dệt, sợi phủ thêm chất bôi trơn và chất chống tĩnh điện để tránh cho sợi không bị xù lông hoặc dính vào nhau (chuốt sợi). Sợi dọc còn được hồ, thành phần hồ sợi dọc thường là các chất dễ tan trong nước như rượu polyvinylic, gelatin, tinh bột... Do vậy, vải sau khi dệt luôn chứa một lượng tạp chất, dầu mỡ bám bẩn .

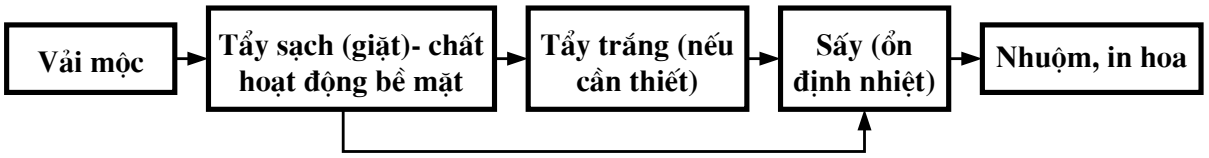
- Trong quá trình làm việc của một số ngành nghề như công nhân, sửa chữa xe máy, ô tô□ do điều kiện làm việc tiếp xúc với dầu mỡ làm cho quần cáo bị bám bẩn.

- Trong sinh hoạt hàng ngày, vui chơi như nấu ăn, lau dọn cũng có thể làm cho quần áo bị bám bẩn.

1.3.2 Quy trình xử lý vải sợi sau khi dệt [12].

Vải sau khi dệt chưa được đưa qua xử lý được gọi là vải mộc. Vải mộc sau khi dệt chứa một lượng tạp chất nhất định do quá trình gia công trước đó. Vì vậy vải mộc có nhược điểm là cứng, khó thấm nước, màu vàng nhạt, chưa mịn đẹp, trên mặt vải còn nhiều đầu gút không thể mang đi sử dụng hay nhuộm, in hoa được vì thuốc nhuộm và hóa chất sẽ khó khuếch tán vào vải làm cho mẫu kém đều và kém bền màu. Do đó, trước khi nhuộm và in hoa tất cả các loại vải đều phải qua làm sạch hóa học hay thường gọi là quá trình chuẩn bị (tiền xử lý vải).

Chuẩn bị vải thường bao gồm các quá trình chính như sau:



Mục đích của quá trình giặt vải và tẩy vải là làm sạch các tạp chất bám trên vải mộc trong quá trình dệt như đã nói ở trên, đảm bảo độ trắng của vải cho quá trình nhuộm in hoa. Các tạp chất này có thể được loại bỏ khỏi vải nhờ các dung dịch chất tẩy rửa tổng hợp. Tùy vào từng loại vải khác nhau mà thành phần chất tẩy rửa khác nhau.

2. Chất tẩy rửa.

Chất tẩy rửa được tạo ra với mục đích chính là loại bỏ vết bẩn khỏi bề mặt vật thể chẳng hạn như vết bẩn trên vải. Với nhiều loại vết bẩn và nhiều loại bề mặt khác nhau thì sẽ có nhiều công thức tẩy rửa khác nhau.

Chất tẩy rửa có bốn chức năng cơ bản:

- Chất tẩy rửa phải có khả năng trung hòa các vết bẩn có thành phần axit (hầu hết các vết bẩn là axit trong tự nhiên).
- Chất tẩy rửa phải có khả năng nhũ hóa chuyển dầu mỡ thành các hạt nhỏ phân tán trong nước.
- Chất tẩy rửa phải có khả năng chia tách các hạt bẩn cacbon, bụi, đất sét... thành các hạt rất nhỏ.
- Chất tẩy rửa phải giữ chất bẩn lơ lửng trong dung dịch để không xảy ra sự tái bám trở lại bề mặt đã được làm sạch trong quá trình tẩy rửa.

Khả năng của chất tẩy rửa trong việc thực hiện các chức năng đã nêu ở trên phụ thuộc vào thành phần của chất tẩy rửa, điều kiện sử dụng, trạng thái tự nhiên của bề mặt được tẩy rửa, của chất bẩn và của pha chính [9, 12].

2.1. Thành phần chất tẩy rửa [9, 55, 58].

Thành phần chính của các chất tẩy rửa trong sinh hoạt hay công nghiệp đều bao gồm:

- Chất hoạt động bề mặt.
- Chất xây dựng.

- Các chất phụ gia.

Các thành phần này đều có những chức năng và vai trò quan trọng trong chất tẩy rửa đồng thời tác động qua lại với nhau.

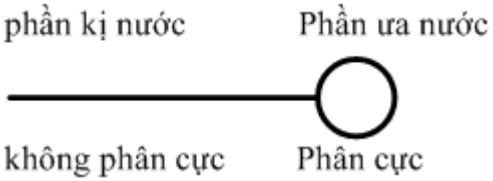
2.1.1. Chất hoạt động bề mặt [9, 43, 49].

Chất hoạt động bề mặt là hợp chất hóa học, khi hòa tan trong chất lỏng sẽ làm giảm sức căng bề mặt của chất lỏng hoặc lực căng ở mặt tiếp xúc của nó với một chất lỏng khác do quá trình hấp phụ vào chất này hay chất kia ở bề mặt tiếp xúc.

Phân tử chất hoạt động bề mặt gồm hai phần có hai ái lực trái ngược nhau:

- Phần thứ nhất có một ái lực được tạo ra bởi nhóm có cực, làm cho phân tử có những tính chất háo nước (nhóm ưa nước). Phần ưa nước có thể là một ion hoặc một nhóm phân cực mạnh.

- Phần thứ hai có một ái lực được tạo ra bởi một nhóm không có cực, làm cho phân tử có những tính chất háo dầu (nhóm kỵ nước). Thường là gốc hydrocacbon dạng thẳng, nhánh hoặc vòng (vòng no hoặc thơm).



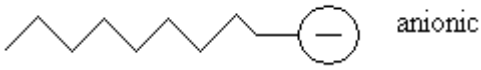
a. Phân loại chất hoạt động bề mặt.

Chất hoạt động bề mặt được chia làm bốn loại chính dựa theo tính chất điện tích:

- Chất hoạt động bề mặt mang điện tích âm (anionic).
- Chất hoạt động bề mặt mang điện tích dương (cationic).
- Chất hoạt động bề mặt mang cả hai dấu điện (ampholyte).
- Chất hoạt động bề mặt không mang điện (NI).

a.1. Anionic:

Đây là những chất hoạt động bề mặt khi được hòa tan trong nước sẽ cung cấp những ion mang điện âm, và những ion này là nguyên nhân của hoạt tính bề mặt. Có thể được ký hiệu như sau:



Các chất hoạt động bề mặt anion bao gồm:

* Các muối của những axit béo, gọi chung là xà phòng như muối kiềm của axit béo, muối kim loại của axit béo, muối gốc hữu cơ của các axit béo.

Công thức chung của các loại xà phòng anion là: RCOONa.

Trong đó:

- R: mạch hydrocacbon đặc trưng của axit béo và có tính háo dầu.
- COONa: phần có cực và háo nước.

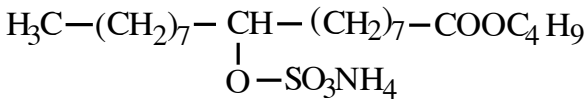
Khi hòa tan vào nước (dung môi phân cực) thì các phân tử xà phòng trở nên mang điện, các ion Na^+ là những ion mang dấu điện dương, bị hấp phụ vào nước, còn các ion $RCOO^-$ mang dấu điện âm thì bị hấp thụ vào các hạt nhựa nhỏ li ti.

$$R - COONa \leftrightarrows R — COO^- + Na^+$$

* Các muối sunfat của các axit béo: Đây là những chất hoạt động bề mặt rất phổ biến. Chúng được dùng làm nguyên liệu gốc để chế tạo các loại nước gội đầu, các chất tạo nhũ hóa và các chất tẩy rửa.

Tiêu biểu cho loại này gồm có:

- Avirol: là muối amoni estesulfo của butyloleat có công thức sau:



Avirol được sản xuất ở dạng lỏng sánh, dễ tan trong nước lạnh nhưng khi để lâu dung dịch đục. Do có khả năng tẩy rửa và nhũ hóa tốt nên được dùng làm chất nhũ hoá dầu mỡ.

- Sulfat rượu bậc một (PAS - primary alcohol sulfate):

$$R - CH_2 - O - SO_3 - Na \quad \text{với } R = C_{11} \div C_{12}$$

Sulfat rượu bậc một được chế tạo bằng cách sulfat hóa các rượu béo (thiên nhiên hay nhân tạo) với hỗn hợp không khí/SO_3 theo phản ứng sau:

$$R - OH + SO_3 \rightarrow R - O - SO_3^-$$

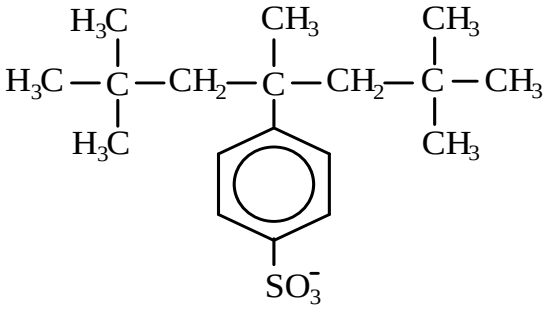
- Alkyl Ete Sulfat (LES): loại chất hoạt động này thường được sử dụng trong các công thức lỏng(nước rửa chén, dầu gội đầu).

$$R - O - (CH_2 - CH_2 - O)_n - SO_3^-$$

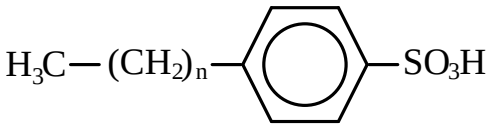
* Các dẫn xuất sunfonat: Các chất sunfonat của dầu hỏa, các chất lignosunfat, các chất alkylarysunfonat [9].

Trong tẩy rửa người ta thường dùng alkylbenzensunfonat (ABS). Có những ABS nhánh và ABS thẳng. ABS nhánh chỉ còn dùng ở một vài quốc gia vì tốc độ phân giải chậm bởi các vi sinh vật.

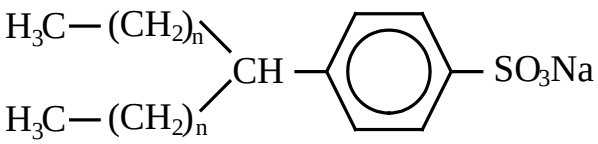
- ABS nhánh:



- ABS thẳng (LAS :Linear Alkylbezen Sulfonat):



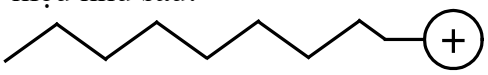
Ngoài ra người ta còn sử dụng các sunfonol, là hỗn hợp các muối natri kiểu alkylsulfonat. Sulfonol dễ hòa tan trong nước nóng, có khả năng tẩy rửa và thấm ướt nên được dùng để nấu các loại vải xenlulo và giặt len. Sulfonol có công thức tổng quát như sau:



* Các chất hữu cơ photpho: Công thức của các chất này hiện nay có nhiều ứng dụng trong công nghiệp. Các loại alkylphotphat là những chất được ứng dụng nhiều nhất để làm chất nhũ hóa, đặc biệt để chế tạo vi nhũ tương.

a.2. Cationic:

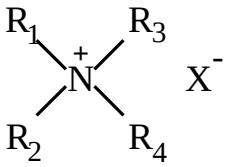
Đây là những chất hoạt động bề mặt tự ion hóa khi tan trong nước, cung cấp ion hữu cơ mang điện tích dương và chúng là nguyên nhân chính tạo nên hoạt tính bề mặt. Có thể được ký hiệu như sau:



Cationic

Với đặc tính dễ sử dụng trên bề mặt cốt liệu, khả năng tạo nhũ cao, bám dính tốt. Do đó hiện nay các chất nhũ hóa cation đang được tập trung nghiên cứu và có nhiều ứng dụng rộng rãi.

Công thức hóa học của chúng:

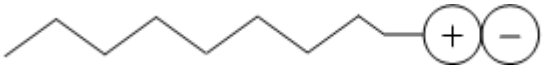


Các chất hoạt động bề mặt cation thường gặp là:

- Các muối alkylamin: Các chất này thường được dùng nhiều nhất để làm mềm sợi vải
- Các muối amoni bậc 4 alkyl: Các phân tử này có khả năng diệt khuẩn rất cao, vì vậy mà một số được sử dụng làm chất sát trùng.
- Các muối amoni bậc 4 có cấu hình phức tạp: Trong nhóm này có thể kể đến các chất như setylpyridin bromua và setylpyridin clorua.
- Các dẫn xuất của hóa dầu.
- Các amin oxit: Các chất này được dùng chủ yếu làm mỹ phẩm.
- Các dẫn xuất không có N.

* Lưỡng tính:

Các hợp chất này cũng tương tự như các oxyt, vừa có hiệu ứng kiềm, vừa có hiệu ứng axit. Là những chất cationic ở pH thấp và là những chất anionic ở pH cao. Ở pH trung gian chúng vừa tích điện âm vừa tích điện dương. Ký hiệu như sau:

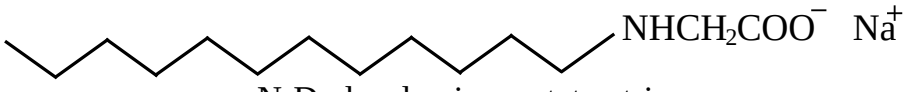


Lưỡng tính

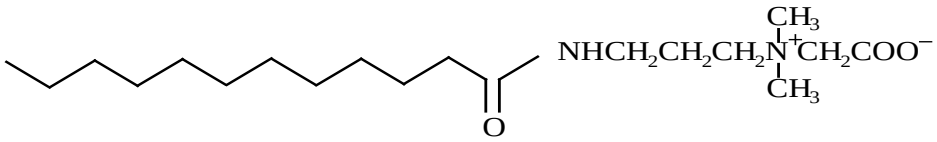
Ngoài những chất được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, trong nhóm này còn có các axit của các axit amin hay các protein thực vật (như chất lestin của đậu tương) hoặc động vật (như casein trong sữa).

Loại chất hoạt động này bao gồm:

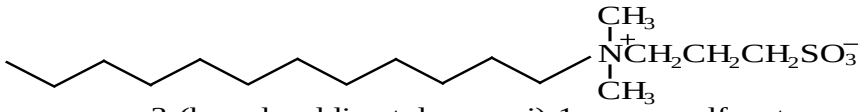
- Các dẫn xuất của alkylamin như alkylbetan, alkylaminobetan, có khả năng làm ướt, gây bọt và tẩy rửa, ít độc hại và có khả năng tự hủy, không gây ô nhiễm môi trường. Các chất này chủ yếu làm đồ mỹ phẩm.



N-Dodecylaminoaxetat natri



Cocoamidopropylbetain



3-(hexadecyldimetylammoni)-1-propansulfonat

- Các dẫn xuất từ imidazolin: Những chất này có khả năng nhũ hóa rất mạnh.

- Các dẫn xuất của các axit amin: Các chất hoạt động bề mặt này được dùng để gây bọt và diệt khuẩn.

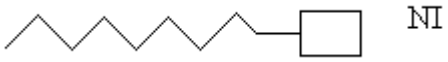
* Không ion NI:

Chất hoạt động bề mặt không ion có nhóm ưa nước không ion hóa trong dung dịch nước.

- Các nhóm ưa nước thường là nhóm hydroxy (- OH), và nhóm etylen oxit (- OCH_2CH_2-).

- Phần kị nước thường tạo bởi các nhóm alkyl hoặc alkylauryl.

Các chất này có thể hòa tan được trong nước là do thành phần của chúng có những nhóm hoạt động rất háo nước, ở bất kỳ pH nào chúng đều có thể tác dụng với các chất hoạt động bề mặt ion. Có thể được ký hiệu như sau:



Có thể phân loại theo kiểu liên kết giữa các nhóm háo nước và các nhóm háo dầu:

- Liên kết kiểu este: este glycol, este polyglycol, este polyetylenglycol, este đường sorbitol, este của các axit béo ... dùng chủ yếu làm dược phẩm, mỹ phẩm và thực phẩm.

- Liên kết kiểu ete: Thường dùng để chế tạo nhũ tương dùng trong công nghiệp sơn và công nghiệp mỹ phẩm.

- Liên kết kiểu amit: Dùng trong công nghiệp mỹ phẩm và bột giặt.

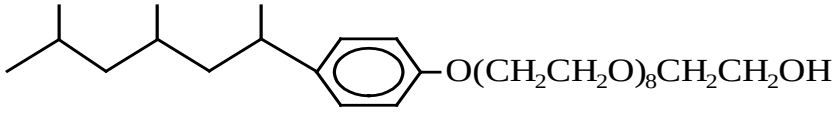
- Các chất khác: Còn có một số chất hoạt động bề mặt không ion nữa như nhựa đa phân tử alkylen oxyt, mercaptan và polyoxyetyl.

Ngoài các hợp chất chứa oxy, các nonionic còn có loại có nhóm phân cực chứa nguyên tử nitơ, lưu huỳnh.

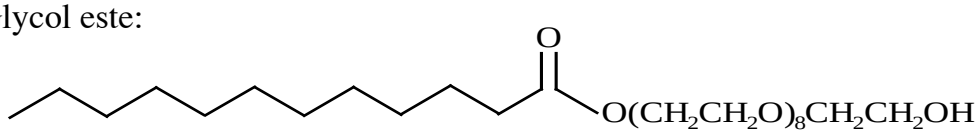
Chất hoạt động bề mặt không ion có các dạng chính sau:

- Rượu béo etoxy hóa: $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2O)_6OH$

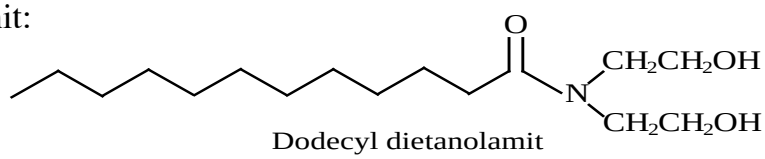
- Akyl Phenol etoxy hóa:



- Glycol este:

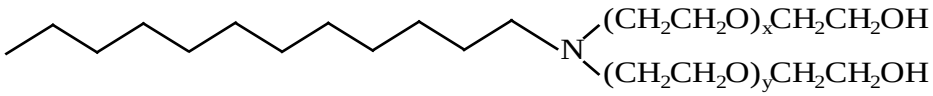


- Rượu - amit:

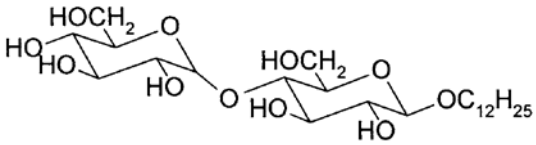


Dodecyl dietanolamit

- Các amin etoxy hóa:

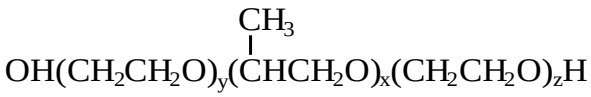


- Các alkylpolyglucosit:

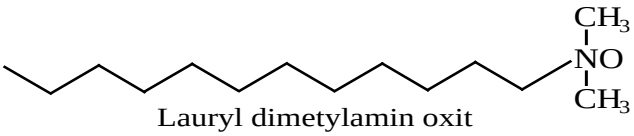


Lauryl diglucosit

- Các copolyme oxit etylen và oxit propylen:



- Các oxit amin:



Lauryl dimetylamin oxit

2.1.2. Những chất xây dựng [9, 56].

Chất xây dựng đóng vai trò như là chất làm mềm nước cứng: kết tủa hoặc tạo phức với các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}... có trong nước, loại bỏ ảnh hưởng của các ion này đối với chất hoạt động bề mặt, đặc biệt là chất hoạt động bề mặt anion.

Chức năng của chất xây dựng:

- Kết tủa tạo thành muối không tan và tách ra khỏi dung dịch chất tẩy rửa.

- Tạo thành các phức bền tan trong dung dịch, ngăn không cho chúng tương tác với chất hoạt động bề mặt. Quá trình tạo phức có ý nghĩa hơn vì muối kết tủa có xu hướng bám lại trên bề mặt cần làm sạch.

- Giữ ổn định pH của dung dịch. Các vết bẩn axit làm giảm pH của dung dịch tẩy rửa xuống thấp hơn mức tối ưu để chất hoạt động bề mặt có hoạt tính tốt nhất. Chất xây dựng tác động như chất đệm, trung hòa axit giữ pH ở mức đã định.

- Phân chia các khối vết bẩn lớn thành các phần nhỏ để quá trình tẩy rửa được dễ dàng hơn.

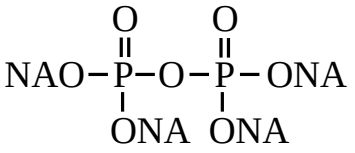
- Chống tái bám bẩn lên bề mặt đã làm sạch. Các chất xây dựng gia tăng điện tích âm cho các hạt bẩn, làm các hạt bẩn đẩy nhau, tránh kết hợp lại với nhau hoặc tái bám trên bề mặt sạch.

- Phân tán các hạt bẩn hoặc giữ các hạt ở trạng thái lơ lửng trong dung dịch.

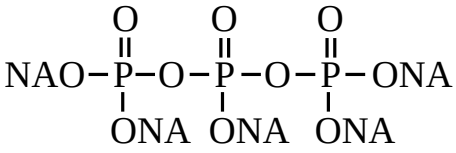
Các chất xây dựng bao gồm một vài loại sau:

a. Các hợp chất vô cơ:

Các polyphosphat như tripolyphosphat (P_3O_{10}), pyrophosphat, diphosphat (P_2O_7) không chỉ là các tác nhân phức hóa rất tốt mà còn có khả năng giữ chất bẩn lơ lửng trong dung dịch tốt. Khi vết bẩn đã bị tách khỏi vải sẽ bị giữ lơ lửng trong dung dịch bởi lực đẩy tĩnh điện, và do đó ngăn vết bẩn bám trở lại bề mặt vải. Dưới đây là một số phosphat chính có mặt trong thành phần chất tẩy rửa.



Natri diphosphat



Natri triphosphat

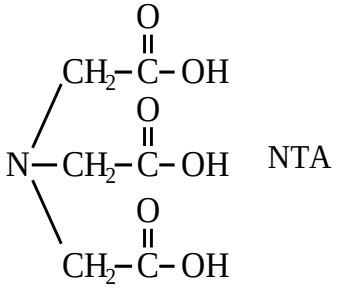
Các cacbonat như kali cacbonat, natri cacbonat được sử dụng để tăng khả năng tẩy rửa. Tác dụng của chúng dựa trên cơ sở là các chất bẩn và vải dễ nhiễm điện âm hơn khi pH tăng lên, kết quả làm tăng lực đẩy tĩnh điện. Các muối cacbonat làm kết tủa các ion nước cứng, tuy nhiên nó lại dẫn đến phá hủy vải sợi do tạo thành lớp cặn cứng bám trên vải, hiện tượng này càng rõ ràng hơn sau nhiều chu kỳ giặt trong nước cứng. Các cacbonat có khả năng đệm pH tốt.

Các Aluminosilicat là các chất trao đổi ion làm mềm nước cứng nhưng lại không có tác dụng tạo độ kiềm cần thiết nên thường được dùng kết hợp với các cabonat. Chúng không tan trong nước, thường tồn tại ở dạng hạt rắn lơ lửng. Điển hình cho loại hợp chất này là Zeolit A, tỷ lệ Al/Si là 1:1, và có công thức là $Na_{12}(SiO_2)_{12}(AlO_2)_{12}.27H_2O$.

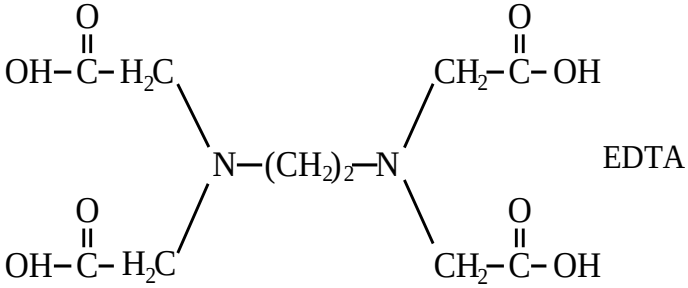
b. Các hợp chất hữu cơ:

Các phosphat là các chất xây dựng rất tốt tuy nhiên chúng có nhược điểm là độc hại, khả năng phân hủy sinh học kém. Ngày nay, các phosphat dần được thay thế bằng các hợp chất hữu cơ có tác dụng tương đương và thân thiện với môi trường (khả năng phân hủy sinh học tốt).

Các aminocacboxylat như NTA (Nitrilo Tri-Axetic), EDTA (Etylen Diamin Tetra-Axetic) là những chất tạo phức tốt với hầu như tất cả các ion kim loại. Hơn nữa, chúng rất ổn định về mặt hóa học đối với quá trìnhoxy hóa khử, và chúng không nhạy cảm đối với các axit và bazơ. EDTA có khả năng tạo phức tốt nhưng rất khó phân hủy sinh học trong khi đó NTA thì rất nhanh phân giải sinh học.



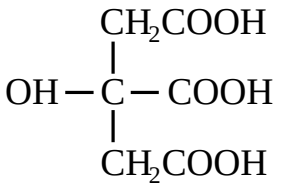
NTA



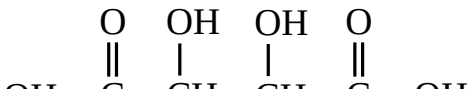
EDTA

Các hydrocacboxylat (axit citric, axit tartric, axit gluconic...) rất thân thiện với môi trường nhưng khả năng tạo phức của chúng kém hơn các aminocacboxylat. Axit

citric là chất tạo phức với ion kim loại khác ngoài canxi, và thường được dùng trong trường hợp cần loại bỏ các kim loại chuyển tiếp như đồng, kẽm, sắt.

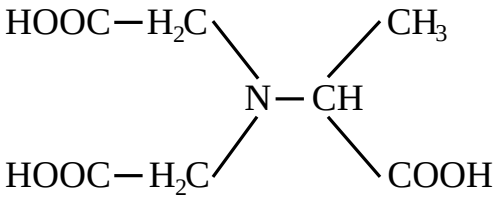


Axit Citric



Axit Tartric

Ngày nay, các chất xây dựng phải đáp ứng được các yêu cầu ngày càng cao về khả năng phân hủy sinh học cũng như các chỉ tiêu khác về an toàn đối với người và sinh vật, phải có hiệu lực tương đương với EDTA và giá thành rẻ. MGDA (Metyl Glycin Diaxetic Axit) là một trong các sản phẩm chứa phần lớn các điều kiện đó, có khả năng phân hủy sinh học, khả năng tạo phức chỉ kém EDTA.



MGDA

Việc tìm kiếm những tác nhân phức hợp mới này phải phù hợp với các điều kiện sau đây:

- Phân giải sinh học tốt.
- Có tính hiệu lực cao (cần phải ngang với hiệu lực của EDTA).
- Giá thành hợp lý.

Hiện nay một trong những sản phẩm chứa phần lớn các điều kiện ấy là MGDA (Methyl Glycine Diaxetic Acid). Phân tử MGDA có thể phân huỷ sinh học.

c. Các chất trao đổi ion.

Từ nhiều năm nay, việc sử dụng những chất trao đổi ion trong nhiều sản phẩm tẩy rửa đã gia tăng đáng kể vì những lý do môi trường. Những nguyên liệu mới không tan này (các zeolit) là những silico-aluminat Natri.

2.1.3. Các chất phụ gia [9, 56].

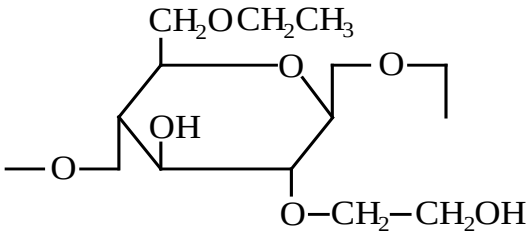
a. Phụ gia chống tái bám.

Các tác nhân chống tái bám được đưa vào nhằm ngăn cản các loại chất bẩn đã được tẩy khỏi bề mặt tẩy rửa bị tái bám trên bề mặt tẩy rửa.

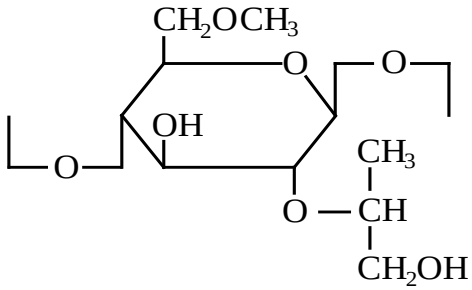
Phụ gia chống tái bám có chức năng:

- Có khả năng chống lại hiện tượng hấp phụ thuận nghịch.
- Kiểm soát sự kết tinh và ngăn không cho chúng lớn tới một cỡ tối ưu để tránh sự tái bám của chúng vào vải vóc.
- Gia tăng điện tích âm trong nước giặt tạo một lực đẩy lớn hơn giữa các hạt qua đó tránh được sự ngưng kết dẫn đến sự tái bám trên vải vóc.

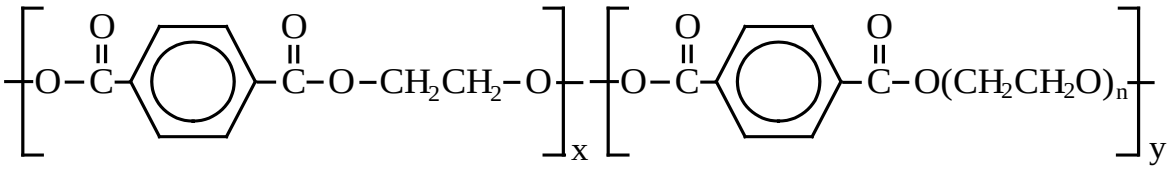
Tác nhân chống tái bám được sử dụng phổ biến gồm có: cacboxy methyl cellulose (CMC, các dẫn xuất của tinh bột cacboxy), các ete celluloza, các copolyme polyetylenterephtalat polyoxyetylenterephtalat (dùng cho vải polyeste).



Etylhydroxyletylxenluloza



Metylhydroxylpropylxenluloza



Copolyme Polyetylenterephtalat Polyoxyetylenterephtalat

b. Phụ gia chống tạo bọt.

Bọt là một nhũ tương của hai pha không hoà trộn (chẳng hạn pha nước và không khí) tồn tại như một nhũ tương dầu - nước.

Các tác nhân chống tạo bọt làm giảm hoặc loại trừ bọt của sản phẩm. Chúng tác động bằng cách ngăn cản sự tạo bọt, hoặc bằng cách làm tăng tốc độ huỷ chúng. Trong trường hợp thứ nhất đó là những ion vô cơ như canxi có ảnh hưởng đến sự ổn định tĩnh điện hoặc giảm nồng độ các anion (bằng kết tủa). Trong trường hợp thứ hai đó là những chất vô cơ hoặc hữu cơ sẽ đến thay thế các phần tử của chất hoạt động bề mặt của màng bọt, như vậy làm cho bọt khí ít ổn định.

c. Phụ gia tẩy trắng.

c.1. <u>Chất tẩy trắng chứa clo:</u>

- Natri hypoclorit NaClO: đây là tác nhân oxy hóa mạnh, ổn định ở pH > 10. Tốc độ tẩy trắng tăng khi thêm một lượng vừa phải axit (để pH trong khoảng 5,0 ÷ 8,5) để tạo ra axit hypocloro (HClO). Sự giải phóng clo xảy ra ở pH < 5. Sự oxy hóa xenlulo lớn nhất trong khoảng pH = 5 ÷ 9.

- Natri clorit $NaClO_2$: là nguồn dạng rắn khá ổn định của ClO_2. ClO_2 không ổn định và là chất tẩy trắng oxy hóa. Quá trình tẩy trắng được thực hiện ở pH 3,5 ÷ 4 với chất đệm là natri dihydrophosphat.

c.2. <u>Các peroxit vô cơ:</u>

- Hydroperoxit: Trong quá trình tẩy, H_2O_2 phân ly thành H^+ và HOO^-, chính HOO^- phân hủy cho ra một nguyên tử oxy. Nguyên tử oxy này ghép vào liên kết đôi của chất màu, phá hủy cấu trúc màu và do đó tẩy trắng vải. Phản ứng này diễn ra trong môi trường kiềm. Vải cotton bị phá hủy khá mạnh trong điều kiện này. Các chất kích hoạt và chất ổn định được đưa vào để kiểm soát quá trình tẩy trắng.

- Natri perborat: Là các tinh thể trắng dạng bột, tan trong nước ở nhiệt độ thường. Khi hòa tan trong nước sẽ tạo ra hydroperoxit. Trong thực tế thường sử dụng dung dịch 1% ở pH = 10.

$$4NaBO_2.H_2O_2+3H_2O \rightarrow NaB_4O_7 + H_2O_2 + 2NaOH$$

- Natri percabonat $Na_2CO_3.3H_2O_2$: Dung dịch 1% của natri percacbonat có pH = 10,5. Nó bị phân hủy ở nhiệt độ trên 20 ^oC tạo ra natri cacbonat và hydroperoxit.

c.3. Các peroxit hữu cơ:

- Perborat là một tác nhân tẩy trắng tốt, nhưng chỉ có hiệu lực ở 60 ^oC. Nhiệt độ tẩy rửa thường thấp dưới 60 ^oC, có thể 40 ^oC, do đó các peraxit chứa các nhóm - OOH có khả năng tẩy trắng cao hơn hydroxy peroxit thường được đưa vào sản phẩm tẩy rửa.

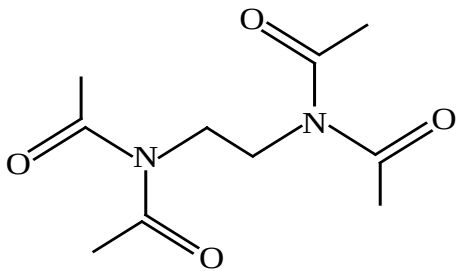
- Peraxetic axit: Là dẫn xuất axetyl của hydro peroxit, thường ở dạng dung dịch 36 ÷ 40% trong axit axetic. Sự ổn định của peraxetic axit kém hydro peroxit, khi phân hủy sẽ tạo ra gốc OH^*, khi có mặt các ion như sắt quá trình phân hủy sẽ tăng nhanh.

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH$ Peraxetic axit

- Diperoxy Dodecandioic axit: Đây là peraxit không tan trong nước, hiệu quả tẩy trắng cao ở nhiệt độ thấp, khả năng tẩy trắng tức thì khi mới cho vào. Tuy nhiên nó không ổn định trong môi trường kiềm, và có thể tự bốc cháy gây nguy hiểm cho người sử dụng.

$HOO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_8-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH$ Diperoxy Dodecandioic axit

- Tetra-axetyletylendiamin (TAED): TAED được sử dụng như là chất kích hoạt cho H_2O_2 để đạt hiệu quả tẩy trắng ở nhiệt độ thấp. Nó kích hoạt peroxit bằng cách tạo ra peraxetic axit ở nhiệt độ thấp, tại đó các peroxit thường là tác nhân tẩy trắng không hoạt động.



Tetra-axetyletylen diamin

$$(CH_3CO)_2NCH_2CH_2N(COCH_3)_2 + 2H_2O_2 \rightarrow 2CH_3CO\text{-}OOH + CH_3CONHCH_2CH_2NHCOCH_3$$

c.4. Các tác nhân khử:

- Sunfua dioxit, sunfit, bisunfit: Sunfua dioxit tan trong nước tạo axit sunfurơ. Khi tăng độ kiềm tồn tại dạng sunfit hoặc bisunfit. Đây là các tác nhân khử có khả năng tẩy trắng tốt nhưng cũng gây phá hủy vải.

$$SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + e^-$$

- Natri hydrosunfit $Na_2S_2O_4$: Được sử dụng trong công nghiệp, tẩy trắng giấy và bột giấy, cũng được sử dụng cho vải len mà không bị phá hủy như trường hợp dùng

hydro peroxit. ở pH thấp hoặc nhiệt độ cao, dung dịch nước không ổn định và tạo ra dạng bisunfit.

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$$

- Natri borohydrit $NaBH_4$: Là tác nhân khử chọn lọc các nhóm aldehyt, xeton. Vải cotton khi sử dụng sẽ xảy ra quá trình hình thành các dạng oxyxenlulo và dehydro hóa kèm theo làm cho vải chuyển sang màu vàng. Quá trình khử các nhóm aldehyt và xeton thành rượu trả lại màu trắng cho vải.

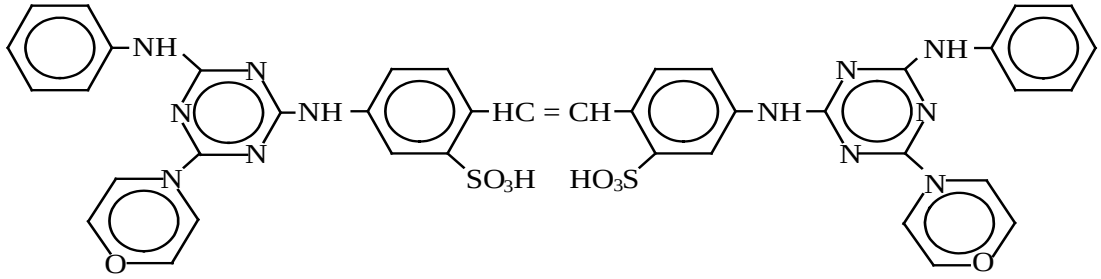
c.5. Phụ gia tẩy trắng quang học:

Trong phân tử của chất tẩy trắng quang học có mặt một hệ thống mối liên kết nối đôi cách dài, có cấu tạo phân tử thẳng và phẳng (trong đó hợp chất có nhân benzen càng nhiều thì hiệu quả tẩy trắng quang học càng tốt). Các phân tử này có đặc tính mang một trạng thái kích thích tương ứng với sự hấp thu một bức xạ nằm trong vùng tử ngoại (UV) và phát ra một bức xạ ánh sáng nằm trong phần xanh khi phân tử đổi từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản [9, 12].

Nếu trên vải trắng có các vết bẩn, những vết này sẽ hấp thụ ánh sáng trong vùng xanh dương và kết quả là trong ánh sáng phản chiếu sẽ dư ánh sáng vàng. Điều này làm cho vải có vẻ vàng. Màu vàng của phải có thể loại trừ phần nào bởi chất hấp thụ phần dư ánh sáng vàng do đó vải sẽ trắng hơn, tuy nhiên sự điều chỉnh này sẽ làm giảm bớt lượng ánh sáng phản chiếu và làm cho vải trở lên kém sáng bóng. Chất tẩy trắng quang học hấp thụ các bức xạ UV của ánh sáng ban ngày và phát ra ánh sáng trông thấy trong dãy xanh dương, khi đó vật phản chiếu nhiều ánh sáng trông thấy hơn ban đầu và nó không những trắng hơn mà còn sáng hơn, bóng hơn.

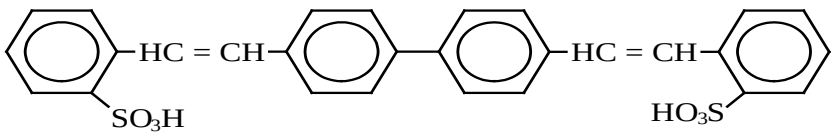
Các hợp chất thích hợp nhất trong tẩy trắng quang học là các chất có cấu trúc thơm hoặc thơm không đều, liên kết trực tiếp với nhau hoặc qua trung gian là các cầu etylen.

Dưới đây là một số chất tẩy trắng quang học thường gặp:



4,4’-bis(4-anilino-6-morpholino-5triazin-2-ylamino)-2,2-stilben disunfonat natri

Ngoài các dimorphilin, người ta cũng sử dụng những chất siêu tẩy quang học có đặc tính: hòa tan tốt ở nhiệt độ thấp, ổn định tốt với các tác nhân oxy hóa (kể cả nước javel), ổn định tốt với ánh sáng.

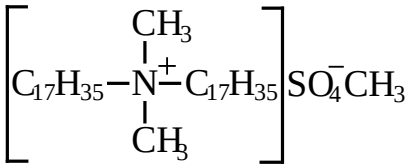


d. Phụ gia làm mềm vải [9, 10].

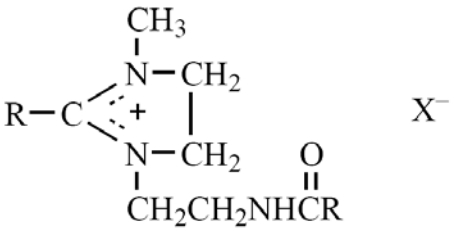
Các chất làm mềm vải có hai chức năng chính làm mềm vải sau khi phơi khô và giảm sự hút tĩnh điện. Các phụ gia này cũng đồng thời làm rút ngắn thời gian phơi và tăng thời gian sử dụng của vải nhờ làm giảm sự phá hủy cơ học. Sự mềm mại có được là do các chất này hấp phụ lên vải (mang điện tích âm) nhờ nhóm ưa nước mang điện tích dương, còn phần không ưa nước hướng ra ngoài bề mặt vải. Điều này làm giảm độ co của vải và cảm giác cứng khi loại bỏ nước khỏi vải. Nhờ sự hấp phụ này mà điện tích âm trên toàn bộ bề mặt vải giảm dẫn đến giảm lực hút tĩnh điện.

Các chất làm mềm vải hiện nay đều là chất hoạt động bề mặt dạng cation:

Các muối Dialkyl Dimetyl Amoni:



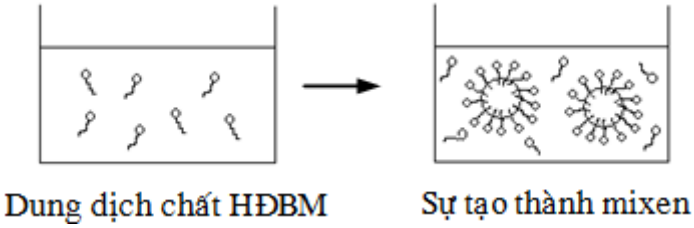
Các Imidazolin bậc bốn:



2.2. Một số tính chất quan trọng của dung dịch chất tẩy rửa [9, 43, 49].

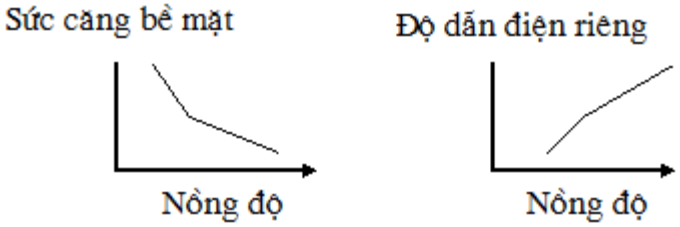
2.2.1. Nồng độ mixen tới hạn.

Các chất hoạt động bề mặt khác biệt với các phân tử hòa tan khác bởi những đặc tính riêng của chúng trong dung dịch nước. Quả thật, quá một nồng độ nào đó của chất hoạt động bề mặt, các phân tử hợp lại tạo nên các mixen. Sự hình thành các mixen làm phát sinh các "dạng dị thường" trong đặc tính vật lý và điện học của các dung dịch chất hoạt động bề mặt.



Hình 1.1. Sự hình thành mixen.

Vì thế khi người ta tăng nồng độ các chất hoạt động bề mặt, một vài đặc tính sẽ thay đổi đột ngột. Điều đó có thể biểu diễn sơ lược qua giản đồ dưới đây:



Hình 1.2. Xác định nồng độ tới hạn.

Những sự thay đổi này là do các mixen được hình thành bất ngờ. Nồng độ phù hợp với việc hình thành các mixen này được gọi là nồng độ mixen tới hạn (CMC).

Đặc biệt người ta xác định được những nồng độ này bằng cách vạch ra sự biến đổi của một đặc tính vật lý theo nồng độ của chất hoạt động bề mặt. Giao điểm của hai phần thẳng của đường biểu diễn cho ta CMC.

2.2.2. Sức căng bề mặt, sức căng giao diện.

Giữa các phân tử chất lỏng hay chất rắn luôn có lực liên kết. Các phân tử nằm bên trong chất lỏng có lực liên kết về mọi phía của phân tử. Các phân tử chất lỏng nằm trên bề mặt có một phía không liên kết với các phân tử chất lỏng khác, do đó có năng lượng cao hơn. Chất lỏng có xu hướng tạo thành hình cầu sao cho diện tích tiếp xúc nhỏ nhất, có năng lượng thấp nhất.

Sức căng bề mặt là khái niệm dùng để mô phỏng lực liên kết giữa các phân tử tại bề mặt. Sức căng bề mặt của một pha là do các phân tử ở bề mặt pha có năng lượng cao hơn pha kia. Lực liên kết giữa các phân tử của pha nào lớn hơn sẽ có sức căng bề mặt lớn hơn.

Năng lượng tự do tính trên một đơn vị diện tích bề mặt được gọi là sức căng bề mặt. Thật vậy, theo quan điểm toán học và thứ nguyên, năng lượng tự do được biểu diễn bằng Joule trên mét vuông tương đương với một sức căng được biểu diễn bằng Newton trên mét (công: F x d ; diện tích = d^2), do đó sức căng bề mặt là [9]:

$$F \times d/d^2 = F/d \text{ nghĩa là N/m.}$$

2.2.3. Điểm Kraft.

Một trong những đặc tính của các chất hoạt động bề mặt anionic là khả năng hoà tan của chúng tăng lên theo nhiệt độ. Khả năng hòa tan này tăng trưởng đột ngột khi tác nhân bề mặt hoà tan đủ để tạo mixen.

Người ta gọi điểm Kraft là nhiệt độ ở đó độ hòa tan bằng CMC (nồng độ mixen tới hạn) hay là nhiệt độ ở đó các mixen hòa tan được.

2.2.4. Chỉ số cân bằng - tính ưa dầu - nước (HLB).

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

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

HLB = 4 ÷ 6 : nước/dầu.

HLB = 10 ÷ 16 : dầu/nước.

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

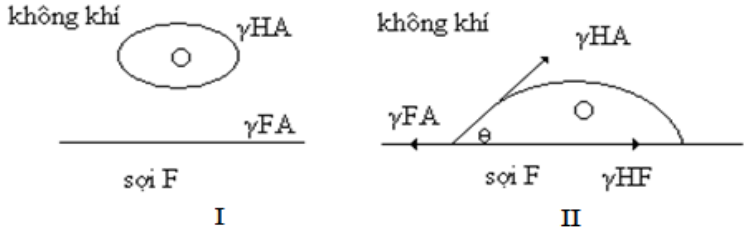
Bảng 1.3 Mối quan hệ giữa khả năng phân tán trong nước và giá trị HLB [9].

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

2.3. Cơ chế tẩy rửa [9, 43, 53].

2.3.1. Thuyết nhiệt động - phương thức lanza.

Chúng ta hãy xét đến một chất béo H (dầu) và một bề mặt rắn F (sợi). Việc vấy bẩn F do H có thể được biểu diễn qua sơ đồ sau [9]:



Hình 1.3. Sự nhiễm bẩn dầu trên bề mặt sợi.

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

$$E_{FA} = E_{FH} + E_{HA}.\cos\theta \qquad (1)$$

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

E_{FH}: năng lượng tự do sợi / dầu.

E_{FH}: năng lượng tự do dầu / khí.

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

$$\gamma_{FA} = \gamma_{FH} + \gamma_{HA}.\ \mathrm{Cos}\theta \qquad (2)$$

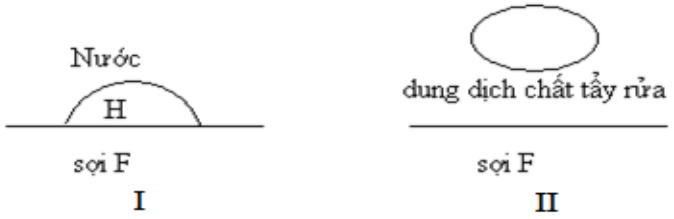
Mặt khác, công gắn chặt chất lỏng H vào chất nền F được biểu diễn bằng phương trình Dupré:

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

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

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

Gột tẩy vết bẩn có chất béo H khỏi một bề mặt F, được biểu diễn bởi sơ đồ sau:



Hình 1.4. Sự gột tẩy vết bẩn béo khỏi bề mặt sợi.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$W_A = \gamma_{FE} + \gamma_{HE} — \gamma_{HF} \qquad (4)$$

Theo phương trình này, người ta thấy rằng công càng yếu hơn (do đó gột tẩy dễ hơn), thì hai biến số đầu γ_{FE} và γ_{HE} cũng yếu hơn và biến số thứ ba γ_{HF} lại lớn hơn. Sự thêm tác nhân bề mặt là làm giảm sức căng bề mặt (vậy là giảm γ_{FE} và γ_{HE}) và gia tăng sức căng giao diện γ_{HF} nhờ sự hấp phụ của tác nhân bề mặt đó ở giao diện F, E và H/E.

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

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

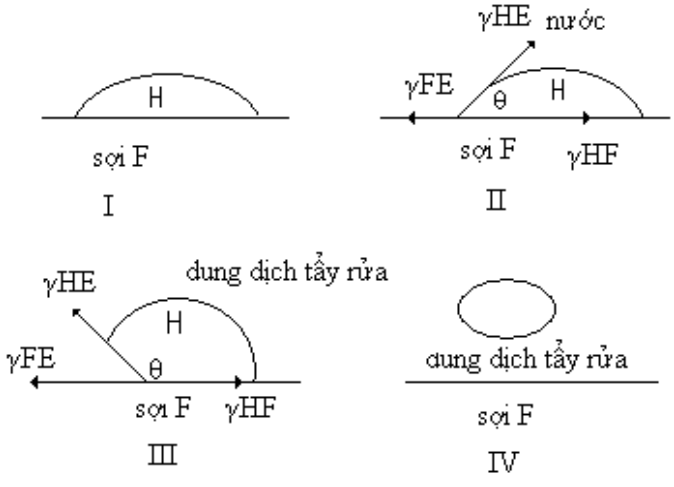
$$E_{III} < E_{II} \text{ hay}$$

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

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

2.3.2. Cơ chế Rolling Up [9, 43, 53].

Việc tẩy đi các vết bẩn béo cũng có thể được giải thích bởi thuyết "Rolling up", được Stevenson nhắc đến vào năm 1953. Chúng ta sẽ xem xét sơ đồ sau [9]:



Hình 1.5. Phương thức Rolling Up.

Việc tẩy đi các vết bẩn từ thể II sang thể IV, qua thể trung gian III. Khi cân bằng, hợp lực của ba vectơ γ_{FE} , γ_{HE} , γ_{HF} được biểu diễn bằng phương trình sau đây:

$$\gamma_{FE} = \gamma_{FH} + \gamma_{HE}.\ Cos\theta \quad (5)$$

suy ra $$Cos\theta = \frac{\gamma_{FE} - \gamma_{FH}}{\gamma_{HE}} \quad (6)$$

Để tẩy đi các vết bẩn, θ phải bằng 180^o hay Cosθ = -1.

Trong điều kiện này, phương trình (6) thành:

$$-1 = \frac{\gamma_{FE} - \gamma_{FH}}{\gamma_{HE}}$$

hay $\gamma_{HF} = \gamma_{FE} + \gamma_{HE}$ (7)

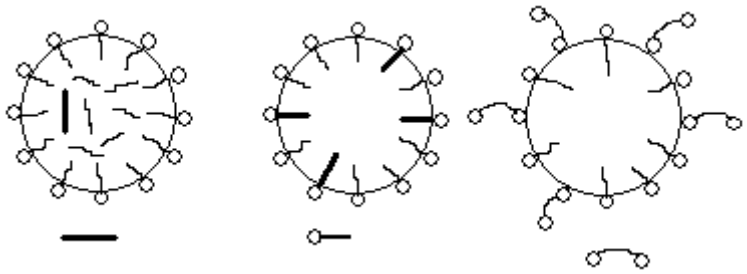
Chất hoạt động bề mặt, do chúng được hút trên sợi và vết bẩn, làm giảm các sức căng giao diện γ_{FE} và γ_{HE} theo phương trình (6) trên đây. Và lúc đó, màng dầu (vết bẩn béo) sẽ cuốn lại và tách khỏi sợi trong quá trình giặt (giặt bằng tay hay bằng máy). Đó là cơ chế "Rolling Up".

2.3.3. Hòa tan hóa [9, 43].

Cơ chế "Rolling up" chỉ liên quan đến các vết bẩn ở thể lỏng có chất béo và chủ yếu nhờ các chất HĐBM làm giảm sức căng bề mặt giao diện. Sau khi có được CMC (nồng độ mixen tới hạn) thì không còn giảm sức căng giao diện nữa, cho nên hiệu ứng "Rolling up" không tăng khi có nồng độ này. Tuy nhiên, người ta thấy khả năng tẩy rửa vẫn gia tăng khi đạt đến nồng độ này, do đó phải nhờ đến một cơ chế khác đó là hiện tượng hoà tan hoá.

Lý thuyết này đã được đưa ra bởi Mc Bam vào năm 1942, rồi lại được Ginn, Brown và Harris khẳng định lại năm 1961. Các phân tử của chất HĐBM kết hợp với nhau trong các dung dịch loãng để hình thành các mixen ở nồng độ nào đó và được gọi là nồng độ mixen tới hạn (CMC). Trong các mixen, phần kị nước của phân tử chất HĐBM quay vào phía trong, trong khi phần ưa nước lại hướng về phía nước. Rất nhiều hợp chất không hoà tan trong nước như các axit béo, rượu béo, triglyxerin, hydrocacbon lại được hoà tan bên trong các mixen. Nếu các phân tử hoà tan có cực (chẳng hạn hydroxyl hay cacboxyl) thì các phân tử đó, nói chung tìm thấy ở phần ưa nước của mixen. Lưu ý rằng sự hoà tan chỉ được diễn ra khi nồng độ chất HĐBM cao hơn so với CMC.

Một đặc tính hấp dẫn của những dung dịch chất HĐBM là khả năng làm tăng độ hoà tan một vài chất hữu cơ thực tế không hoà tan trong nước (như hydrocacbon). Hiện tượng này được gọi là sự hoà tan hoá, diễn ra do việc thâm nhập các chất hữu cơ này vào trong các mixen của chất HĐBM. Các phân tử đã được hoà tan được thâm nhập vào trong các mixen theo 3 cách khác nhau như sau:



Phân tử không cực Phân tử bán cực Phân tử có cực

Các phân tử không cực như heptan ở bên trong các mixen không hề tiếp xúc với nước. Các phân tử có cực như heptanol được thâm nhập vào cùng một cách thức như các phân tử của những tác nhân bề mặt. Các phân tử có cực ở trên lớp bên ngoài của mixen.

Sự hoà tan tuỳ thuộc vào số lượng và cỡ hạt các mixen. Càng có nhiều mixen trong dung dịch thì sự hoà tan hoá càng quan trọng. Mặt khác người ta giả thiết rằng các mixen cỡ lớn có khả năng lớn hơn để hoà tan các chất hữu cơ. Điểm đục của những NI (chất HĐBM không ion) có thể xem như là sự báo hiệu hình thành các mixen siêu lớn. Điều này có thể giải thích tại sao hoà tan hoá là rất quan trọng xung quanh điểm đục đối với các chất NI [9].

Vậy để có sự tẩy rửa tốt ta không những cần giảm sức căng bề mặt (cơ chế "Rolling up") mà còn phải tăng nồng độ các chất HĐBM để hình thành các mixen, tuỳ theo lượng vết bẩn béo có mặt trong dung dịch giặt rửa.

Tóm lại để tẩy rửa tốt không những cần giảm sức căng bề mặt (phương thức Lanza, cơ chế "Rolling Up") mà còn phải tăng nồng độ các hoạt chất để hình thành các mixen (hòa tan hóa) và có được một số mixen đủ, tùy theo lượng vết bẩn béo hiện diện trong dung dịch giặt rửa.

2.4. Các loại chất tẩy rửa vải sợi thông dụng [10, 11].

a. Fuman L

Fuman L là hóa chất phổ biến dùng trong giai đoạn tiền làm sạch vải sợi, tẩy các vật liệu bị ngấm dầu mỡ nặng, không có các hydrocacbon chlorinate.

Fuman L có khả năng hòa tan và nhũ hóa đặc biệt với các chất bẩn dạng dầu, mỡ, các chất bẩn bôi trơn và các chất bẩn trên máy dệt.

b. Vetanol T

Vetanol T là chất giặt tẩy dầu được làm bởi chất nhũ hóa, phân tán, thẩm thấu... Vetanol T là dạng hỗn hợp nhũ tương trắng, dễ tan trong nước, là loại chất tẩy NI. Vetanol có khả năng loại bỏ dầu máy dính vào vải sợi trong công nghiệp, các tạp chất dính trong vải sợi, làm cho màu vải tươi sáng hơn.

c. Politex-Tai N (P-TN)

P-TN là chất HĐBM không ion, có dạng kem màu trắng, có tính phân tán, nhũ hóa và khả năng thấm khử mạnh đối với các chất dầu, thuận tiện cho quá trình nhuộm. P-TN chống tái bám vết bẩn trên mặt vải, ảnh hưởng tới quá trình nhuộm, đồng thời tránh được vết bẩn để màu nhuộm đạt hiệu quả cao.

d. Triremov Sor.

Triremov Sor là tác nhân khử dầu cho sợi spandex, sợi mảnh và sợi cotton. Triremov Sor là chất lỏng trong có màu vàng nhạt, mang tính không ion. Triremov Sor có thuộc tính nhũ hóa các chất dầu rất mạnh, do đó nó rất hiệu quả trong việc tẩy sạch các loại chất dầu khác nhau được sử dụng trong quá trình tạo vải như xe sợi và dệt.

3. Tổng quan về dầu thực vật.

3.1. Dầu thực vật và tính hoạt động bề mặt [18, 22].

Việc sử dụng dầu thực vật làm chất HĐBM đã xuất hiện từ lâu, từ khi con người nhận thấy rằng một vài dịch ép từ thực vật như saponin glycosit từ bồ kết có thể hỗ trợ quá trình giặt rửa.

Thành phần chính của dầu thực vật là các este của các axit béo với glyxerin (triglyxerit), ngoài ra còn chứa số lượng nhỏ sterol (2%) cùng các hydrocacbon ít hoạt động.

Cùng với sự ý thức sâu sắc về môi trường và phát triển bền vững, ngày nay việc sử dụng dầu thực vật trong công nghiệp chất tẩy rửa đã trở nên phổ biến và được quan tâm do những ưu điểm mà nó mang lại: an toàn với môi trường, ít độc, dễ tái sinh và dễ dàng bị phân hủy sinh học.

Có thể thấy rõ những chất HĐBM đi từ dầu thực vật như là: các alkyl glycosit, sorbitan este, sucroza este (sucroza: đường mía, sacaroza), alkyl sulfonat mạch thẳng...

So với các loại dầu gốc khác, dầu thực vật có các đặc điểm khác biệt:

- Trong thành phần có nhiều loại axit như: axit mysistic, axit lauric, axit palmitic, axit stearic, axit không no một nối đôi (axit oleic), axit không no nhiều nối đôi (axit linoleic) .

- Phân tử lượng cao, thường từ 850 ÷ 890 đvC đối với các loại dầu oleic.

- Mức độ không no đáng kể của triglyxerit giúp cải thiện tính chất nhiệt độ thấp nhưng làm giảm độ bền oxy hóa.

3.2. Giới thiệu về tinh dầu thông [2, 20, 22].

Thông là một cây trồng lâu năm ở nước ta, được trồng nhiều ở các tỉnh Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình, Lâm Đồng, Gia Lai, Kon Tum Có vai trò quan trọng trong việc cung cấp gỗ, nhựa cho công nghiệp, góp phần làm tăng nguồn hàng xuất khẩu, bảo vệ môi trường, tạo công ăn việc làm

Dầu thông thu được từ chế biến nhựa thông. Nhựa thông được khai thác trước khi chặt hạ cây lấy gỗ. Khi chế biến nhựa thông sẽ thu được khoảng 70% cô lô phan và 20% tinh dầu nhựa thông và 10% nước cùng các tạp chất khác. Dầu thông đứng đầu thế giới về sản lượng khai thác, khoảng 260000 tấn/năm, chiếm 80% tổng sản lượng tinh dầu thế giới [22].

Dầu thông là chất lỏng có màu từ trong xanh đến vàng nhạt, có mùi đặc trưng không có cặn và nước, dễ bắt cháy.

Dầu thông là hỗn hợp của các hydrocacbon monotecpen có công thức chung $C_{10}H_{16}$, ngoài ra thường có một lượng nhỏ các sequitecpen và các dẫn xuất axit của tecpen. Cụ thể: từ 65 ÷ 70% pinen; từ 10 ÷ 18% Δ^3-caren; 2÷3% camfen; 4÷6% limonen...

Tính chất hóa lý của tinh dầu thông thương phẩm: khối lượng riêng (ở 25 ^oC) là 0.857 ÷ 0.865 g/cm^3, chiết quang với tia D ở 20 ^oC là 1.462 ÷ 1.472.

Tinh dầu thông được sử dụng chủ yếu làm dung môi trong công nghiệp sơn, làm nguyên liệu để tổng hợp các chế phẩm long não, tecpin hydrat, các terpineol, thuốc trừ sâu□

Tính chất vật lý của các cấu tử chính trong dầu thông như bảng dưới đây:

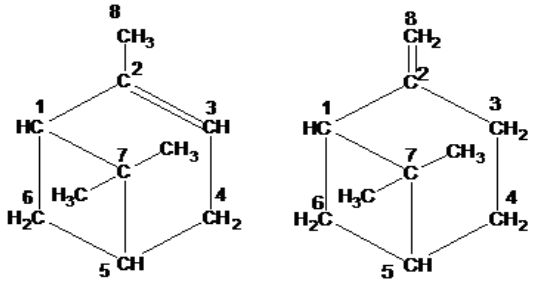
Bảng 1.4. Tính chất vật lý của các cấu tử chính trong dầu thông.

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

Thành phần chính của dầu thông là pinen ($C_{10}H_{16}$, M = 136,23)

Pinen là chất lỏng sánh, không màu, để lâu chuyển sang màu hơi vàng, mùi dễ chịu. Tan ít trong nước, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ không cực. Trong tự nhiên tồn tại ở 2 dạng khác nhau về vị trí nối đôi : α-pinen (chiếm 65 ÷ 80%) và β-pinen (chiếm 2 ÷ 7%)

Công thức hóa học của α-pinen và β-pinen như dưới đây:



α - pinen β - pinen

Tính chất vật lý của α-pinen và β-pinen như bảng dưới đây:

Bảng 1.5. Tính chất vật lý của α-pinen và β-pinen

Cấu tử	Nhiệt độ sôi ở 760mmHg (^oC)	Nhiệt độ kết tinh, ^oC	Độ nhớt, cP	d_4^{20}	Chỉ số khúc xạ ở 20 ^oC
α-pinen	155	-57	1,7	0,8578	1,4670
β-pinen	158,3	-50	4,4	0,8712	1,4790

Pinen được tách ra khỏi dầu thông bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

Pinen được dùng làm dung môi cho sơn, trong hóa dược làm thuốc chữa bỏng, sát trùng trong không khí. Dùng làm nguyên liệu để tổng hợp các hợp chất như camphotropin, terpineol□dùng trong dược phẩm sản xuất thuốc chữa bệnh, sản xuất hydro peronic pinan làm chất xúc tác trong công nghiệp cao su □

3.3. Các phương pháp biến tính dầu thông [16, 19, 26].

Trong quá trình tổng hợp chất tẩy rửa, dầu thông được biến tính để tạo ra các cấu tử mới có tính chất tẩy rửa tốt hơn, đồng thời cải thiện một sso tính chất của dầu thông như: khả năng phân tán trong nước kém, độ bay hơi mạnh □

Có các phương pháp chính biến tính dầu thông sau đây:

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

3.3.1. Sulfat hóa.

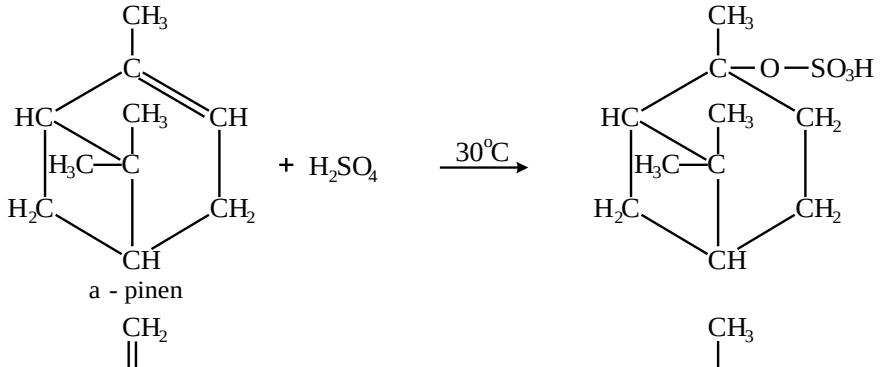
Sulfat hóa là các phản ứng tạo este của axit sulfuric. Quá trình này trên thực tế có giá trị rất to lớn vì sản phẩm của nó đang được sử dụng một cách rộng rãi.

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

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

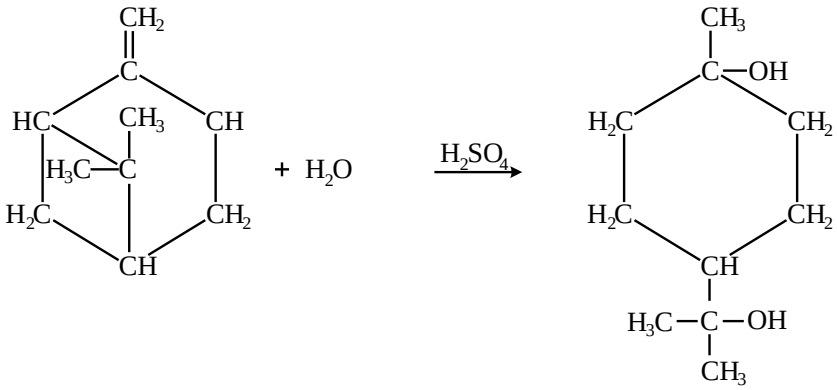
Tác nhân sulfat hóa sử dụng trong quá trình này là axit sunfuric. Dưới tác dụng của axit sunfuric sẽ tạo ra các hợp chất mono và dialkylsulfat có tính chất hoạt động bề mặt tốt. Ngoài ra còn tạo ra các sản phẩm phụ polyme và nhựa (do sự trùng ngưng), những chất này làm giảm đáng kể chất lượng chất hoạt động bề mặt. Sản phẩm mong muốn chính trong quá trình là monoalkylsulfat vì vậy để khống chế các phản ứng trùng hợp, nhựa hoá và tạo thành dialkylsulfat hoặc ete thì nồng độ H_2SO_4 phải khống chế nồng độ thích hợp và tiến hành ở điều kiện nhiệt độ thấp. Dầu thông không tan trong axit vì vậy sự khuếch tán dầu thông từ hữu cơ qua vô cơ đóng vai trò rất quan trọng. Cùng với sự giải nhiệt, tốc độ khuếch tán sẽ quyết định vận tốc quá trình. Quá trình có thể tiến hành với sự khuấy trộn mạnh và giải nhiệt nhanh. Khi thực hiện quy trình người ta sử dụng thiết bị có cánh khuấy và cho từ axit vào để tránh sự tăng vọt nhiệt của phản ứng và như vậy tránh được những phản ứng không mong muốn [36].

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



a - pinen

Phản ứng phụ [9]:



3.3.2. Hydrat hóa.

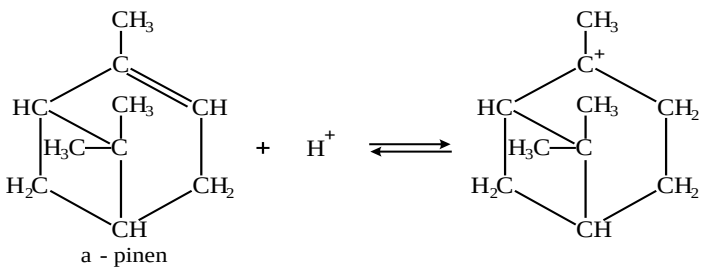
Hydrat là quá trình đính thêm nhóm hydroxyl (OH) và cation (H^+) đồng thời vào hai nguyên tử C ở liên kết đôi (C = C . Quá trình thường được diễn ra trong môi trường axit mạnh.

Quá trình hydrat hóa dầu thông được tiến hành ở nhiệt độ 80 ÷ 90^{o}C trong dung dịch axit sunfuric 15 %, với sự có mặt của axeton với vai trò là chất phân tán, phản ứng tiến hành trong vòng 4h. Đây là một quá trình tỏa nhiệt và để tránh sự bay bay hơi của axeton nên nhất thiết phải có sinh hàn làm mát bằng nước lạnh.

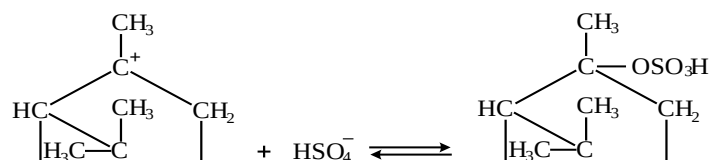
Sản phẩm chính của quá trình là terpineol, đây là rượu đơn vòng terpen bậc 3, là chất lỏng màu vàng, có mùi hoa tử đinh hương. Do nó bền với kiềm nên được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất xà phòng. Ngoài mục đích làm hương liệu, terpineol còn dùng trong công nghiệp in, trong công nghiệp luyện kim và còn là chất tuyển làm giàu quặng kim loại màu [36].

Cơ chế của phản ứng này như sau:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

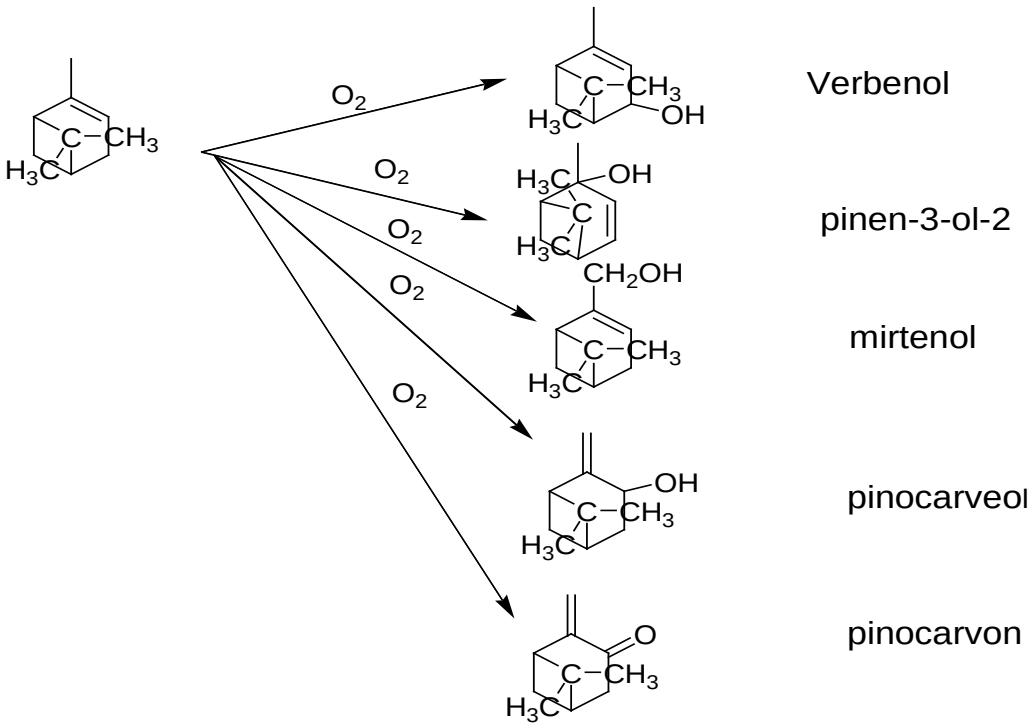


a - pinen



3.3.3. Oxy hóa dầu thông.

Oxy hóa dầu thông sử dụng tác nhân oxy hóa là oxy không khí, có thể xảy ra theo các phản ứng sau:



Các sản phẩm oxy hóa dầu thông là chất tạo bọt tốt, là dung môi tốt nên được sử dụng làm dầu tuyển quặng trong công nghiệp, dùng làm dung môi trong công nghiệp sơn [35].

CHƯƠNG II
THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Xác định các tính chất hóa lý bề mặt vải sợi polyeste [13, 61, 62].

Tiến hành chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM- Scanning Electron Microscope) mẫu vải polyeste

1.1. Chuẩn bị mẫu chụp.

- Vải polyeste.
- Kích thước: (10x10) cm.

1.2. Cách thức chụp.

Chụp mẫu ở các kích thước khác nhau: 1 mm, 200 μm, 100 μm, 50 μm, 20 μm, 5 μm, 2 μm.

1.3. Nguyên tắc hoạt động của SEM.

Người ta dùng một chùm điện tử hẹp, quét trên bề mặt mẫu vật nghiên cứu, sẽ có các bức xạ thứ cấp phát ra gồm: điện tử thứ cấp, điện tử tán xạ ngược, điện tử Auger, tia X... Thu thập và phục hồi hình ảnh của các bức xạ ngược này, ta sẽ có được hình ảnh bề mặt của vật liệu cần nghiên cứu.

2. Phân tích thành phần dầu thông [30, 31].

2.1. Phương pháp GC - MS.

Thành phần hóa học của dầu thông được xác định theo phương pháp sắc kí khối phổ GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectometry). Phương pháp GC-MS dựa trên cơ sở nối ghép máy sắc kí khí và máy khối phổ với nhau.

Tiến hành chụp phổ GC-MS của mẫu cần đo. Từ phổ GC-MS, ta có thể xác định một cách chính xác tên và thành phần các cầu tử trong mẫu phân tích.

Phân tích sắc ký theo phương pháp GC-MS:

- gc2010 , Fhimadzo - nhật bản.
- Cột : Equity™ - 5 , SUPELCO. (30m x 0,25mmid x 0,25 μm).

- Chương trình nhiệt độ: 50 ^oC (5min) ~ 4 ^oC/min ~ 220 ^oC.
  Nhiệt độ: infector , detctor : 250 ^oC.
- Tỉ lệ chia dòng : 1:10.
- Khí mang : Nitơ.
- Tốc độ khí mang : 1ml/phút.
- Detector : FID.

2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại IR.

Phương pháp phân tích theo phổ hồng ngoại cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử dựa trên hiệu ứng các hợp chấp hoá học có khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại. Các đám phổ khác nhau có mặt trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử hợp chất hoá học của dầu thông.

Mẫu dầu thông được lắc đều rồi chuyển vào cuvet (d = 13mm, l = 4mm) với một lượng chiếm chiều dày 0,1 mm. Đưa cuvet vào buồng hồng ngoại, tiến hành đo.

Phổ hồng ngoại của các mẫu dầu thông được tiến hành đo trong máy IR: Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer. Từ phổ IR có thể xác định phản ứng biến tính dầu thông tạo ra các nhóm chức có lợi cho thành phần chất HĐBM.

Kết quả đo phổ hồng ngoại được đưa ra ở phần thảo luận kết quả.

3. Tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông bằng phương pháp Hydrat hóa.

3.1. Nguyên liệu:

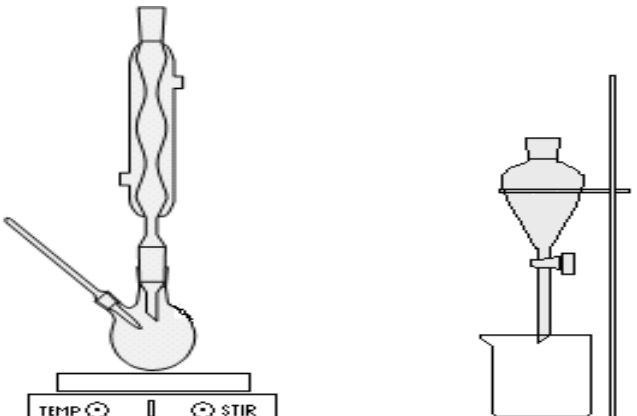
- Sử dụng nguồn nguyên liệu chính là dầu thông Quảng Ninh với thành phần 68% α pinen và 4,7% β pinen.
- Axit H_2SO_4 15%.
- Axeton.

3.2. Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm:

- Cốc thủy tinh 50, 80, 250 ml.
- Bình cầu 2 cổ dung tích 250 ml.
- Sinh hàn nước.
- Bếp điện, nhiệt kế.
- Máy khuấy từ gia nhiệt.
- Ống đong, pipet.
- Bình tam giác.
- Tủ hút.
- Phễu chiết.

3.3. Phương pháp tiến hành:

Đong 50 ml dầu thông nguyên liệu vào bình cầu 2 cổ, sau đó bổ sung thêm 50 ml axit H_2SO_4 15% và 10 ml axeton. Phản ứng được thực hiện trong thời gian từ 4 ÷ 5h tại nhiệt độ 85 ÷ 90^0C trên bếp khuấy từ có gia nhiệt.



Hình 2.1. Sơ đồ thiết bị hydrat hóa dầu thông và chiết tách sản phẩm.

Dung dịch sau quá trình hydrat hóa được đem đi chiết nhằm tách loại lượng xúc tác axit và các và các sản phẩm phụ khác ra khỏi sản phẩm. Cách rửa axit như sau:

- Sau khi chưng tách loại bỏ hết lượng axeton trong dung dịch ta đổ dung dịch sản phẩm vào trong phễu chiết.
- Đợi cho axit lắng xuống đáy phễu chiết, dung dịch phân thành 2 lớp rõ rệt.
- Tháo bỏ lượng axit dưới đáy phễu.
- Tiến hành lại thao tác cho đến khi sản phẩm hết axit (thử bằng quì tím).

4. Tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông bằng phương pháp Oxy hóa.

4.1. Nguyên liệu.

Quá trình biến tính dầu thông bằng phương pháp oxy hóa sử dụng nguyên liệu là dầu thông Quảng Ninh.

4.2. Các thiết bị và dụng cụ thí nghiệm.

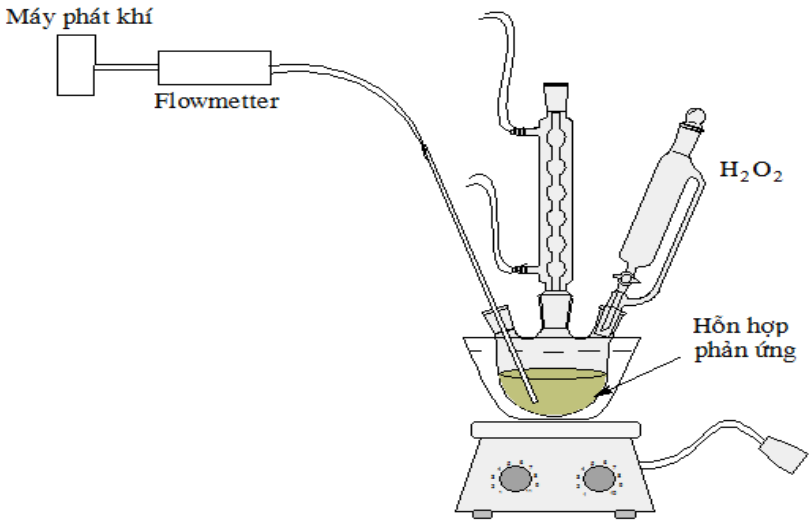
Các thiết bị và dụng cụ thí nghiệm chính được sử dụng trong quá trình thực hiện thí nghiệm như sau:

- Máy gia nhiệt, nhiệt kế.
- Thiết bị sục khí.
- Bình cầu 3 cổ.
- Sinh hàn nước.
- Ống đong, pipet.
- Bình tam giác.
- Tủ hút.
- Phễu chiết.

4.3. Thí nghiệm Oxy hóa dầu thông.

Dầu thông được biến tính bằng phương pháp oxy hóa với tác nhân oxy hóa là oxy không khí, chất khơi mào là hydroperoxit H_2O_2

Thí nghiệm được mắc theo sơ đồ dưới đây:



Hình 2.2. Sơ đồ thiết bị phản ứng oxy hóa.

Quá trình thí nghiệm được tiến hành theo các thao tác sau:

- Dùng ống đong đong chính xác 100 ml dầu thông nguyên liệu vào bình 3 cổ sạch. Sau đó lắp bình phản ứng lên gá kẹp phía trên bếp gia nhiệt.

- Lắp hệ thống sục khí theo sơ đồ trên.
- Dùng pipét hút chính xác 1 lượng H_2O_2 theo tính toán thêm vào bình phản ứng.
- Bật máy gia nhiệt, hệ thống sục không khí để bắt đầu.
- Sau 1 khoảng thời gian cho thêm 1 lượng nước cất đã định trước.
- Tiến hành các phản ứng ở các điều kiện phản ứng khác nhau để khảo sát ảnh hưởng của các thông số tới chất lượng sản phẩm.

5. Chế tạo chất tẩy rửa từ dầu thông Hydrat hóa.

5.1. Nguyên liệu.

- Dầu thông Quảng Ninh đã được biến tính theo phương pháp hydrat hóa.
- Chất hoạt động bề mặt LAS.
- Axit oleic.
- Kiềm hữu cơ TEA.
- Glyxerin.

5.2. Thiết bị, dụng cụ.

- Cốc thủy tinh 50, 80,120 ml.
- Ống đong, pipet.
- Cân phân tích.
- Máy khuấy từ gia nhiệt.
- Bếp điện, nhiệt kế.
- Bình tam giác có nút nhám.

5.3. Điều chế.

Dựa trên các bằng sáng chế đã công bố về chất tẩy rửa vải sợi và lý thuyết quá trình xử lý hoàn tất vải pha sau dệt, chúng tôi đã lựa chọn công thức tẩy rửa bao gồm:

- Dầu thông hydrat hóa.
- Chất hoạt động bề mặt LAS.

- Chất xây dựng Axit oleic.
- Kiềm hữu cơ TEA.
- Glyxerin.

Chất tẩy rửa được điều chế ở dạng lỏng, có màu vàng chanh.

Cách thức điều chế như sau:

- Cân và đo chính xác thành phần các chất theo tỷ lệ đã định trước.
- Cho dầu thông biến tính vào cốc 100 ml.
- Cho thêm chất hoạt động bề mặt LAS vào, khuấy trộn để hòa tan trong dầu thông biến tính.
- Cho thêm axit oleic vào, khuấy trộn để hòa tan trong hỗn hợp dầu thông biến tính và axit oleic.
- Tiếp theo cho glyxerin vào, gia nhiệt, khuấy trộn để hòa tan.
- Sau cùng cho kiềm hữu cơ vào.

Tiến hành khuấy trộn ở tốc độ vừa phải, gia nhiệt ở 50 ÷ 60 ^oC cho đến khi dung dịch đồng nhất có màu vàng chanh (quá trình tiến hành trong khoảng 5 ÷ 10 phút) thì ngừng gia nhiệt, để nguội tự nhiên rồi cho vào các bình chứa.

6. Chế tạo chất tẩy rửa từ dầu thông Oxy hóa.

Dầu thông sau khi biến tính bằng phương pháp oxy hoá được pha thêm một số thành phần khác để nâng cao hoạt tính tẩy rửa và một số tính chất khác.

6.1. Nguyên liệu.

- Dầu thông oxy hoá.
- Axit oleic.
- Phụ gia tẩy trắng: Hydroperoxit.
- Natri silicat.
- Kiềm hữu cơ TEA và rượu iso propylic.

6.2. Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm.

- Bình tam giác.
- Ống đong, pipet, nhiệt kế.
- Đũa thuỷ tinh, cân phân tích.
- Bếp gia nhiệt.

6.3. Tiến hành pha chế.

Thành phần chất tẩy rửa bao gồm:

- Dầu thông oxy hoá.
- Chất xây dựng axit oleic.
- Phụ gia tẩy trắng hydroperoxit (H_2O_2).
- Natri silicat.
- Rượu iso propylic.
- Kiềm hữu cơ TEA.

Tiến hành pha chế theo các bước sau:

- Đong dầu thông oxy hoá vào bình tam giác có nút nhám, sau đó dùng pipet hút chính xác lượng axit oleic đã tính toán trước cho vào bình rồi lắc đều cho axit phân tán đều trong DTBT.

- Dùng pipet hút chính xác một lượng hydro peroxit như đã tính toán trước cho vào bình rồi lắc đều đến khi chất HĐBM phân tán đều trong dung dịch.

- Thêm một lượng Natri silicat chính xác theo tính toán trước vào dung dịch pha chế rồi lắc đều đến khi tan hết.

- Thêm một lượng nhỏ rượu iso propylic và kiềm hữu cơ TEA sao cho sau khi lắc đều rồi thử bằng giấy quỳ thấy pH trong khoảng 6 ÷7.

Dung dich chất tẩy rửa thu được có màu nâu nhạt, trong suốt.

Tiến hành pha chế các dung dịch chất tẩy rửa với thành phần khác nhau, điều kiện tẩy rửa ... khác nhau để tìm được điều kiện tối ưu với hoạt tính tẩy rửa tốt nhất.

7. Xác định khả năng tẩy sạch của chất HĐBM [9, 12, 63].

Khả năng tẩy sạch vết bẩn của chất HĐBM là tính chất rất quan trọng. Có nhiều phương pháp để đánh giá khả năng tẩy sạch vết bẩn của chất HĐBM thu được như: phương pháp trọng lượng, phương pháp đo độ nhả bẩn, phương pháp đo độ trắng...

Trong điều kiện làm thí nghiệm, chúng tôi nhận thấy rằng phương pháp đo độ trắng của vải là phương pháp phù hợp do nó có những ưu điểm so với các phương pháp còn lại như: không yêu cầu lượng mẫu lớn, độ chính xác cao. Vì vậy, để đánh giá khả năng tẩy rửa của chất HĐBM điều chế được, chúng tôi tiến hành theo phương pháp đo độ trắng của vải. Được tiền hành theo các thao tác sau:

7.1. Tạo mẫu thử.

Tạo các mẫu vải sạch hình vuông với kích thước (10x10) cm.

Các mẫu vải được làm bẩn bằng cách ngâm vào dầu bẩn hoàn toàn rồi mang phơi khô.

7.2. Ngâm mẫu để xác định khả năng tẩy rửa.

Ngâm mẫu vải bẩn vào cốc đựng dầu thông biến tính.

Quá trình ngâm mẫu được tiến hành ở các điều kiện thành phần chất tẩy rửa, thời gian, nhiệt độ khác nhau.

Vải sau khi ngâm được mang giặt và vò bằng tay qua nước sạch rồi phơi khô để mang đi đo độ trắng của vải.

7.3. Đo độ trắng của vải.

Được tiến hành tại Viện kinh tế kỹ thuật dệt may.

- Tiêu chuẩn đo độ trắng : ISO 105J02.

- Máy đo : Gretag Macbeth - ColorEye 2180 UV.

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

7.4. Hoạt tính tẩy sạch.

Hoạt tính tẩy sạch là thông số để đánh giá khả năng loại bỏ dầu mỡ ra khỏi vải nhiễm bẩn của chất hoạt động bề mặt thông qua việc đo độ trắng của các mẫu vải.

Hoạt tính tẩy sạch (%) được xác định qua việc đo độ trắng của các mẫu vải bẩn, mẫu vải sạch và mẫu vải bẩn đã được tẩy bằng chất HĐBM với quy ước:

- Độ trắng của mẫu vải sạch tương đương với 100%.
- Độ trắng của mẫu vải bẩn tương đương với 0%.

8. Xác định một số thông số hoá lí của chất HĐBM từ dầu thông biến tính [39, 40, 41].

Bên cạnh việc đánh giá khả năng tẩy rửa của chất thì việc xác định các tính chất hóa lý của dầu thông biến tính thu được như:

- Tỷ trọng.
- Sức căng bề mặt.
- Độ nhớt.
- Độ bay hơi □

Đảm bảo điều kiện sử dụng và bảo quản chất HĐBM. Các tính chất hóa lý này được xác định theo các phương pháp dưới đây.

8.1. Xác định độ bay hơi.

a. Dụng cụ.

- Cốc 80ml.
- Cân phân tích.
- Đồng hồ đo giờ.

b. Cách tiến hành.

- Dùng cốc thuỷ tinh 80 ml có kích thước giống nhau và cân chính xác lượng dung dịch cần đo (trong cùng một điều kiện) có khối lượng g_1.
- Để dung dịch cần đo bay hơi tự nhiên trong 24h, 48h, ... tại bề mặt thoáng. Sau đó đem cân chính xác khối lượng dung dịch còn lại g_2.
- % Độ bay hơi V được xác định bằng công thức sau:

$$\%V = \frac{g_1 - g_2}{g_1}.100\%$$

8.2. Xác định tỷ trọng.

a. Nguyên tắc xác định.

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

b. Dụng cụ.

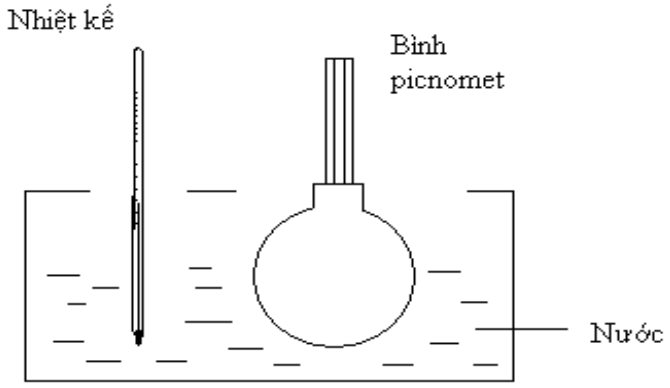
- Bình tỷ trọng
- Dụng cụ ổn định nhiệt : Cốc chứa nước được giữ ở nhiệt độ không đổi bằng cách thêm đá hoặc nước nóng, khuấy đều liên tục để ổn định nhiệt ở 20 ^oC.
- Nhiệt kế thuỷ ngân loại 0 ÷ 30 ^oC có vạch chia 0,1 ^oC/vạch.
- Pipet loại 1 ÷ 5ml.
- Cân phân tích.

c. Cách tiến hành.

- Rửa sạch bình tỷ trọng bằng hỗn hợp sunfocromic.

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

Tỷ trọng sản phẩm được xác định bằng công thức: $$d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$$



Hình 2.3. Sơ đồ thiết bị xác định tỷ trọng.

8.3. Đo sức căng bề mặt (SCBM) của chất tẩy rửa trong nước.

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

a. Nguyên tắc.

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

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

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

Trong đó :

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

a, b : các hằng số thực nghiệm.

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

- Phương pháp dâng mao quản.
- Phương pháp đếm giọt.

- Phương pháp đo sức căng bề mặt áp suất lớn nhất của bọt khí.
- Phương pháp tách vòng.

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

b. Đo SCBM theo phương pháp tách vòng.

Dụng cụ đo:

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



Hình 2.4. Thiết bị đo sức căng bề mặt.

Cách tiến hành: Đầu tiên chỉnh cho máy đạt cân bằng.

* Chuẩn bị :

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

+ Thông số vòng là : 6,1858.

+ R/r là : 54,2857.

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

+ Đặt nhiệt độ tiến hành thí nghiệm.

* Tiến hành :

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

* Chú ý :

- Trước khi đo cốc cần phải được rửa sạch và sấy khô.
- Phải chỉnh cho vòng đo ở vị trí cân bằng không bị lệch, để phép đo được chính xác.

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

c. Quan hệ giữa SCBM và nồng độ dung dịch.

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

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

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

Ở mỗi nhiệt độ SCBM của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất HĐBM theo phương trình :

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

Trong đó: λ, λ_o là sức căng bề mặt của dung dịch ở nồng độ C và của dung môi (nước) nguyên chất (C = 0).

a, b: là các hằng số thực nghiệm.

8.4. Xác định độ nhớt động học

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

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

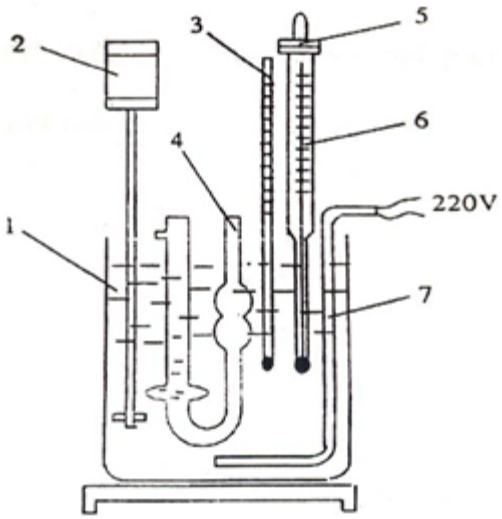
Trong thực tế thường dùng đơn vị centiStoc (cSt). 1cSt = 0,01St = 1mm^2/s.

a. Nguyên tắc.

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

b. *Dụng cụ đo.*

Thiết bị đo độ nhớt được lắp theo sơ đồ dưới đây :



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

Hình 2.5. Sơ đồ thiết bị xác định độ nhớt.

c. Tiến hành đo.

Lắp đặt dụng cụ như hình mẫu.

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

Cắm công tắc điện.

Bởi công tắc cho thiết bị ổn nhiệt hoạt động.

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

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

Tiến hành khoảng 3 lần lấy giá trị trung bình. Kết quả sai lệch không được quá (1,2 ÷ 2,5)%.

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

Trong đó:

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

C: hằng số của nhớt kế, mm^2/s^2.

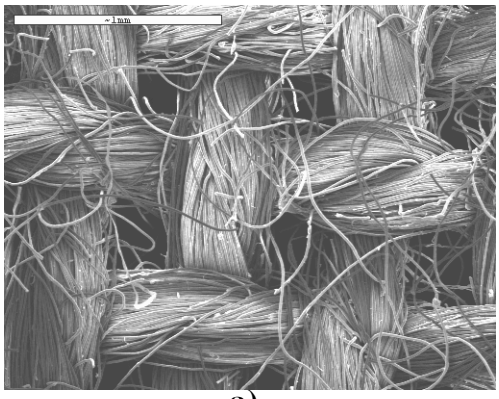
t: thời gian chảy, s.

CHƯƠNG III
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

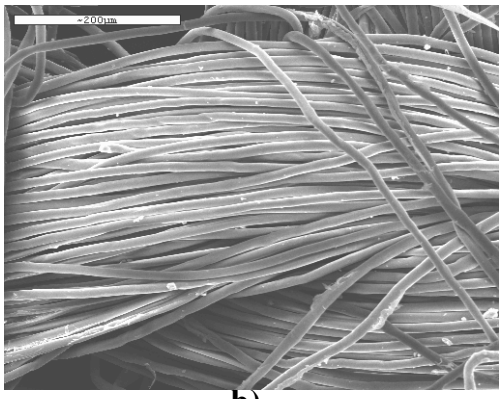
3.1. Tính chất hóa lý bề mặt vải polyeste [12, 61, 64].

3.1.1. Cấu trúc vải polyeste.

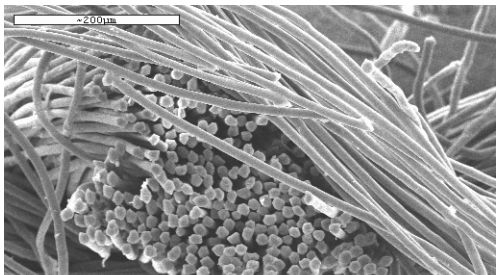
Sau khi tiến hành chụp SEM mẫu vải polyeste, được kết quả như sau:

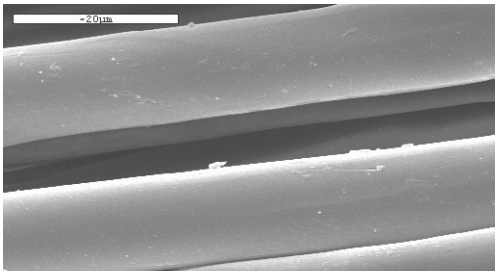


a)



b)





c) **d)**

Hình 3.1. Hình chụp SEM mẫu vải polyeste sạch.

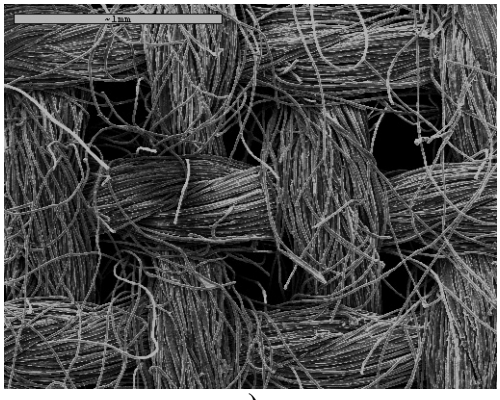
a) Bề mặt vải kích thước ≈1mm. *b) Bó sợi dọc kích thước ≈200 μm.*

c) Lát cắt bó sợi kích thước ≈ 200 μm. *d) Sợi dọc kích thước ≈ 20 μm.*

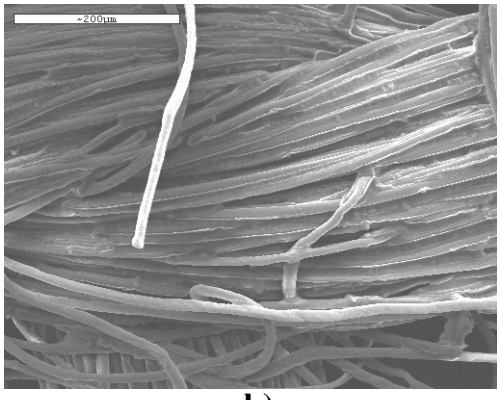
Từ ảnh SEM chụp được ở trên, thấy rằng vải polyeste được dệt từ nhiều sợi polyeste, những sợi polyeste được sắp xếp với nhau thành các bó sợi, các bó sợi này được sắp xếp tùy theo phương pháp dệt vải tạo ra khoảng cách khác nhau và chồng lên nhau để tạo thành độ dày của vải.

3.1.2. Cơ chế bám dính của dầu mỡ trên vải polyeste.

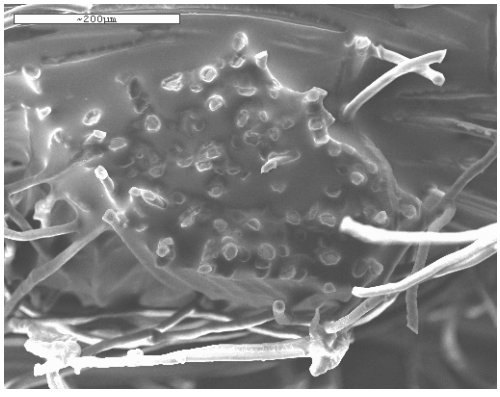
Trên vải sợi có sự bám dính của các paraffin khi chuốt sợi, dầu khoáng trong quá trình dệt hay dầu mỡ từ máy dệt thâm nhập vào tấm vải... Tiến hành chụp SEM mẫu vải sạch và vải nhiễm bẩn dầu, được kết quả như sau:

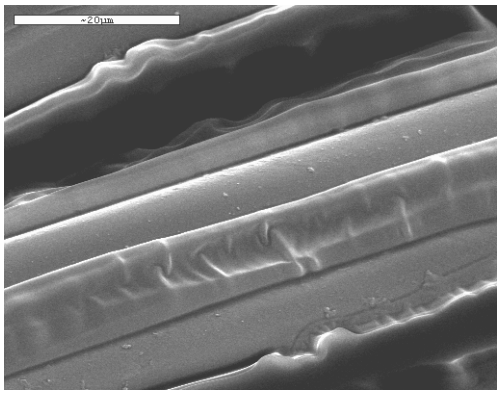


a)



b)





c) **d)**

Hình 3.2. Hình chụp SEM mẫu vải polyeste bị nhiễm bẩn dầu.

a) Bề mặt vải kích thước ≈ 1mm. *b) Bó sợi dọc kích thước ≈ 200 μm.*
c) Lát cắt bó sợi kích thước ≈ 200 μm. *d) Sợi dọc kích thước ≈ 20 μm.*

Từ hình chụp SEM của mẫu vải polyeste sạch và mẫu bị nhiễm bẩn ở khoản cách chụp ≈ *20 μm* ta thấy khoản cách giữa các xơ polyeste lớn hơn rất nhiều kích thước phân tử dầu mở vì dầu mỡ bám các bó sợi thành màng, chui vào các khoảng trống giữa các sợi.

Xơ PET có cấu trúc xốp, chứa một hệ thống các mao quản phân bố trên bề mặt xơ không đồng đều với các thông số chính như sau [68]:

Bảng 3.1. Cấu trúc vải polyeste.

Thông số	Số liệu
Bề mặt riêng	1,78 m^2/g
Tổng thể tích mao quản	33%
Thể tích riêng mao quản	0,36 cm^3/g
Thể tích mao quản có đường kính trên 10 μm	0,26 cm^3/g

Từ bảng cấu trúc vải polyeste ta thấy kích thước mao quản của xơ polyeste có đường kính trên 10 μm chiếm tới 72 %.

Kính thước động học phân tử của một số thành phần dầu mỡ:

Bảng 3.2. Kính thước động học của một số phân tử hydrocacbon có trong dầu mỡ [65, 69, 70].

Hợp chất	Kích thước động học phân tử (μm)
Neopentane	$6,2.10^{-4} \div 7,08.10^{-4}$
n-octan	$4,537.\ 10^{-4}$
Iso-octan	$6,2.\ 10^{-4}$
Dimetylpentan	$5,837.10^{-4} \div 6,168.10^{-4}$
Dimetylhexan	$5,857.10^{-4} \div 6,511.10^{-4}$
Cyclohexan	$6,0.10^{-4}$
1,3,5-triisopropyl benzene	$8,5.10^{-4}$
Octanethyl porphyrin (OEP)	$11,56.10^{-4}$
Solar dye —SD (N,N' -ditridecyl-3,4,9,10 -perylenetetracarboxylic diimide)	$18,26.10^{-4}$
Asphanten	$12,02.10^{-4} \div 24,01.10^{-4}$

Từ bảng 3.2 ta thấy kích thước động học của các phân tử dầu mỡ kể cả các phân tử nặng như Asphanten đều nhỏ hơn kích thước lỗ xốp của vải sợi polyeste. Do đó, các phân tử paraffin và các phân tử dầu mỡ không chỉ bám trên bề mặt vải chúng chui vào

các khe rỗng giữa các sợi PET mà còn chui sâu vào mao quản của xơ sợi (những mao quản có đường kính lớn hơn 10 μm). Điều này làm cho việc tẩy dầu mỡ trên vải polyeste khó khăn.

Hơn nữa, bề mặt vải polyeste là bề mặt không phân cực chúng có sức căng bề mặt yếu nên các chất dầu mỡ dễ bám lên bề mặt vải polyeste đồng thời liên kết mạnh hơn so với các bề mặt phân cực như sợi bông... do đó tiến hành tẩy dầu mỡ trên bề mặt vải polyeste trở nên khó thực hiện [34].

3.2. Tổng hợp chất HĐBM bằng phương pháp Hydrat hóa.

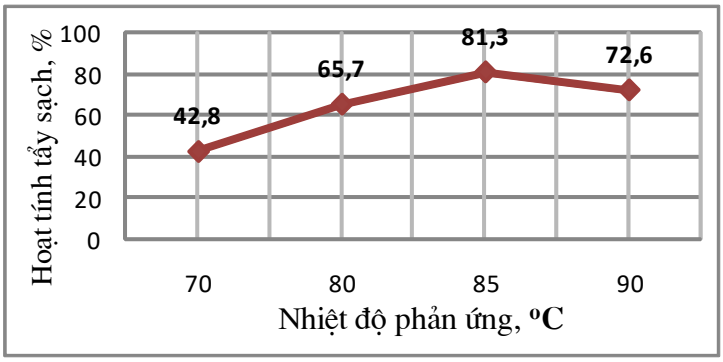
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

Tiến hành khảo sát phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau ta có bảng 3.3.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ trong phản ứng hydrat hóa dầu thông.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông: 50 ml	H1	70	42,8
Thể tích dung dịch H_2SO_4(15%): 50 ml	H2	80	65,7
Axeton: 10 ml	**H3**	**85**	**81,3**
Thời gian phản ứng: 4 h	H4	90	72,6

Dựa trên hoạt tính tẩy sạch ứng với thông số nhiệt độ phản ứng khác nhau, có thể xây dựng được đồ thị biểu diễn mối quan hệ của chúng trên hình 3.3.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch.

Từ hình 3.3 ta có, phản ứng hydrat hóa ở nhiệt độ 85 ÷ 90 °C sẽ cho sản phẩm dầu thông biến tính có hoạt tính tẩy rửa cao, đạt cao nhất là 81,3 % tại nhiệt độ 85 °C. Nếu ở nhiệt độ cao hơn thì ngoài phản ứng hydrat hóa còn có thể có phản ứng oxi hóa tạo các sản phẩm không mong muốn làm giảm hiệu suất tẩy rửa của dầu thông biến tính, mặt khác dầu thông lại không bền nhiệt, nên có thể bị phân hủy ở nhiệt độ cao, làm biến đổi tính chất của dầu thông ban đầu. Nếu nhiệt độ thấp thì chưa đủ điều kiện nhiệt động học cho phản ứng xảy ra. Thực nghiệm đã chứng minh tại nhiệt độ < 80 °C hầu như không tạo ra sản phẩm, màu của dầu thông không thay đổi so với ban đầu.

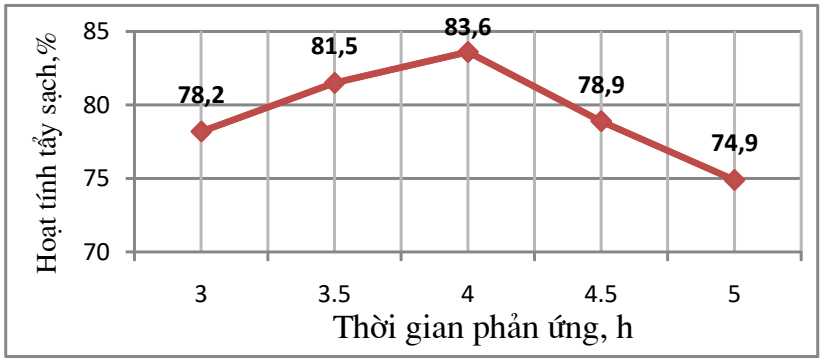
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

Cố định nồng độ axit H_2SO_4 15%, cố định nhiệt độ 85°C khảo sát phản ứng ở các khoảng thời gian phản ứng khác nhau ta có bảng tổng hợp số liệu tại bảng 3.4.

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng trong phản ứng hydrat hóa.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Thời gian phản ứng (h)	Hoạt tính tẩy sạch(%)
Dầu thông: 50 ml Thể tích dung dịch H_2SO_4(15%): 50 ml Axeton: 10 ml Nhiệt độ phản ứng: 85 °C	H5	3	78,2
	H6	3,5	81,5
	H7	**4**	**83,6**
	H8	4,5	79,8
	H9	5	74,9

Từ số liệu thu được ta có hình 3.4 biểu diễn mối quan hệ giữa hoạt tính tẩy sạch và thời gian phản ứng.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch.

Nhìn trên giản đồ ta thấy, quá trình hydrat hóa dầu thông tiến hành trong 4h sẽ cho dầu thông biến tính có hiệu suất tẩy rửa cao nhất (83,6%). Nếu thời gian phản ứng vượt quá 4h sẽ có phản ứng chuyển hóa của α - terpineol thành 4 - (2 - hydroxypropyl) - 1 - methylcyclohexanol (1,8 - terpine), là một sản phẩm phụ không mong muốn. Nếu thời gian phản ứng ít hơn 4h, thì chưa đủ thời gian để các cấu tử α - pinen trong dầu thông chuyển hóa hết thành α - terpineol.

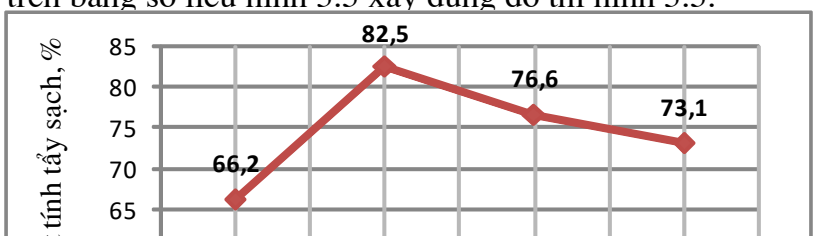
3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

Qua khảo sát quá trình hydrat hóa dầu thông với các nồng độ axit H_2SO_4 khác nhau ta có bảng số liệu sau:

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ axit H_2SO_4.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Nồng độ H_2SO_4 (%)	Hoạt tính tẩy sạch(%)
Dầu thông: 50 ml Thể tích dung dịch H_2SO_4(15%): 50 ml Axeton: 10 ml Nhiệt độ phản ứng: 85 °C Thời gian phản ứng: 4 h	H10	10	66,2
	H11	**15**	**82,5**
	H12	20	76,6
	H13	25	73,1

Từ giá trị trên bảng số liệu hình 3.5 xây dựng đồ thi hình 3.5.



Hình 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ axit H_2SO_4 đến hoạt tính tẩy sạch.

Mối quan hệ giữa hoạt tính tẩy sạch và nồng độ H_2SO_4 được thể hiện ở hình 3.5 cho ta thấy, nồng độ H_2SO_4 ở 15% sẽ cho ta hoạt tính tẩy rửa tốt nhất 82,5 %. Nếu nồng độ mà đặc thì có thể xảy ra các phản ứng phụ như oxy hóa tạo ra các sản phẩm andehit, axit làm giảm hiệu suất và nồng độ mà loãng thì phản ứng xảy ra chậm do lượng tác nhân hydrat hóa không đủ. Vậy thực nghiệm đã chứng minh nồng độ 15% là tốt nhất.

3.2.4. Phân tích thành phần dầu thông hydrat hóa dựa trên các phương pháp phân tích hóa lý.

3.2.4.1. Phương pháp GC-MS.

a. Xác định thành phần dầu thông nguyên liệu.

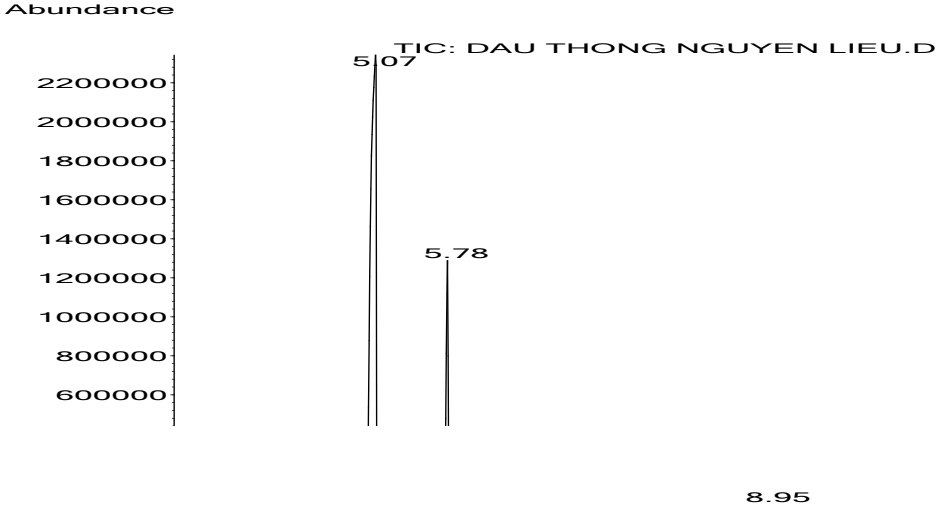
Để xác định thành phần dầu thông ban đầu chúng tôi đã dùng phương pháp sắc ký khí kết hợp khối phổ GC-MS.

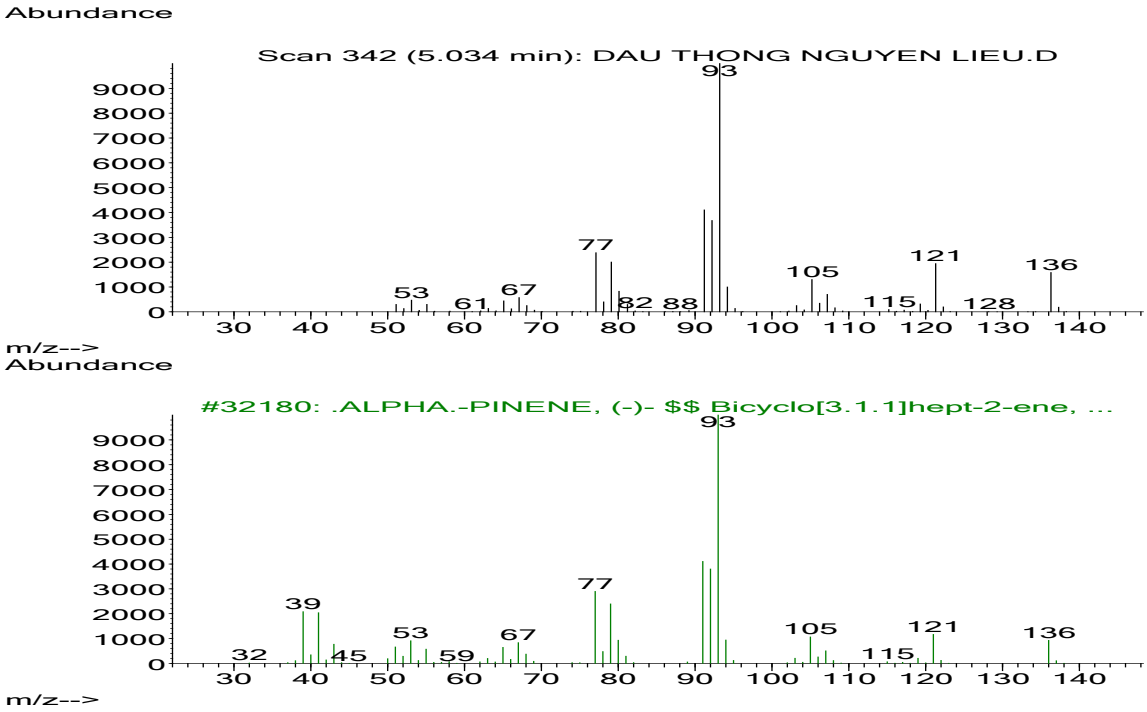
Qua phổ GC-MS và bảng phân tích thành phần dầu thông ban đầu ta thấy:

- Với thời gian lưu là 5,068 phút thì thu được 73,185% α - pinen.
- Với thời gian lưu là 5,457 phút thì thu được 2,696% β - pinen.
- Với thời gian lưu là 5,77phút thì thu được 14,509% carene
- Với thời gian lưu là 5,94 phút thì thu được 2,269% limonen.

Ngoài ra còn có các sản phẩm phụ khác với tỷ lệ thấp (kết quả phân tích phổ GC-MS trình bày ở phụ lục 1).

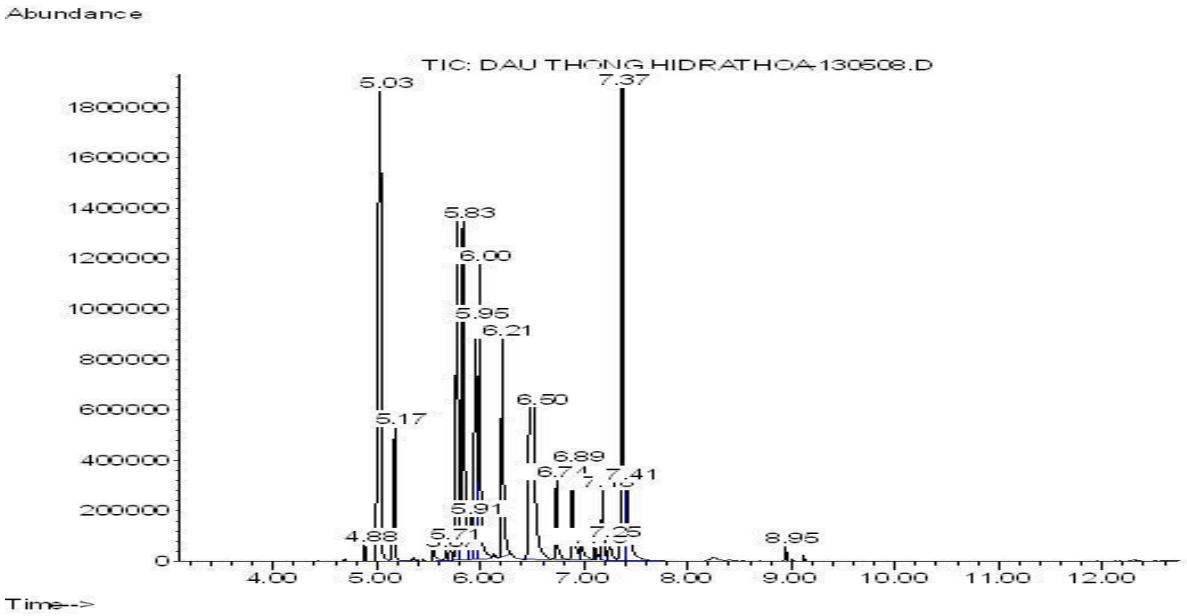
Như vậy trong dầu thông có thành phần chủ yếu là các cấu tử α - pinen (73,185%), β - pinen (2,696%)... là những cấu tử tốt phục vụ cho tổng hợp chất hoạt động bề mặt. Với cấu trúc vòng tecpen không phân cực, bằng phương pháp hydrat hoá đã tạo ra những chất hoạt động bề mặt anion có độ phân cực lớn hơn. Những chất hoạt động bề mặt phân cực lớn là một trong những thành phần quan trọng trong tổng hợp chất tẩy rửa để tẩy rửa dầu mỡ bám dính trên bề mặt vải sợi.

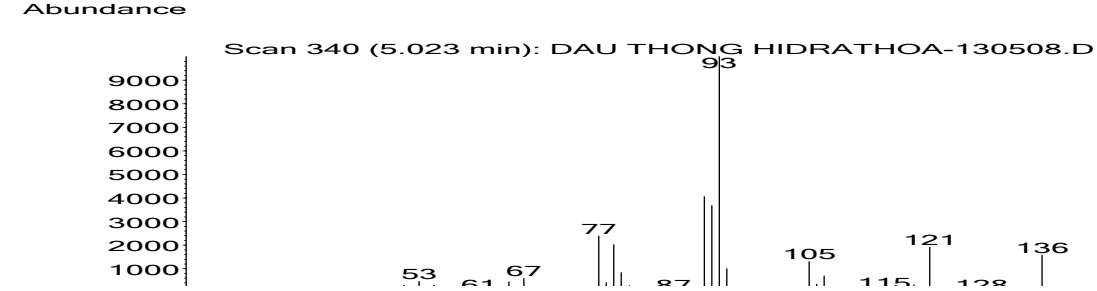




Hình 3.6. Phổ GC-MS của dầu thông nguyên liệu.

b. Xác định thành phần dầu thông hydrat hóa.





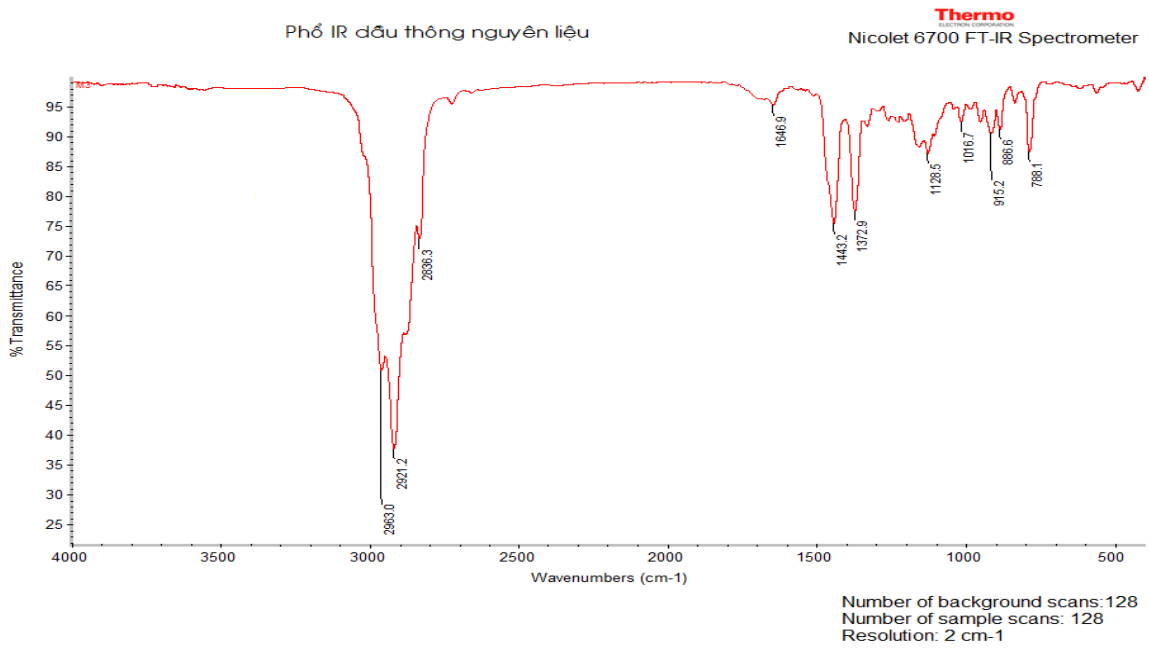
Hình 3.7. Phổ GC-MS của dầu thông Hydrat hóa.

Qua kết quả phân tích sắc ký đồ từ hình 3.6 và hình 3.7 của dầu thông nguyên liệu và dầu thông hydrat hóa cho thấy đã có một lượng α - pinen là cấu tử chính trong thành phần của dầu thông nguyên liệu đã chuyển hóa thành các cấu tử khác (giảm từ 73,185% xuống còn 17,276%). Sản phẩm chính thu được là các gốc rượu với thành phần chiếm hơn 30% kl dầu thông biến tính (trong đó α — terpineol chiếm 20,374 %). Ngoài ra còn thu được các sản phẩm phụ khác với tỷ lệ thấp (phụ lục 2).

3.2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại IR.

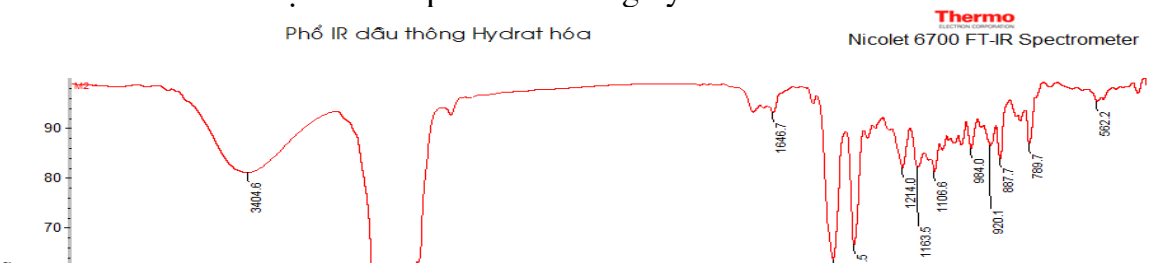
Để khảo sát khả năng phản ứng xảy ra dựa trên sự xuất hiện các nhóm chức đặc trưng trong quá trình hydrat hoá dầu thông, chúng tôi tiến hành đo phổ IR của dầu thông nguyên liệu và dầu thông hydrat hoá kết quả thể hiện trên hình 3.8 và hình 3.9.

a. Phổ IR xác định thành phần dầu thông nguyên liệu.



Hình 3.8. Phổ hồng ngoại IR của dầu thông nguyên liệu.

b. Phổ IR xác định thành phần dầu thông hydrat hóa.



Hình 3.9. Phổ hồng ngoại IR của dầu thông hydrat hóa.

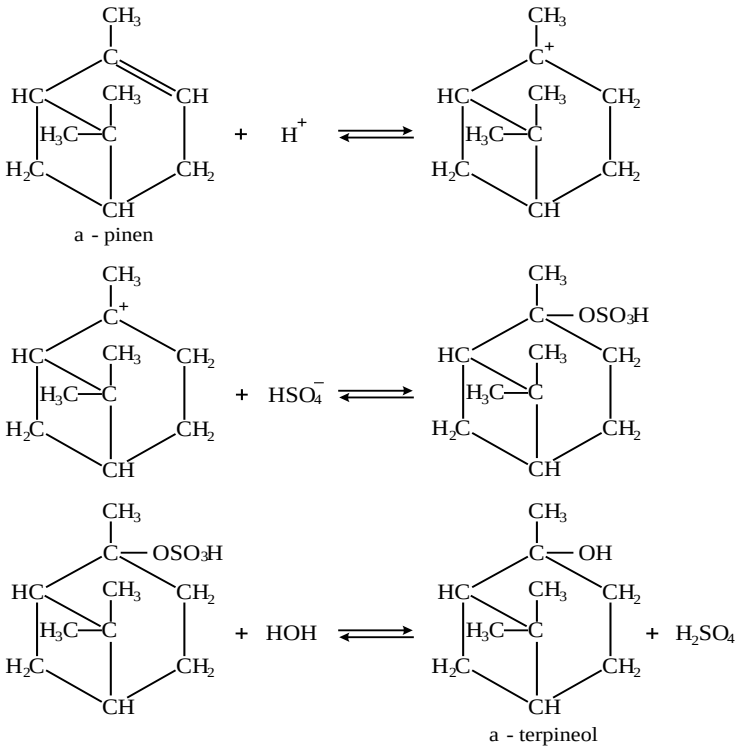
So sánh hai phổ đồ trên ta thấy có sự xuất hiện của một pic mới tại tần số 3404,6 cm^{-1} pic này đặc trưng cho nhóm —OH (pic đặc trưng của nhóm OH liên kết tự do nằm trong vùng 3600 ÷ 3200 cm^{-1} [30]). Điều này cho thấy có phản ứng hydrat hóa tạo ra rượu terpinol (phụ lục 4 và phụ lục5).

3.2.4.3.Kết luận.

Dựa trên sự so sánh phổ GC-MS và phổ IR đối với dầu thông nguyên liệu và dầu thông hydrat hóa ta nhận thấy có sự xuất hiện của sản phẩm rượu terpinol trong phản ứng hydrat hóa dầu thông.

Từ kết quả so sánh ở trên ta có thể giả thiết sơ đồ phản ứng hydrat hóa tạo ra sản phẩm như sau:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$



Trong quá trình hydrat hóa ngoài sản phẩm chính là terpinol, còn có một lượng nhỏ sản phẩm sunfat.

3.3. Tổng hợp chất HĐBM bằng phương pháp Oxy hóa.

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

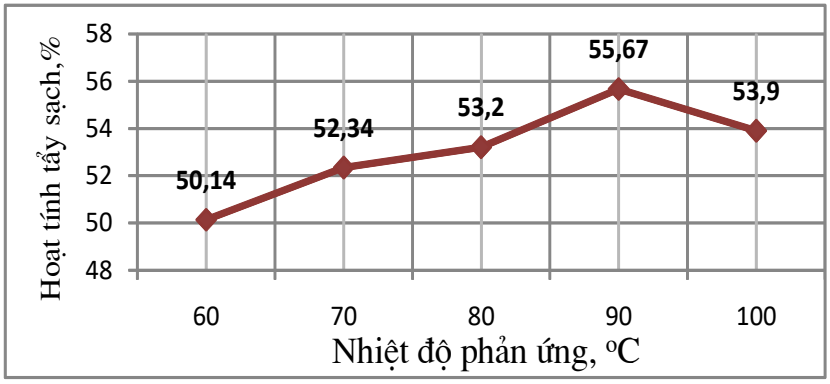
Tiến hành ở các điều kiện nhiệt độ phản ứng khác nhau để khảo sát khả năng tẩy trắng của dầu thông oxy hóa.

Kết quả được thể hiện tại bảng 3.6.

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng vào hoạt tính tẩy sạch.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông: 100ml	O1	60	50,14
Lượng H_2O_2: 1% khối lượng	O2	70	52,34
Lượng nước thêm vào: 3% khối lượng	O3	80	53,20
Thời gian phản ứng: 4h	**O4**	**90**	**55,67**
Tốc độ sục không khí: 600ml/phút	O5	100	53,90

Mối quan hệ của hoạt tính tẩy sạch với nhiệt độ phản ứng tại hình 3.10.



Hình 3.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch.

Dựa vào đồ thị hình 3.10, ta có nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến thành phần sản phẩm tạo thành, từ đó ảnh hưởng tới hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm. Khi giảm nhiệt độ thì hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm giảm, tuy nhiên tăng nhiệt độ đến một lúc nào đó thì hoạt tính tẩy sạch đạt cực đại rồi bắt đầu giảm. Điều này có thể là do khi nhiệt độ tăng cao thì xảy ra sự oxy hóa sâu tạo axit, có thể sâu tới mức oxy hóa hoàn toàn tạo CO_2 và nước, làm giảm hoạt tính tẩy sạch, giảm lượng sản phẩm thu được.

Dựa vào đồ thị hình 3.10, nhiệt độ phản ứng tối ưu được chọn ở 90 °C.

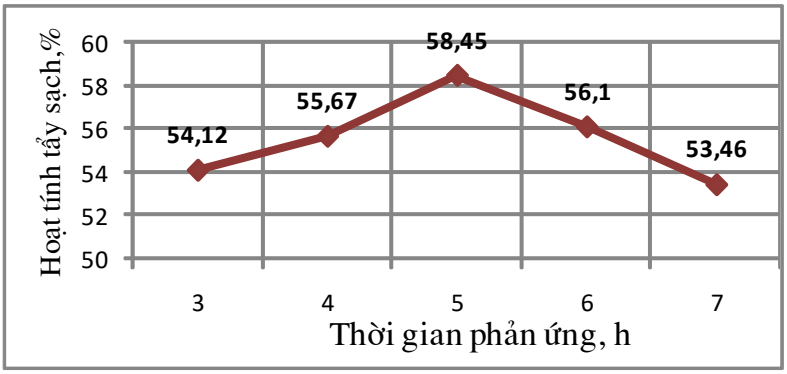
3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

Thời gian phản ứng ảnh hưởng đến hoạt tính tẩy sạch được thể hiện tại bảng 3.7.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hoạt tính tẩy sạch.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Thời gian phản ứng (h)	Hoạt tính tẩy sạch,%
Dầu thông: 100ml	O6	3	54,12
Lượng H_2O_2: 1% khối lượng	O7	4	55,67
Lượng nước thêm vào: 3% khối lượng	**O8**	**5**	**58,45**
Nhiệt độ phản ứng: 90 ^oC	O9	6	56,10
Tốc độ sục không khí: 600ml/phút	O10	7	53,46

Từ bảng số liệu trên, ta có đồ thị như sau:



Hình 3.11. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tẩy sạch.

Hình 3.11 cho thấy thời gian phản ứng tăng thì hoạt tính tẩy sạch tăng, tuy nhiên khi tăng đến mức nào đó mà khi tăng tiếp tục thời gian phản ứng thì hoạt tính tẩy sạch giảm. Điều này có thể là do khi thời gian phản ứng càng tăng thì phản ứng oxy hóa càng sâu, đồng thời có thể xảy ra các phản ứng trùng hợp tạo nhựa, làm giảm khả năng tẩy sạch của sản phẩm.

Thời gian phản ứng mà ở đó sản phẩm có hoạt tính tẩy rửa tốt nhất là 5h.

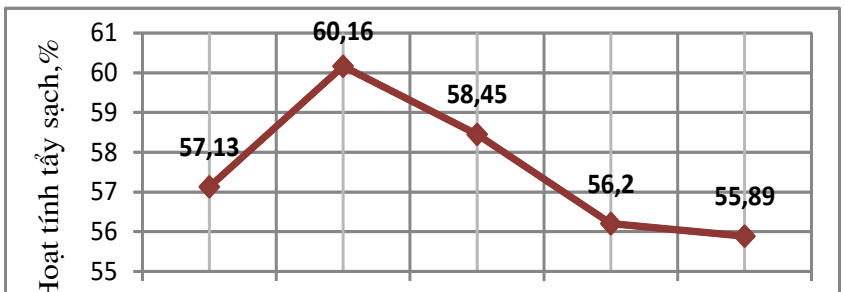
3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

H_2O_2 đóng vai trò là chất khơi mào cho phản ứng oxy hóa. Tiến hành phản ứng với hàm lượng H_2O_2 khác nhau, cố định các điều kiện còn lại. Ta được kết quả như sau:

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 tới hoạt tính của DTBT.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Hàm lượng H_2O_2 (%khối lượng)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông: 100ml	O11	0,1	57,13
Thời gian phản ứng: 5h	**O12**	**0,5**	**60,16**
Nhiệt độ phản ứng: 90^{0}C	O13	1,0	58,45
Lượng nước thêm vào: 3% khối lượng	O14	1,5	56,20
Tốc độ sục không khí: 600 ml/phút	O15	2,0	55,89

Từ bảng 3.8 ta xây dựng đồ thị sau:



Hình 3.12. Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 tới hoạt tính tẩy sạch.

Từ đồ thị ta thấy hàm lượng chất khơi mào tăng làm tăng hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm, tuy nhiên khi tăng đến một lượng nhất định mà ta tiếp tục tăng thì hoạt tính tẩy sạch giảm.

Hàm lượng H_2O_2 tối ưu là 0,5% khối lượng cho hoạt tính tẩy sạch cao nhất.

3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nước thêm vào đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

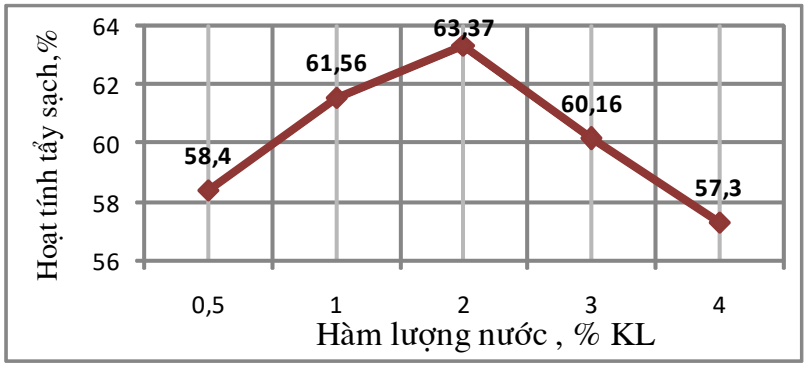
Nước được thêm vào sau khoảng 2h phản ứng với vai trò góp phần làm phân hủy nhanh các hợp chất trung gian như hydroperoxit, oxit... thành rượu và các hợp chất chứa oxy khác.

Tiến hành các thí nghiệm oxy hoá dầu thông với lượng nước thêm vào khác nhau, cố định các điều kiện khác ta có kết quả tại bảng 3.9.

Bảng 3.9. Ảnh hưởng của lượng nước thêm vào tới hoạt tính tẩy sạch.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Lượng nước thêm vào (% khối lượng)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông: 100ml Thời gian phản ứng: 5h Nhiệt độ phản ứng: 90^0C Hàm lượng H_2O_2: 0,5% khối lượng Tốc độ sục không khí: 600ml/phút	O16	0,5	58,40
	O17	1	61,56
	O18	**2**	**63,37**
	O19	3	60,16
	O20	4	57,30

Từ bảng số liệu trên, ta có đồ thị như sau:



Hình 3.13. Ảnh hưởng của lượng nước thêm vào tới hoạt tính tẩy sạch.

Từ đồ thị trên, nhận thấy rằng: lượng nước thêm vào tăng lên, thúc đẩy quá trình phân hủy các hợp chất trung gian thành các hợp chất rượu, xeton... làm cho hoạt tính tẩy sạch tăng, tuy nhiên tăng đến một giá trị nhất định thì khi tiếp tục tăng sẽ làm giảm hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm do lượng nước thêm vào nhiều quá sẽ làm loãng khả năng phân tán của oxy vào dầu thông làm cho hiệu quả oxy hóa giảm.

Ta tìm được lượng nước tối ưu thêm vào là 2% khối lượng.

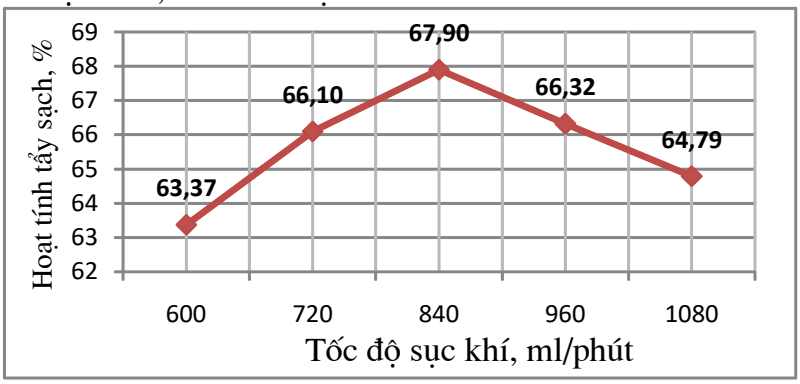
3.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ sục khí đến hoạt tính tẩy sạch của sản phẩm.

Không khí sục vào nhằm cung cấp oxy cho quá trình oxy hóa đồng thời khuấy trộn dung dịch phản ứng. Tiến hành oxy hoá dầu thông ở các tốc độ sục không khí khác nhau, cố định các điều kiện còn lại. Ta được kết quả như sau:

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của tốc độ sục không khí tới hoạt tính tẩy sạch.

Điều kiện thí nghiệm	Tên mẫu	Tốc độ sục không khí (ml/phút)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông: 100ml Thời gian phản ứng: 5h Nhiệt độ phản ứng: 90^0C Hàm lượng H_2O_2: 0,5% khối lượng Lượng nước thêm vào: 2% khối lượng	O21	600	63,37
	O22	720	66,10
	O23	**840**	**67,90**
	O24	960	66,32
	O25	1080	64,79

Từ bảng số liệu trên, ta có đồ thị:



Hình 3.14. Ảnh hưởng của tốc độ sục không khí tới hoạt tính tẩy sạch.

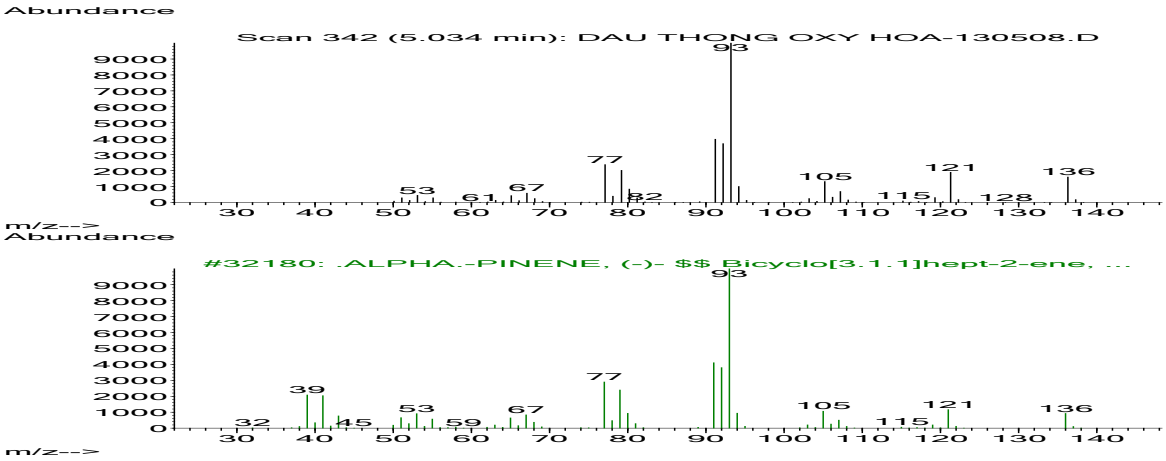
Từ đồ thị hình 3.14 thấy rằng tốc độ sục không khí tăng thì hoạt tính tẩy sạch tăng, tuy nhiên khi tốc độ sục không khí tăng cao sẽ làm cho oxy không phân tán đều trong dung dịch phản ứng, làm giảm hiệu suất phản ứng, giảm khả năng tẩy sạch của sản phẩm. Từ đó ta tìm được tốc độ sục không khí tối ưu là 840 ml/phút.

3.3.6. Phân tích thành phần dầu thông oxy hóa dựa trên các phương pháp phân tích hóa lý.

3.3.6.1. Phương pháp GC-MS.

Phổ GC-MS của mẫu dầu thông oxy hóa tối ưu thu được như sau:

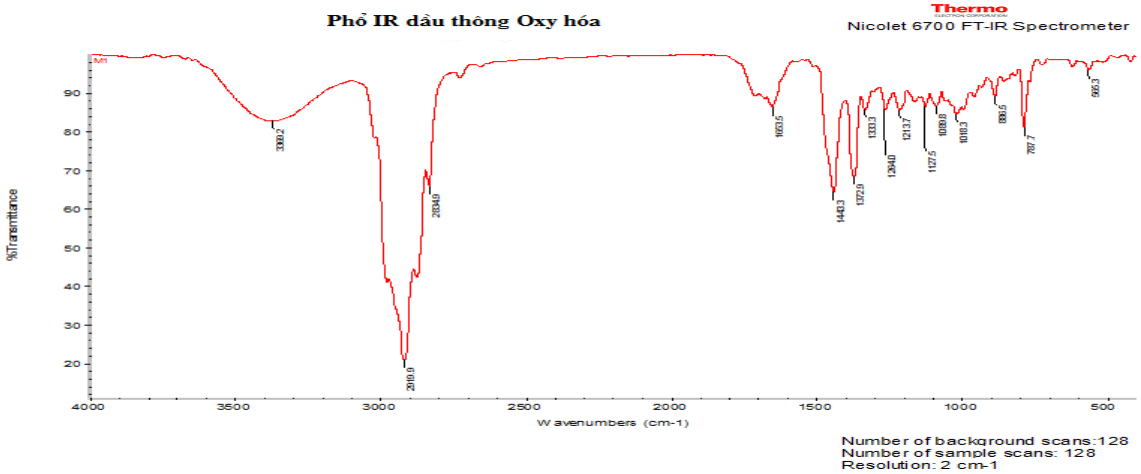




Hình 3.15. Phổ GC của dầu thông oxy hóa.

Qua phổ GC-MS hình 3.15 cho thấy đã có một lượng α - pinen là cấu tử chính trong thành phần của dầu thông nguyên liệu đã chuyển hóa thành các cấu tử khác (giảm từ 73,185% xuống còn 53,006%), bên cạnh đó hàm lượng cấu tử khác như β-pinen; carene cũng đã chuyển hóa một phần. Sản phẩm chính thu được là các rượu như Trans—2-caren -4-ol (5,490%), Myternol (4,198%), verbenon (1,689%) (phụ lục 3).

3.3.6.2. Phương pháp phổ IR.



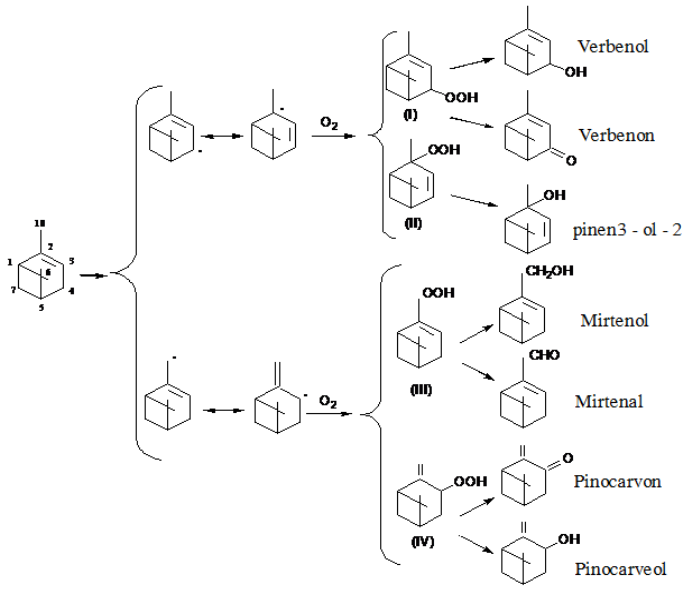
Hình 3.16. Phổ IR của dầu thông oxy hóa.

Từ hai phổ đồ trên ta thấy ngoài sự xuất hiện của một pic tại tần số 3369,2 cm^{-1} pic này đặc trưng cho nhóm —OH (pic đặc trưng của nhóm OH liên kết tự do nằm

trong vùng 3600 ÷ 3200 cm^{-1} [32]), còn thấy xuất hiện một số pic đặc trưng nằm trong vùng tần số 1600 ÷ 1700 cm^{-1} (pic đặc trưng của nhóm andehit và nhóm C=O [32]). Điều này cho thấy có phản ứng oxy hóa xảy ra tao ra các nhóm rượu —OH, -CHO và C=O (xem cụ thể nằm ở phần phụ lục 6).

3.3.6.3.Kết luận.

Dựa trên sự so sánh sắc ký đồ GC và phổ IR đối với dầu thông nguyên liệu và dầu thông oxy hóa được thể hiện có sự xuất hiện của các sản phẩm rượu trong phản ứng oxy hóa dầu thông. Từ kết quả phân tích trên, có thể đưa ra mô hình các phản ứng chính của quá trình oxy hóa dầu thông như sau:



Việc hình thành các hợp chất này có thể giải thích:

- Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do. Gốc tự do tạo thành ưu tiên ở vị trí α so với liên kết đôi.

- Dưới tác dụng của oxy không khí, các gốc tự do này dễ dàng kết hợp với oxy thành các hydroperoxit.

- Các hydroperoxit trong giai đoạn tiếp theo tạo thành các sản phẩm rượu hoặc phenol.

- Các sản phẩm rượu, phenol chính của quá trình như: Myrtenol, verbenon...

3.3.7. Lựa chọn sản phẩm.

3.3.7.1 Điều kiện tối ưu tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông.

Từ quá trình khảo sát điều kiện tối ưu để tổng hợp chất HĐBM từ phương pháp hydrat hóa và oxy hóa ta có bảng số liệu tối ưu sau:

Bảng 3.11. Điều kiện tối ưu để tổng hợp chất HĐBM từ dầu thông.

Kết quả khảo sát	Dầu thông Oxy hóa	Dầu thông Hydrat hóa
Thể tích dầu thông: ml	100	50
Thời gian phản ứng: h	5	4
Nhiệt độ phản ứng: ^0C	90	85
Nồng độ axit H_2SO_4 : %	Không	15
Thể tích axit H_2SO_4 : ml	Không	50

Hàm lượng Axeton: ml	Không	10
Hàm lượng H_2O_2: %	0,5	Không
Lượng nước thêm vào: %	2	Không
Tốc độ sục không khí: ml/phút	840	Không

Từ bảng tổng hợp điều kiện thực nghiệm và các thông số tối ưu của quá trình biến tính dầu thông dự trên phương pháp hydrat hóa và oxy hóa đã được tiến hành nhận thấy hai phương pháp trên tiến hành ở điều kiện phản ứng mềm, các bước thực hiện đòi hỏi chính xác về thời gian, nhiệt độ và nồng độ của nguyên liệu và lượng xúc tác đưa vào. Sản phẩm sau phản ứng có chất lượng tốt.

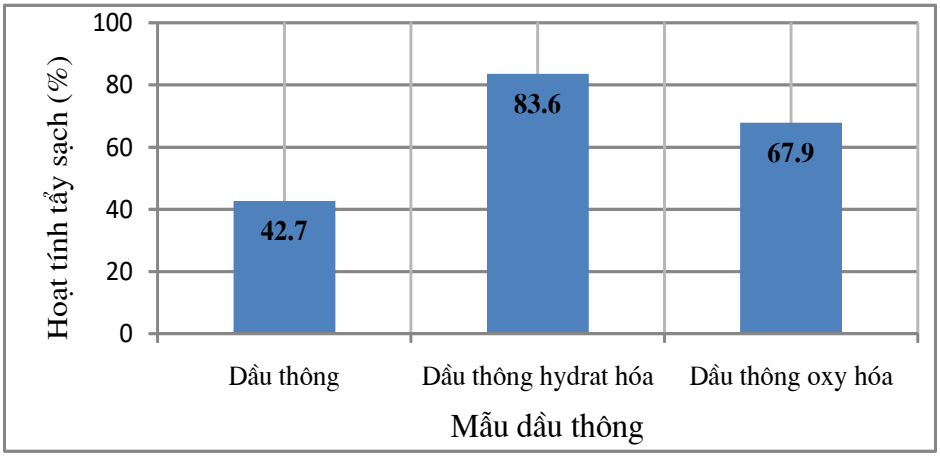
3.3.7.2. Thông số hóa lý và hoạt tính tẩy sạch.

Xét thông số hóa lý và khả năng tẩy sạch của dầu thông nguyên liệu, dầu thông hydrat hóa và dầu thông Oxy hóa trên vải polyeste , ta có bảng số liệu sau:

Bảng 3.12. Thông số hóa lý và hoạt tính tẩy sạch của dầu thông.

Mẫu	Màu sắc	Tỷ trọng (d^{20})	Độ nhớt ở 40^0C (cSt)	SCBM (nM/m)	Độ bay hơi (g/cm².h)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông	Vàng nhạt	0,8633	1,258	25,461	$6,18.10^{-3}$	42,7
Dầu thông hydrat hóa	Vàng chanh	0,877	1,657	36,371	$3,73.10^{-3}$	83,60
Dầu thông Oxy hóa	Vàng chanh	0,8939	1,869		$3,78.10^{-3}$	67,9

Từ bảng số liệu trên, ta có đồ thị:



Hình 3.17. So sánh khả năng tẩy sạch của các mẩu dầu thông.

Qua hình 3.17 ta thấy, dầu thông hydrat hóa cho khả năng tẩy sạch cao hơn nhiều so với dầu thông oxy hóa và dầu thông nguyên liệu.

Nguyên nhân:

- Do dầu thông ban đầu không phân cực nên khả năng bám trên bề mặt vải kém.
- Hàm lượng quá trình oxy hóa không đáng kể (≈ 10%) nhỏ hơn hàm lượng rượu quá trình hydrat hóa (> 20 %). Vì nhóm — OH sẽ đính vào vòng terpen tạo ra terpinhydrat, là một phân tử phân cực. Hàm lượng nhóm — OH (rượu) càng cao khả năng phân cực càng tốt dẫn đến khả năng tẩy rửa càng cao.

Từ các kết quả so sánh ở trên, chúng tôi chọn quá trình hydrat hóa dầu thông cho độ tẩy trắng cao nhất (83,6 %) để tiến hành chế tạo chất tẩy rửa:

Bảng 3.13. Thông số tối ưu quá trình biến tính dầu thông hydrat hóa.

Kết quả khảo sát tối ưu	Dầu thông Hydrat hóa
Thể tích dầu thông	50 ml
Thời gian phản ứng	4 h
Nhiệt độ phản ứng:	85 ^{0}C
Nồng độ axit H_2SO_4	15 %
Thể tích axit H_2SO_4	50 ml
Hàm lượng Axeton	10 ml

3.4. Chế tạo hỗn hợp chất tẩy rửa.

***3.4.1.* Khảo sát các thành phần chính trong hỗn hợp chất tẩy rửa từ dầu thông hydrat hóa**.

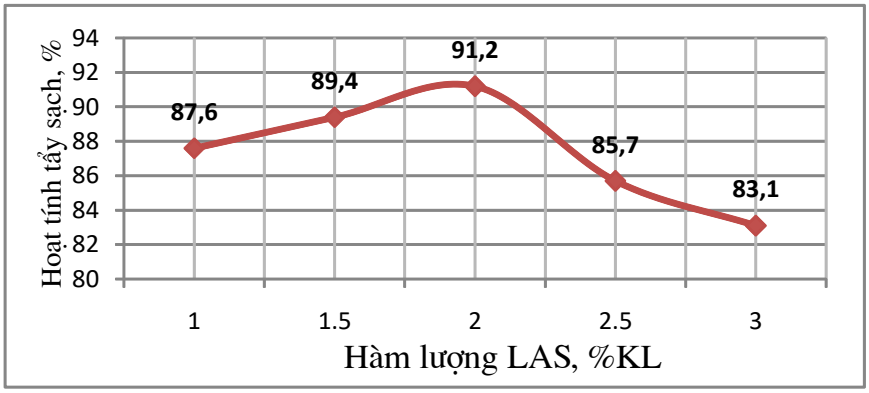
3.4.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt LAS.

Dầu thông biến tính có độ phân cực cao hơn dầu thông chưa biến tính, mặc dù tan ít trong nước nhưng vẫn cao hơn của dầu thông chưa biến tính, tuy nhiên để tan tốt hơn trong nước cần bổ sung thêm chất có khả năng làm cho dầu thông biến tính tan tốt hơn, chúng tôi đã tiến hành khảo sát và bổ sung một lượng chất LAS (Linear ankylbenzen sunfonat).

Bảng 3.14. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng LAS.

Tên mẫu	Thành phần mẫu (% kl)			Hoạt tính tẩy sạch (%)
	DTBT(% kl)	Axit oleic (% kl)	LAS (% kl)	
H14	94	5	1	87,6
H15	93,5	5	1,5	89,4
H16	**93**	**5**	**2**	**91,2**
H17	92,5	5	2,5	85,7
H18	92	5	3	83,1

Dựa vào bảng số liệu đã khảo sát có thể xây dựng được đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hoạt tính tẩy sạch và hàm lượng LAS như sau:



Hình 3.18. Khảo sát hàm lượng LAS và hoạt tính tẩy sạch.

Qua đồ thị cho thấy hàm lượng LAS từ 1 ÷ 2% hoạt tính tẩy sạch tăng chứng tỏ LAS có khả năng hoạt động bề mặt tốt, khi thêm vào đã làm giảm được sức căng bề mặt của chất tẩy rửa, làm tăng hiệu quả tẩy rửa. Tuy nhiên khi cho thêm vào một lượng lớn hơn thì giảm khả năng tẩy rửa và bọt xuất hiện nhiều dẫn tới giảm hiệu quả tẩy rửa.

3.4.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng axit oleic.

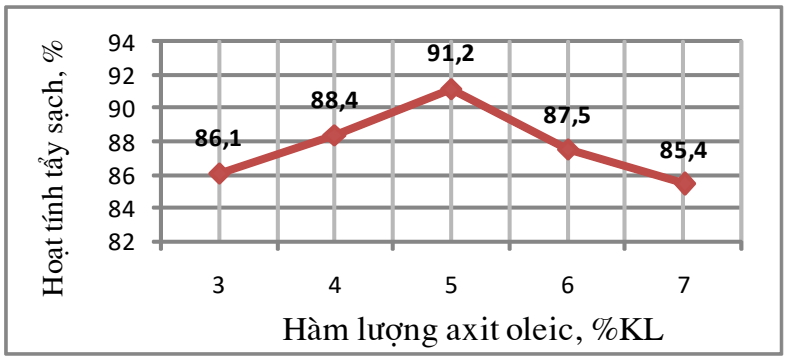
Sau khi điều chế được dầu thông biến tính bằng quá trình hydrat hóa tại các điều kiện tối ưu để cho ra sản phẩm có khả năng hoạt động bề mặt cao. Chúng tôi đã tiến hành pha chế chất tẩy rửa dựa trên dầu thông đã biến tính cùng với một số chất và phụ gia tẩy trắng nhằm nâng cao khả năng tẩy rửa.

Các chất bẩn dầu mỡ sau khi bị tẩy khỏi vải sợi vẫn còn tồn tại trong dung dịch vì vậy chúng luôn có khả năng quay lại và bàm vào vải sợi. Để khắc phục hiện tượng này chúng tôi đã sử dụng axit oleic nhằm giảm khả năng tái bám trở lại của dầu mỡ.

Bảng 3.15. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng axit oleic.

Tên mẫu	Thành phần mẫu (% kl)			Hoạt tính tẩy sạch (%)
	DTBT (% kl)	LAS (% kl)	Axit oleic (% kl)	
H19	95	2	3	86,1
H20	94	2	4	88,4
H21	**93**	**2**	**5**	**91,2**
H22	92	2	6	87,5
H23	91	2	7	85,4

Từ bảng số liệu ta có đồ thị.



Hình 3.19. Khảo sát hàm lượng axit oleic.

Từ đồ thị nhận thấy hoạt tính tẩy sạch đạt được cao nhất ứng với hàm lượng axit oleic là 5%. Axit oleic là tác nhân chống tái bám, có khả năng chống sự bám lại của vết bẩn lên vải sợi. Và là chất có khả năng làm tăng độ phân tán của chất tẩy rửa trong dung dịch. Với hàm lượng thấp thì hiệu quả chống tái bám chưa cao, với hàm lượng axit oleic quá cao sẽ làm giảm đi hiệu quả giặt tẩy vì giảm hàm lượng thành phần.

3.4.2. Khảo sát một số thành phần phụ gia.

Sau khi tìm ra được thành phần chính trong hỗn hợp chất tẩy rửa, chúng tôi tiến hành khảo sát thêm một số phụ gia thêm vào nhằm mục đích tạo môi trường trung tính cho chất tẩy rửa, làm mềm vải sau khi tẩy, tăng độ trắng của vải…Các loại phụ gia này được thêm vào với hàm lượng rất nhỏ.

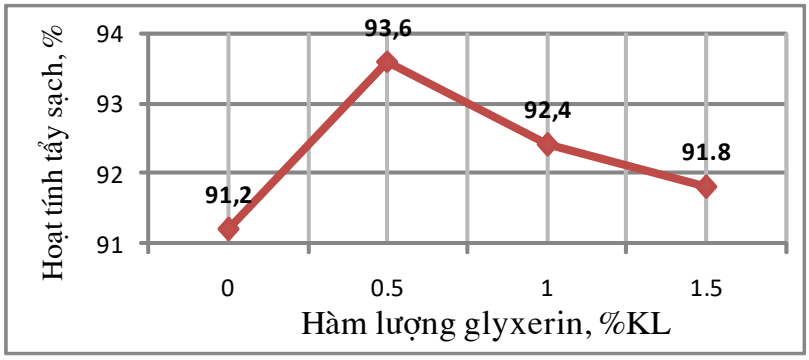
3.4.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của glyxerin tới hoạt tính tẩy sạch.

Glyxerin là chất khi thêm vào trong thành phần chất tẩy rửa có khả năng làm mềm vải sợi sau khi giặt, đồng thời do có nhóm chức - OH nên làm tăng độ phân cực của chất tẩy rửa.

Bảng 3.16. Khảo sát hàm lượng glyxerin.

Mẫu	glyxerin (% kl)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
H24	0	91,2
H25	**0,5**	**93,6**
H26	1	92,4
H27	1,5	91,8

Từ số liệu xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hoạt tính tẩy sạch và hàm lượng glyxerin như sau:



Hình 3.20. Khảo sát giữa hàm lượng glyxerin và hoạt tính tẩy sạch.

Dựa vào đồ thị cho thấy glyxerin ngoài tính chất làm mềm vải còn đóng vai trò làm tăng cường khả năng phân cực của chất tẩy rửa làm cho hiệu quả giặt tẩy tăng lên, tuy nhiên nếu sử dụng nhiều glyxerin sẽ làm giảm hiệu quả giặt tẩy do độ nhớt của glyxerin khá cao sẽ làm tăng sức căng bề mặt của chất tẩy rửa.

3.4.2.2. Khảo sát hàm lượng phụ gia TEA.

Để đảm bảo cho quá trình giặt tẩy và ăn mòn trong tồn trữ thì pH của chất tẩy rửa cần ở môi trường trung tính. Do axit oleic có trong thành phần nên pH < 7. Vì vậy việc thêm TEA vào nhằm ổn định pH và không ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính tẩy sạch của chất tẩy rửa. Vì vậy chúng tôi tiến hành khảo sát cho từ từ một lượng nhỏ TEA vào trong thành phần hỗn hợp chất tẩy rửa đồng thời tiến hành đo pH cho tới khi đạt giá trị bằng 7. Qua khảo sát chúng tôi thấy rằng lượng TEA phù hợp chiếm khoảng 0,5% khối lượng hỗn hợp chất tẩy rửa. Với lượng nhiều hơn pH >7 khi đó sẽ ảnh hưởng đến hoạt tính tẩy sạch do TEA có độ nhớt cao sẽ làm tăng sức căng bề mặt chất tẩy rửa. Ngoài ra trong môi trường kiềm vải polyeste kém bền dễ bị phân hủy.

3.4.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia tẩy trắng.

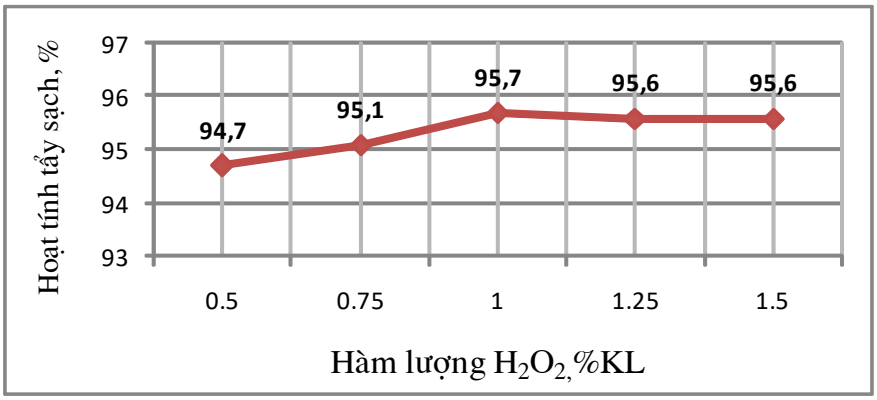
Để tăng cường hoạt tính tẩy sạch của chất tẩy rửa, chúng tôi tiến hành khảo sát khi thêm vào một lượng phụ gia tẩy trắng. Sử dụng phụ gia tẩy trắng là hydroperoxit H_2O_2, được đưa vào với vai trò nâng cao hoạt tính tẩy trắng của DTBT. Đồng thời thêm một lượng Natri silicat (1g/l) có tác dụng làm giảm sự phân hủy của hydroperoxit thành O_2 và H_2O trong môi trường kiềm [9, 12]. Qua khảo sát thì hàm lượng H_2O_2 cho vào ảnh

hưởng đến hoạt tính tẩy sạch, tuy nhiên khi cho vào với hàm lượng >1% thì hoạt tính tẩy sạch hầu như không đổi vì vậy chúng tôi đã chọn lượng tối thiểu H_2O_2 cần cho vào là 1% KL.

Bảng 3.17. Khảo sát hàm lượng H_2O_2 đến hoạt tính tẩy sạch.

Mẫu	H_2O_2 (% kl)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
H28	0,5	94,7
H29	0,75	95,1
H30	**1**	**95,7**
H31	1,25	95,6
H32	1,5	95,6

Qua bảng khảo sát trên xây dựng được đồ thị:



Hình 3.21. Khảo sát giữa hàm lượng H_2O_2 với hoạt tính tẩy sạch.

3.4.3. Quy hoạch thực nghiệm.

Phương pháp kế hoạch hóa thực nghiệm cho phép dẫn tới tối thiểu hóa số thực nghiệm cần thiết, đồng thời tìm ra giá trị tối ưu của hàm cần tìm.

Trong luận văn này chúng tôi tiến hành mô hình hóa thống kê mô tả thành phần chất tẩy rửa trong vùng thực nghiệm có nghĩa là chúng ta sẽ nghiên cứu sự phụ thuộc của hiệu quả tẩy rửa vào thành phần chất tẩy rửa.

Cụ thể ở đây là nghiên cứu sự phụ thuộc của hiệu quả tẩy rửa vào thành phần của dầu thông biến tính và hàm lượng axit oleic.

- Thành phần dầu thông biến tính (% KL) : $Z_1 = 91 \div 95\%$
- Thành phần LAS (% KL) : $Z_2 = 1 \div 3\%$

Số yếu tố là 2

Số kế hoạch thực nghiệm $N = 2^k = 2^2 = 4$

Như vậy mô hình thống kê biểu diễn thành phần của hỗn hợp và các biến mã hóa có dạng :

$$\hat{y} = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2 + b_{12}.x_1x_2 \qquad (1)$$

Trong đó :

$\hat{y}$: Độ tẩy rửa (%).

x_1 , x_2 : Biến mã hóa của thành phần % khối lượng của DTBT và axit oleic.

Ma trận kế hoạch thực nghiệm hai mức tối ưu để xác định các thông số b_0,b_1,b_2, b_{12} của mô hình như sau

Bảng 3. 18. Tính chuẩn số.

TT	Biến thực		Biến mã hóa				$\hat{y}$
	Z_1	Z_2	X_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	
1	95	1	1	1	1	1	87,6
2	91	3	1	-1	1	-1	89,4
3	95	1	1	1	-1	-1	85,7
4	91	3	1	-1	-1	1	83,1

Căn cứ vào ma trận kế hoạch ta có thể xác định được các hệ số hồi qui bj theo công thức :

$$b_j = \frac{1}{N}.\sum_{i=1}^{N} x_{ji}.y_j$$

Trong đó N là số thực nghiệm (N = 4). Từ đó tính ra :

b_0 = (87,6 + 89,4 + 85,7 + 83,1)/4 = 86,45.

b_1 = (87,6 - 89,4 + 85,7 – 83,1)/4 = 0,2.

b_2 = (87,6 + 89,4 – 85,7 – 83,1)/4 = 2,05.

b_{12} = (87,6 - 89,4 – 85,7 + 83,1)/4 = -1,1.

Kiểm tra tính có nghĩa các hệ số bj, ta tiến hành 3 thí nghiệm ở tâm (x_1 =0 , x_2 = 0, Z_1 = 93; Z_2 = 1,5) thu được kết quả :

y_{01} = 89,2

y_{02} = 88,9

y_{03} = 90,1

Giá trị trung bình của y tại tâm : $\bar{y}_0$ = (89,2 + 88,9 + 90,1) / 3 = 88,9

Tính phương sai theo công thức :

$$S^2_{lặp} = \frac{1}{m-1}.\sum_{i=1}^{n}(y_{0a} - y_0)^2$$

Trong đó : $S^2_{lặp}$: phương sai lặp

m : số thí nghiệm tại tâm

y_{0a} : giá trị của y ở thí nghiệm thứ a.

y_0 : giá trị trung bình của y tại tâm.

$$S^2_{lặp} = \frac{1}{3-1}[(89,2-89,2)^2 + (88,9-89,2)^2 + (90,1-89,2)^2] = 0,09$$

Giá trị của độ lệch tiêu chuẩn Sbj của phân bố bi được xác định theo công thức:

$$S^2_{bj} = \frac{S^2_{lặp}}{N} = \frac{0,09}{4} = 0,0225$$

Từ đó rút ra : S_{bj} = 0.15

Với bậc tự do lặp f2 = m - 1 =3 - 1 = 2 và mức có nghĩa p = 0.05.

Tra bảng 6-11 [36] ta có chuẩn số student $t_{2:0,05}$ = 4,303.

Hệ số bj có nghĩa khi : $|bj| > S^2_{bj}.t_{2;0.05} = 0.15 \times 4.303 = 0.645$

Sau khi thay số ,chỉ có hệ số b_1 là không có nghĩa và mô hình thống kê mô tả khả năng tẩy rửa trong vùng thực nghiệm có dạng:

$$\hat{y} = 86,45 + 2,05\ x_2 — 1,1\ x_1x_2 \quad (2)$$

Sự tương hợp của mô hình phải được kiểm tra nhờ chuẩn số Fisher:

$$F = \frac{S^2_{dư}}{S^2_{lặp}}$$

Trong đó : $S^2_{dư}$: là phương sai dư tính theo công thức:

$$S^2_{dư} = \frac{1}{N-l}\sum_{i=1}^{N}(y_j - y_i)^2$$

l: là hệ số trong phương trình (2)

y_j : giá trị thực nghiệm

y_i : giá trị tương ứng theo phương trình (2)

Tính toán kết quả ta có bảng sau:

Bảng 3.19. Tính giá trị tương ứng và chuẩn số Fisher.

Y_1	Y_2	y_3	y_4	$S^2_{dư}$	F_{tt}
90,8	88,5	85,9	83,7	1,539	17,1

Số bậc tự do lặp $f_2 = 2$

Bậc tự do dư $f_1 = N - 1 = 4 - 3 = 1$

Mức có nghĩa p = 0.05

Tra bảng 6-12 [36] ta được $F_{0.05;1.2} = 18.5$

Ta thấy $F_{tt} = 17,1 < F_{0.05;1.2} = 18.5$

Như vậy mô hình tuyến tính phù hợp với bức tranh thực nghiệm.

Phương trình hồi qui thu được

$$\hat{y} = 86,45 + 2,05\ x_2 - 1,1\ x_1x_2$$

Tiến hành tối ưu hóa theo phương pháp leo dốc với điểm mô tả cục bộ theo bề mặt mức có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2$$

$$\hat{y} = 86,45 + 2,05\ x_2$$

$$\frac{\delta\hat{y}}{x_2} = 2,05$$

Chuyển động tiếp tục trên bề mặt mức theo hướng gradient của biểu thức mô tả gần đúng như trên :

$$\hat{y} = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2$$

Đại lượng dịch chuyển: $\Delta D_Z = k \times 2,05 \times 3$

Chọn k = 0.05 .Vậy $\Delta D_Z = 0,37$

Tiến hành thí nghiệm với nhóm thí nghiệm mới tại tâm .

Bảng 3.20. Các thí nghiệm tại tâm.

TT	Z_1	Z_2	Y
1	93	1,68	90,1

2	**93**	**2,05**	**91,5**
3	93	2,42	86,4

Chọn mẫu 2 làm điểm tối ưu cục bộ có thành phần 92,5% DTBT, 2,05% LAS và độ tẩy rửa đạt 91,5%.

Bảng 3.21. So sánh độ tẩy rửa của mẫu thực nghiệm và mẫu qui hoạch thực nghiệm.

Thành phần (% kl)	Mẫu thực nghiệm H21	Mẫu tính theo phương trình toán học
DTBT	93	93
Axit oleic	5	4,95
LAS	2	2,05
Độ tẩy sạch (%)	91,2	91,5

Qua quá trình qui hoạch thực nghiệm ta có thể hạn chế số lần thực nghiệm mà vẫn có thể tìm ra được thành phần tối ưu mong muốn. Tuy nhiên do thời gian có hạn nên chỉ dừng lại ở điểm tối ưu cục bộ, nhưng ta có thể nhận xét như sau: Do dấu của x_2 dương cho nên phải khảo sát tiếp theo hướng tăng gradient nồng độ và khả năng tẩy rửa tăng khi nồng độ axit oleic tăng bắt đầu từ tâm kế hoạch.

Độ tẩy rửa theo phương pháp thực nghiệm và phương pháp mô hình hóa hầu như giống nhau.

3.5. Nghiên cứu quy trình xử lý tẩy sạch dầu mỡ trên vải polyeste.

3.5.1. Ảnh hưởng các điều kiện tẩy sạch.

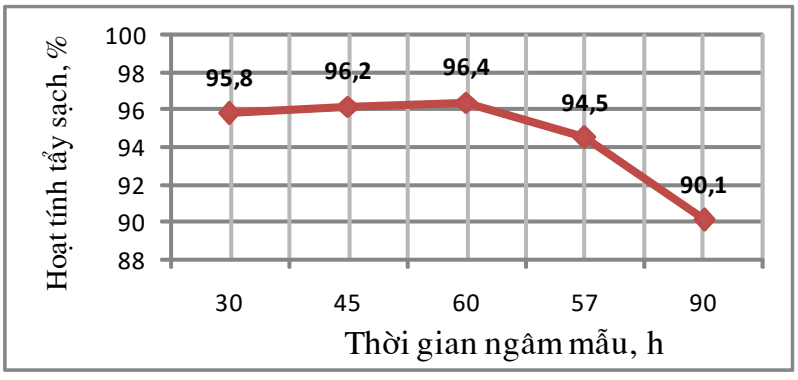
3.5.1.1. ***Khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm mẫu.***

Sau khi đã pha chế được dung dịch chất tẩy rửa, chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian ngâm mẫu đến hoạt tính của chất tẩy rửa. Cố định nhiệt độ ngâm mẫu ở 40 ^oC, thay đổi thời gian ngâm mẫu, kết quả thu được như sau:

Bảng 3.22. Ảnh hưởng của thời gian ngâm mẫu đến hoạt tính tẩy sạch.

Mẫu	Thời gian ngâm mẫu (phút)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
H32	30	95,8
H33	45	96,2
H34	**60**	**96,4**
H35	75	94,5
H36	90	90,1

Dựa vào bảng số liệu khảo sát xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hoạt tính tẩy sạch và thời gian ngâm mẫu như sau:



Hình 3.22. Khảo sát ảnh hưởng giữa thời gian ngâm mẫu với hoạt tính tẩy sạch.

Dựa vào đồ thị ta thấy khi thời gian ngâm mẫu tăng thì hoạt tính tẩy sạch tăng, tuy nhiên khi ngâm mẫu lâu hơn 60 phút thì hoạt tính tẩy sạch giảm, đó là do các vết bẩn dầu mỡ dưới dạng vẩn đã tái bám trở lại. Vì vậy thời gian tối ưu cho việc ngâm mẫu là 60 phút.

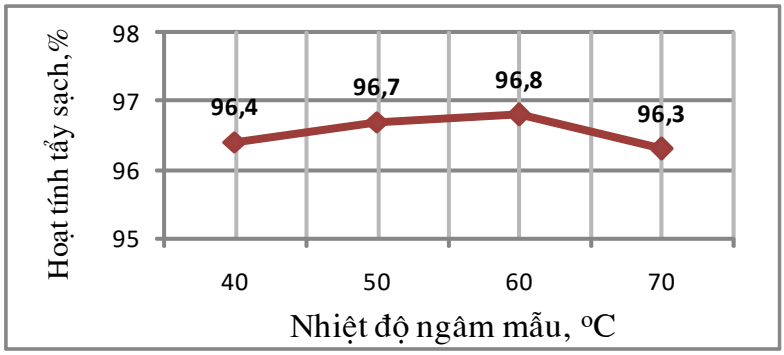
3.5.1.2. Khảo sát nhiệt độ.

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ tẩy rửa đến hoạt tính của chất tẩy rửa. Cố định thời gian ngâm mẫu 60 phút, thay đổi nhiệt độ tẩy rửa, kết quả thu được như sau:

Bảng 3.23. Ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm mẫu đến hoạt tính tẩy sạch.

Mẫu	Nhiệt độ ngâm mẫu(°C)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
H37	40	96,4
H38	**50**	**96,7**
H39	60	96,8
H40	70	96,3

Dựa vào bảng số liệu khảo sát ta xây dựng được đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hoạt tính tẩy sạch và nhiệt độ ngâm mẫu như sau:



Hình 3.23. Khảo sát ảnh hưởng giữa nhiệt độ ngâm mẫu với hoạt tính tẩy sạch.

Qua đồ thị ta thấy khi tăng nhiệt độ lên thì hoạt tính tẩy sạch cũng tăng lên do nhiệt độ làm tăng khả năng khuếch tán chất tẩy rửa trên vải sợi. Tuy nhiên do vải polyeste có cấu trúc chặt chẽ và bền với nhiệt độ nên khi khảo sát tăng nhiệt độ hoạt tính tẩy sạch thay đổi rất ít. Do vậy chúng tôi đã chọn nhiệt độ thích hợp là 50 °C.

3.5.2. Cơ chế tẩy sạch.

Từ các kết quả chụp SEM, chúng tôi thấy rằng dầu mỡ chủ yếu bám trên bề mặt vải. Tuy nhiên cũng có một lượng đáng kể các phân tử dầu chui vào trong các mao quản của xơ polyester vì mao quản của xơ polyester có kích thước lớn (kích thước mao quản >10 μm chiếm tới 72% thể tích riêng). Dầu thông hydrat hóa là chất hoạt động bề mặt

anion và phân cực mạnh, lại có cấu trúc tương đồng với các cấu tử chính có trong thành phần dầu mỡ nên dễ dàng hòa tan các vết bẩn dầu và kéo nó ra khỏi bề mặt vải sợi.

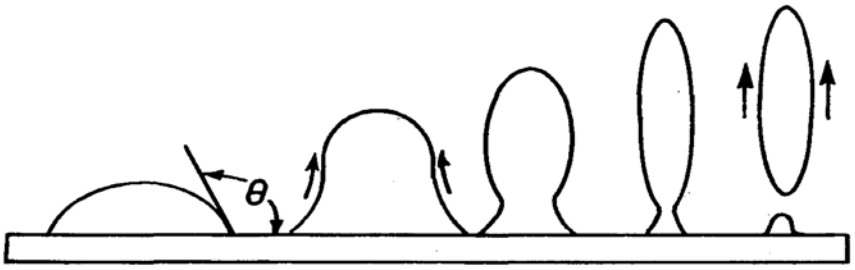
Từ các kết quả thực nghiệm trên vải polyeste chúng tôi thấy rằng kết quả tẩy sạch có thể được giải thích theo 2 hướng khác nhau hoặc kết hợp cả 2 hướng như sau:

a. Dựa trên tính chất của phân tử dầu thông biến tính và vải polyeste:

+ Vải polyeste là loại vải có cấu trúc chặt chẽ, có tính chất không phân cực. Dầu mỡ bám trên vải sợi cũng có tính chất không phân cực, sức căng bề mặt nhỏ, do vậy dầu mỡ bám dính trên vải polyeste rất dễ dàng, và góc thấm ướt trên vải là góc tù nên rất khó tẩy.

+ Do cấu trúc mao quản của vải polyeste khá lớn so với các cấu tử dầu mỡ nên các cấu tử này có khả năng chui được vào trong mao quản của vải, do vậy càng khó tẩy các chất bẩn này đi.

b. Dựa theo sự quan sát và thực nghiệm tẩy dầu mỡ: Có giải thích cho sự gột tẩy các vết bẩn dạng dầu dựa trên 2 cơ chế là cơ chế "Rolling Up" và cơ chế hòa tan hóa.



Hình 3.24. Sơ đồ tẩy vết bẩn dầu theo cơ chế Rolling Up trên vải polyester.

Các vết bẩn dầu được loại bỏ khỏi bề mặt vải chủ yếu theo cơ chế Rolling Up như được mô tả trên hình. Đầu tiên các giọt dầu thấm trên vải dưới tác động của dung dịch tẩy rửa sẽ bị thắt lại và bị kéo ra và sau đó bị tách ra bởi các dòng thủy lực. Khi góc thấm ướt θ trong dung dịch tẩy rửa vẫn còn trên 90^o, một giọt nhỏ còn lại vẫn bám trên bề mặt vải và tiếp tục trải qua một quá trình loại bỏ tương tự nhưng quá trình lặp lại này sẽ diễn ra chậm hơn nhiều. Khi góc thấm ướt càng lớn thì giọt dầu còn lại càng lớn. Khi góc thấm ướt trong dung dịch tẩy rửa nhỏ hơn 90^o thì quá trình có thể tách bỏ hoàn toàn giọt dầu [43].

Để loại bỏ hoàn toàn dầu mỡ bám trên bề mặt và trong các mao quản của vải polyester thì cơ chế hòa tan hóa lại đóng vai trò quan trọng, đặc biệt khi trên bề mặt vải còn một lượng rất nhỏ dầu mà không thể loại bỏ được theo cơ chế Rolling Up hay cơ chế nhũ hóa.

Qua các số liệu biện luận ở trên và quá trình làm khảo sát các thí nghiệm chúng tôi đề xuất cơ chế tẩy như sau:

- Cơ chế " Rolling up"

Do dầu mỡ là chất không phân cực, có sức căng bề mặt nhỏ, đồng thời vải polyeste cũng có sức căng bề mặt nhỏ do vậy các chất bẩn dễ dàng thấm ướt lên bề mặt vải sợi và bám rất chắc. Bản thân chất tẩy rửa với thành phần chủ yếu là dầu thông biến tính có độ phân cực yếu, sức căng bề mặt nhỏ, lại được thêm vào các phụ gia càng làm giảm sức căng bề mặt xuống. Khi tẩy dầu mỡ trên vải sợi, chất tẩy rửa tạo với sợi

vải một sức căng giao diện nhỏ hơn của sợi vải với dầu mỡ. Khi đó dầu mỡ có sức căng bề mặt lơn hơn nên cuốn lại và đi khỏi bề mặt vải sợi.

- Cơ chế " hòa tan":

Do thành phần chủ yếu của chất tẩy rửa là dầu thông biến tính, các cấu tử trong dầu thông có cấu trúc khá tương đồng với các cấu tử trong dầu mỡ, vì vậy nó có khả năng hòa tan các cấu tử dầu mỡ và đưa ra ngoài.

3.5.3. Thành phần và quy trình chế tạo chất tẩy rửa.

*4.3.1. Thành phần chất tẩy rửa***.**

Sau khi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của chất tẩy rửa đối với vải polyeste chúng tôi đã tổng hợp được chất tẩy rửa với thành phần như sau:

Bảng 3.24. Thành phần chất tẩy rửa.

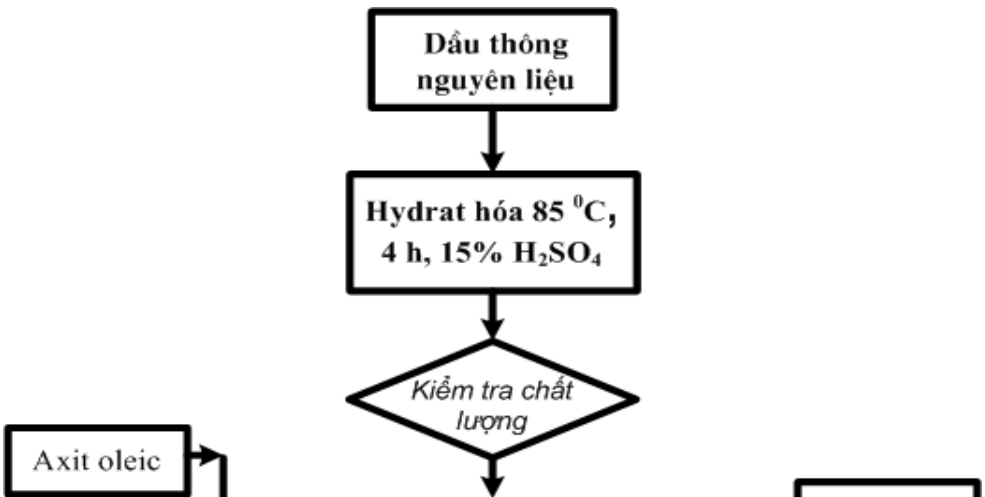
Thành phần chất tẩy rửa	Phần trăm khối lượng (%KL)	Hoạt tính tẩy sạch (%)
Dầu thông hydrat hóa	91	**96,7**
Axit oleic	5	
LAS	2	
Glyxerin	0,5	
TEA	0,5	
H_2O_2	1	

Bảng 3.25. Các thông số hóa lý của chất tẩy rửa.

Thông số hóa lý của chất tẩy rửa	Đơn vị
Tỷ trọng d	0,92
Độ nhớt (cSt)	1,69
Sức căng bề mặt (mN/m)	24,67
Độ bay hơi (g/h.cm^2)	2,6.10^{-3}

4.3.2. Quy trình chế tạo chất tẩy rửa.

Sau khi khảo sát các thông số tìm ra điều kiện tối ưu để pha chế hổn hợp chất tẩy rửa để tẩy sạch dầu mở trên vải polyeste sử dụng trong công nghiệp dêt may. Chúng tôi để xuất quy trình chế tạo chất tẩy rửa hydrat hóa trên hình sau:



Hình 3.25. Sơ đồ quy trình chế tạo chất tẩy rửa Hydrat hóa.

KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp GC-MS và IR đã xác định được: Thành phần của dầu thông bao gồm chủ yếu là α-pinen (73,185%), β-pinen (2,696%), carene (14,509%) □ Thành phần dầu thông biến tính, chiều hướng phản ứng của quá trình hydat hóa, oxy hóa tạo ra nhóm —OH có lợi cho chất HĐBM dạng không ion.
2. Bằng kính hiển vi điện tử quét SEM đã nghiên cứu vải polyester có bề mặt hầu như không phân cực, được dệt từ rất nhiều bó sợi, mỗi bó sợi gồm nhiều sợi. Mỗi sợi vải được se từ rất nhiều xơ, các xơ này xoắn lại với nhau tạo thành cấu trúc chắc chắn cho sợi vải và tạo ra một hệ thống các mao quản có kích thước lớn bên cạnh đó trên phân tử xơ polyeste tồn tại lỗ xốp có kích thước lớn hơn kích thước động học của các phân tử hydrocacbon có trong dầu mỡ. Do đó dầu mỡ không chỉ bám trên bề mặt vải mà còn chui rất sâu vào các mao quản của bề mặt vải và lỗ xốp xơ polyeste nên chúng bám rất chắc lên vải làm cho vải polyester rất khó tẩy sạch dầu mỡ.
3. Khảo sát tìm ra được các điều kiện tối ưu để tổng hợp các chất HĐBM:

Mẫu	Dầu thông Hydrat hóa	Dầu thông Oxy hóa
Thành phần	Dầu thông 50 ml. Axit $H_2SO_4$15%: 50 ml. Axeton: 10 ml. Thời gian phản ứng:4h. Nhiệt độ: 85 ^oC.	Dầu thông 100 ml. H_2O_2 0,5% KL; H_2O: 2%KL. Tốc độ sục khí: 840ml/phút. Thời gian phản ứng: 5h. Nhiệt độ: 90 ^oC
Hoạt tính tẩy sạch (%)	**83,60**	**67,9**

4. Trên cơ sở chất HĐBM chế tạo được chất tẩy rửa vải sợi dạng lỏng, màu vàng chanh, thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy sinh học cao trên cơ sở dầu thông hydrat hóa với thành phần: Dầu thông hydrat hóa 91%, LAS 2%, axit oleic 5%, TEA 0,5%, glyxerin 0,5 %; H_2O_2 1 % cho độ tẩy sạch đạt 96,7%.
5. Xây dựng phương trình hồi quy thực nghiệm cho quá trình tổng hợp chất tẩy rửa dầu mỡ trên vải sợi từ DTBT hydrat hóa:

$$\hat{y} = 86,45 + 2,05\ x_2 - 1,1\ x_1x_2$$

Từ phương trình hồi quy, giải ra được thành phần chất tẩy rửa như sau:

   a. [DTBT] = 93% khối lượng.
   b. [A. Oleic] = 4,95% khối lượng
   c. [LAS] = 2,05% khối lượng
   d. Các giá trị ở trên hầu như trùng với kết quả của thí nghiệm.

6. Trên cơ sở thực nghiệm đã đề xuất cơ chế tẩy sạch dầu mỡ trên vải sợi và đưa ra quy trình chế tạo chất tẩy rửa dựa trên cơ sở dầu thông hydrat hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Lê Văn Hiếu (1999), *Nghiên cứu chế tạo nguyên liệu cho chất hoạt động bề mặt từ các sản phẩm dầu mỏ Việt Nam,* Luận án Phó Tiến sĩ Khoa học Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
2. Trần Mạnh Tiến (1996), *Nghiên cứu công nghệ tách α-Pinen từ dầu thông Uông Bí bằng chưng cất chân không trên tháp đệm*, Luận án Phó Tiến sĩ Khoa học Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
3. Đỗ Huy Thanh (2001), *Nghiên cứu một số dầu thực vật ở Việt Nam và biến tính làm dầu gốc cho dầu bôi trơn*, Luận án Tiến sĩ Khoa học Kỹ thuật,Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
4. Hoàng Dương Thanh (1998), *Đóng góp vào việc tổng hợp chất tạo nhũ từ dầu hạt cao su*, Luận văn Thạc sĩ Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội.
5. Nguyễn Lệ Tố Nga (2002), *Xác định thành phần cặn dầu và phương pháp tẩy rửa*

chúng, Luận văn Thạc sĩ Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

6. Nguyễn Tuấn Sơn (2003), *Nghiên cứu chất tẩy rửa cặn dầu trên cơ sở LAS*, Luận văn Thạc sĩ Công nghệ Hóa học, Trường đại học Bách khoa Hà Nội.
7. Trần Anh Phương (2004), *Nghiên cứu quá trình biến tính dầu thông tạo nguyên liệu để tổng hợp chất tẩy rửa cặn dầu*, Luận văn Thạc sĩ Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
8. Nguyễn Anh Dũng (2006), *Tổng hợp chất tẩy rửa dầu mỡ trên vải sợi từ dầu thông Việt Nam*, Luận văn Thạc sĩ Công nghệ Hóa học, Trường đại học Bách khoa Hà Nội.
9. Louis Hồ Tấn Tài (1999), *Các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân: Lý thuyết và ứng dụng*, Xuất bản lần 1, Nhà xuất bản Dunod.
10. Nguyễn Quốc Tín, Đỗ Phổ (1984), *Xà phòng và các chất tẩy giặt tổng hợp*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
11. Vũ Văn An (1994), "Tổng luận tình hình sản xuất và tiêu thụ xà phòng và các chất giặt rửa tổng hợp trên thế giới và ở Việt Nam", *Trung tâm Thông tin Khoa học Kỹ thuật Hoá chất,* Bộ Công nghiệp.
12. Cao Hữu Trượng (1994), *Công nghệ hoá học sợi dệt*, Bộ môn Công nghệ Hoá dệt, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
13. Voiutki.S.S (1973), *Hoá học chất keo Tập 1, Tập 2*, Lê Tảo Nguyên dịch, Nhà xuất bản Đại học và Trung học Chuyên nghiệp, Hà Nội.
14. Mai Hữu Khiêm (1995), *Giáo trình hoá keo-hoá lý các hệ vi dị thể và các hiện tượng bề mặt*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
15. Trần Kim Quy (1989), *Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt*, Nhà xuất bản Thành phố Hồ Chí Minh.
16. Phạm Dương Thu (1986), *Công nghệ dầu thực vật*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
17. Đỗ Tất Lợi (1985), *Tinh dầu Việt Nam*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Thành phố Hồ Chí Minh.
18. Vũ Ngọc Lộ, Đỗ Chung võ, Nguyễn Mạnh Pha, Lê Thuý Hạnh (1996). *Những cây tinh dầu Việt Nam, Khai Thác-Chế biến- Ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
19. Lê Trọng Hoàng (1972), *Hoá học tinh dầu,* Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
20. Lã Đình Mãi (1990), "Tổng luận phân tích: Vấn đề tinh dầu- Hương liệu và triển vọng của nó ở Việt Nam", *Trung tâm Thông tin Khoa học*, Viện Khoa học Việt Nam.
21. Trương Đình Thạc, Nguyễn Bá Xuân, Nguyễn Văn Chính (2001), "Nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt Glucozit", *Tuyển tập các Công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ hoá Hữu cơ toàn quốc lần thứ 2*, tr.227 -231.
22. Phạm Hồng Sơn, Nguyễn Văn Đậu (1987), "Về thành phần hoá học tinh dầu thông ba lá vùng Lâm Đồng, Việt Nam", *Tạp chí Khoa học,* (3), tr.37-41.
23. Nguyễn Hữu Thanh (1995), "Thông Pinus", *Trung tâm Khoa học Công nghệ Lâm Đồng*, (3), tr.5-8.

24. Mai Ngọc Chu (1990), "Một số kết quả công trình nghiên cứu về tinh dầu, hương liệu, mỹ phẩm", *Tóm tắt những công trình nghiên cứu Khoa học Kỹ thuật 1986-1990*, tr.51-52.
25. Hoàng Trọng Yêm (chủ biên), Nguyễn Thị Thanh, Dương Văn Tuệ, Vũ Đào Thắng, Hồ Công Xinh (1999), *Hoá học Hữu cơ tập 2*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
26. Phan Đình Châu (2005), *Các quá trình cơ bản tổng hợp Hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
27. Phan Minh Tân (1994), *Tổng hợp Hữu cơ Hoá dầu, tập 1, tập 2*, Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh.
28. PGS.TS Đinh Thị Ngọ (2000), *Hoá học dầu mỏ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
29. Phạm Hùng Việt (2005), *Sắc ký khí: Cơ sở lý thuyết và ứng dụng*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
30. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
31. PGS.TS Từ Văn Mặc (2006), *Phân tích hóa lý-phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
32. GS.TSKH Nguyễn Minh Tuyển, GS.TS Nguyễn Văn Thiêm (1997), *Kỹ thuật hệ thống công nghệ hoá học*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
33. GS.TSKH Nguyễn Minh Tuyển (1999), *Quy hoạch thực nghiệm***,** Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
34. TS Mai Tuyên (2004), "Tương lai của chất hoạt động bề mặt", *Tạp chí Công nghiệp Hóa chất*, (12).
35. Ngô Quốc Tuấn, Trần Thị Như Mai, Đinh Thị Ngọ (2006), "Nghiên cứu quá trình oxy hóa dầu thông bằng xúc tác tạo nguyên liệu tốt để chế tạo chất tẩy rửa cặn dầu"**,** *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, (6), tr.29-31.
36. Đinh Thị Ngọ, Ngô Quốc Tuấn, Nguyễn Khánh Diệu Hồng (2004), "Nghiên cứu biến tính dầu thông tạo nguyên liệu tốt để chế tạo chất tẩy rửa cặn dầu BK", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, (4).
37. Đinh Thị Ngọ, Ngô Quốc Tuấn, Nguyễn Khánh Diệu Hồng (2004), "Tổng hợp chất tẩy rửa cặn dầu trên cơ sở dầu thông"**,** *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, (11).
38. Nguyễn Lệ Tố Nga, Phạm Văn Thiêm, Đinh Thị Ngọ (2002), "Nghiên cứu chế tạo chất tẩy rửa dùng cho cặn xăng dầu, điều chế chất tẩy rửa", *Tạp chí Hoá học và Ứng dụng*, (2), tr.17-20.
39. Dương Văn Tuệ, Nguyễn Hữu Khuê, Văn Đình Đệ, Nguyễn Thị Minh Nguyệt (1993), *Thí nghiệm hoá hữu cơ,* Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
40. Bộ môn Tổng hợp Hữu cơ Hoá dầu (1999), *Bài thí nghiệm dầu mỏ*, Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
41. P.P.Kôrôxtelev (1974), *Chuẩn bị cho phân tích hóa học*, Xuất bản lần thứ 11, Nhà xuất bản Khoa học Liên Xô, Bản dịch.

Tiếng Anh

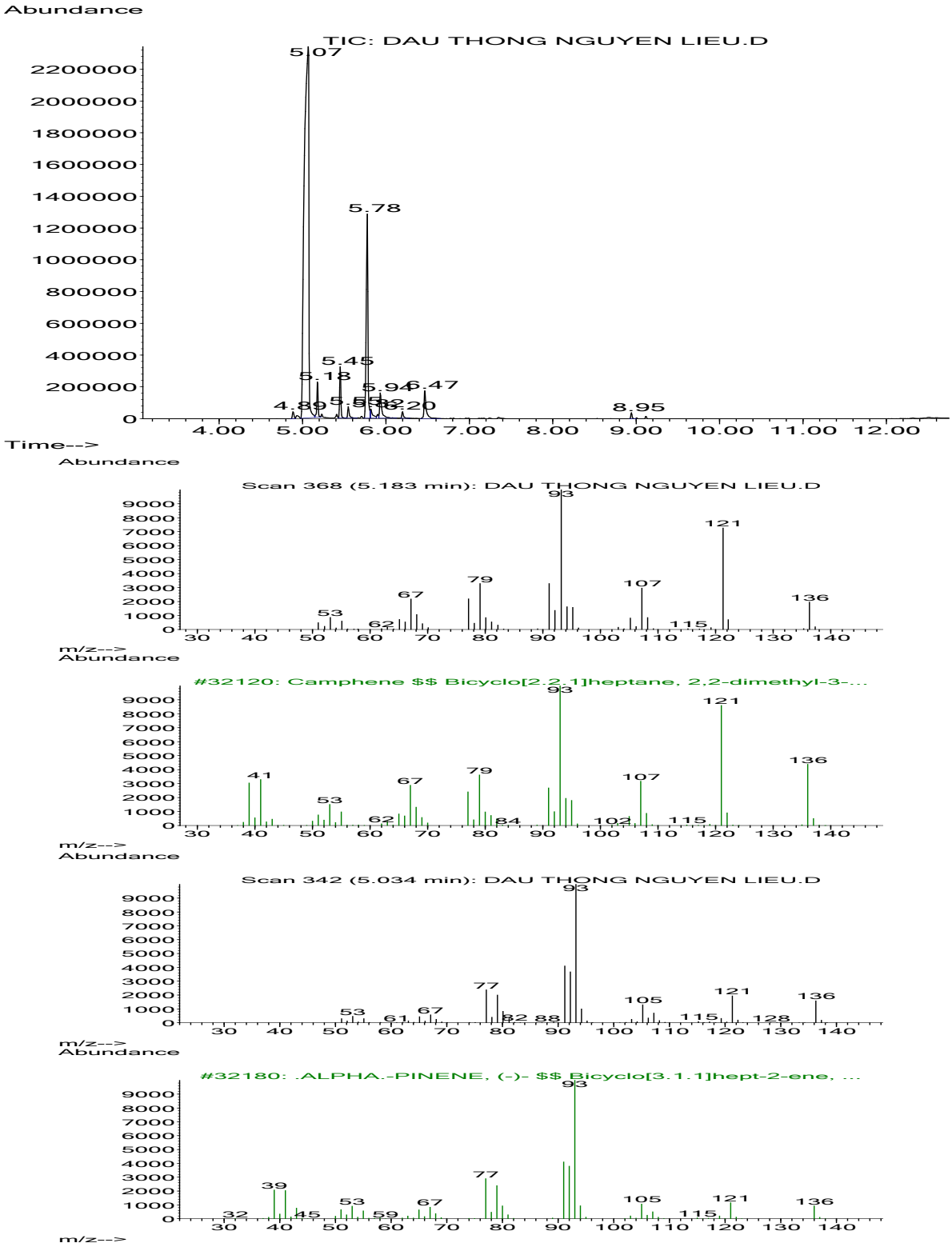
42. Krister Holmberg, Dinesh O.Shah, Milan J.Schwuger (2002), *Handbook of applied surface anh collid chemistry*, Published by Wiley.
43. Milton J.Rosen (2004), *Surfactants and interfacial phenomena*, 3rd edition, John Wiley & Son.
44. Emile Pefferkorn (1999), *Interfacial Phenomena in Chromatography,* Surfactant science series vol.80, Marcel Dekker.
45. Mark A.Keane (2003), *Interfacial Applications in Environmental Engineering,* Surfactant science series vol.108, Marcel Dekker.
46. N.M.Van Os, J.R.Haak, L.A.M.Rupert (1993), *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic Cationic and Nonionic Surfactants*, Published by Elsevier.
47. Lise-Lott Uppgard (2002), *Nonionic Surfactants: A multivariate study*. 2nd edition, Department of Chemistry, Umeå University, Sweden.
48. Jean-Louis Salager (2002), *Surfactants: Types and Uses*, Merida-Venezuela, Version 2.
49. Thomas M.Schmitt (2001), *Analysis of Surfactants*, Surfactant Science Series vol.96, Published by CRC Press.
50. Drew Myers (1999), *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc.
51. Masahiko Abe, John F.Scamehorn (2005), *Mixed Surfactant Systems***,** Surfactant Science Series vol.124, Published by CRC Press.
52. Andrew J.Milling (1999), *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications***,** Surfactant Science Series vol.87, Published by CRC Press.
53. W.Gale Cutler, Erik Kissa (1987), *Detergency: theory and technology,* Surfactant Science Series vol.20, Published by CRC Press.
54. Kuo-Yann Lai (2005), *Liquid Detergents*, Surfactant Science Series vol.129, Published by CRC Press.
55. Heinrich Waldhoff, Rüdiger Spilker (2005), *Handbook of Detergents Part C: Analysis,* Surfactant Science Series vol.123, Marcel Dekker, Inc.
56. Michael S.Showell (2005), *Handbook of Detergents Part D: Fomulation*, Surfactant Science Series vol.128, Published by CRC Press.
57. Günter Jakobi, Albrecht Löhr, Milan J.Schwuger (1987), *Detergents and Textile Washing: Principles and Practice*, Original from the University of Michigan, Published by VCH Publishers.
58. David G.Urban (2002), *How To Formulate & Compound Industrial Detergents*, Published by David G. Urban.
59. Milan J.Schwuger (1997), *Detergents in the Environment***,** Surfactant science series vol.65, Published by CRC Press.
60. M.J.Schrick (1977), *Surface characteristics of fibers and textiles - part II*, Marcel Dekker, INC.
61. Christopher M.Pastore, Paul Kiekens (2001), *Surface characteristics of fibers*

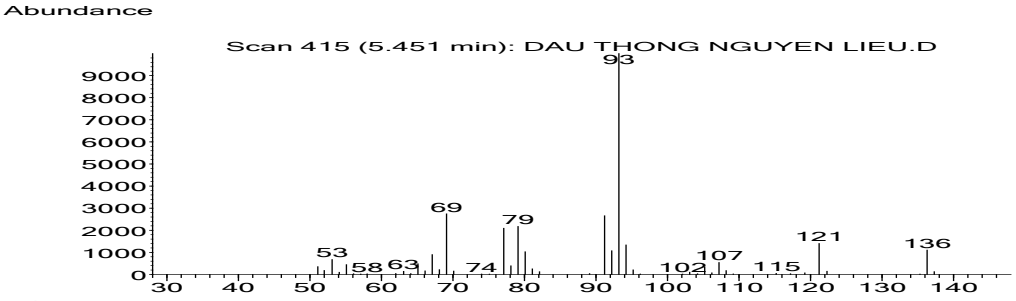
and textiles, Surfactant science series vol.94. Marcel Dekker.

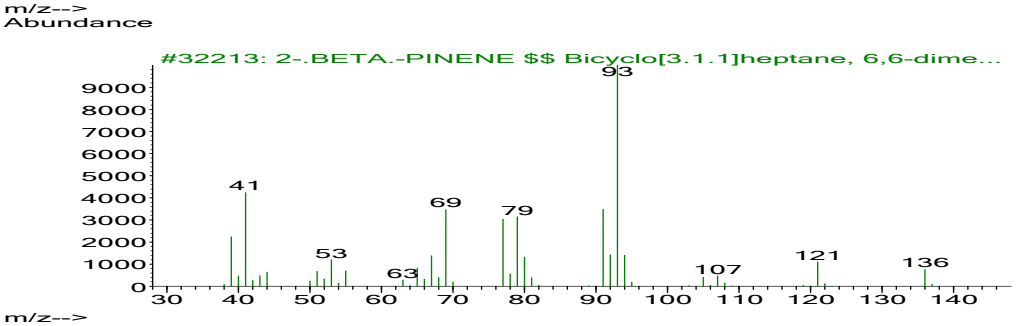
62. B. P.Saville (1999), *Physical Testing of Textiles*, Textile Institute (Manchester, England), Published by Woodhead Publishing.
63. W.Schindler, Peter M.D.Hauser (2004), *Chemical Finishing of Textiles*, Textile Institute (Manchester, England), Published by Woodhead Publishing.
64. Menachem Lewin (2007), *Handbook of Fiber Chemistry*, Taylor & Francis Group, LLC.
65. Oliver C.Mullins, Eric Y.Sheu, Ahmed Hammami, Alan G.Marshall (2007), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Springer Science Business Media, LLC.
66. Ernest W. Flick (1993), *Industrial surfactant*, Published in the United States of America by Noyes Publications.
67. CM.Carr (1995), *Chemistry of the Textiles Industry*, Department of Textiles UMIST, Published by Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall.
68. H.Krump, I.Hudec, AS.Luyt (2005), "Influence of Plasma on the Structural characterization of polyester fibres determined by Hg-porositmetry", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, (25), pp.269-273, Elsevier.
69. Federico J.Cruz, Georgina C.Laredo (2004), *Molercular size evaluation of linear and branched paraffins from gasoline pool bay DFT quantum chemical calculations*, Copyright by Elsevier Ltd.
70. Masahito Yoshikawa, Paul Wagner, Mark Lovallo (1998)," Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve ", *J. Phys. Chem*, (102), pp.7139-7147.

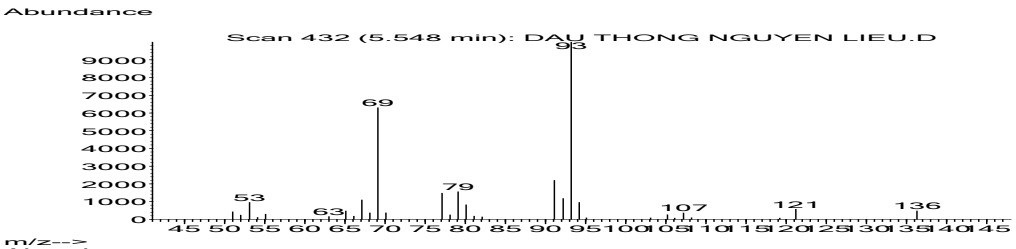
PHỤ LỤC

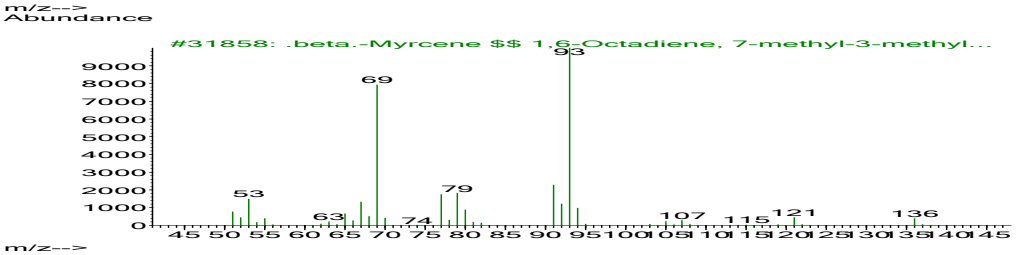
Phụ lục 1: Kết quả phân tích Sắc ký-Khối phổ đối với dầu thông nguyên liệu.

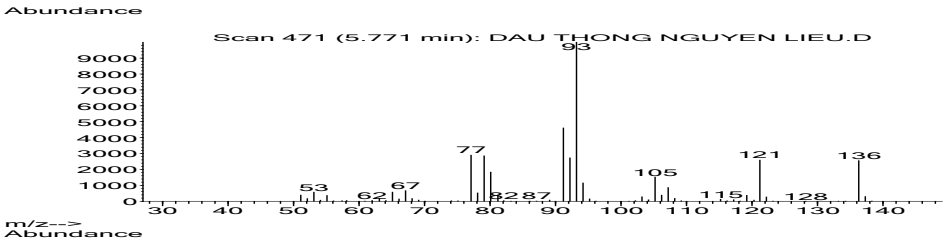


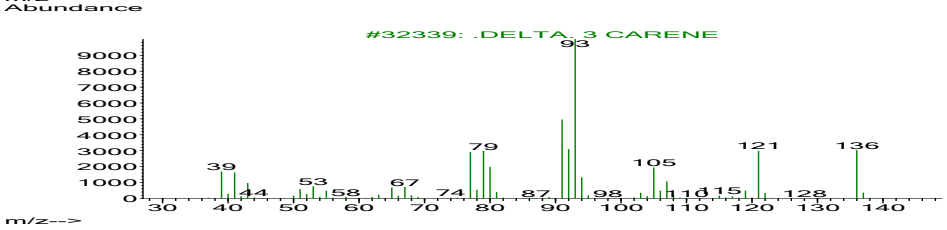

Abundance
Scan 415 (5.451 min): DAU THONG NGUYEN LIEU.D
m/z-->

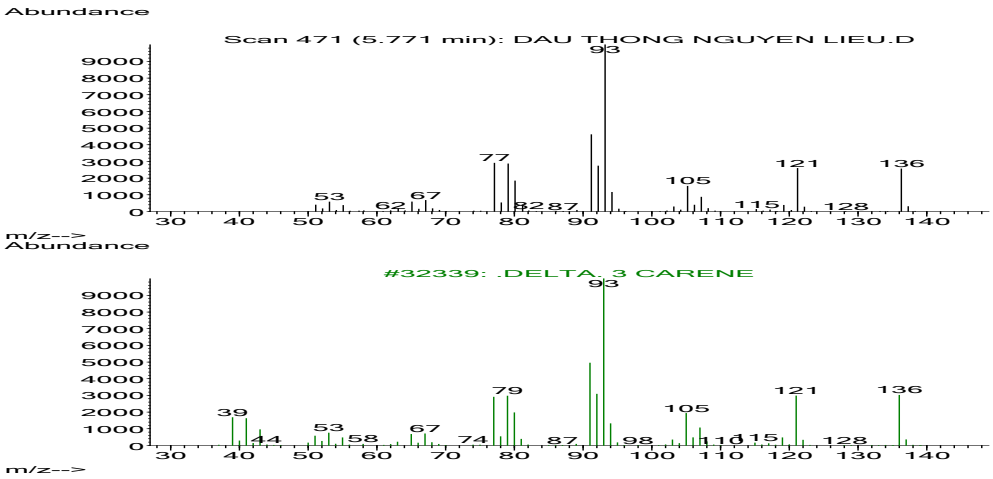

Abundance
#32213: 2-.BETA.-PINENE $$ Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dime...
m/z-->


Abundance
Scan 432 (5.548 min): DAU THONG NGUYEN LIEU.D
m/z-->


Abundance
#31858: .beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7-methyl-3-methyl...
m/z-->


Abundance
Scan 471 (5.771 min): DAU THONG NGUYEN LIEU.D
m/z-->


Abundance
#32339: .DELTA. 3 CARENE
m/z-->



Area Percent Report

Data Path : C:\MSDChem\1\DATA\2008\150508\
Data File : DAU THONG NGUYEN LIEU.D
Acq On : 16 May 2008 3:42
Operator : LE THAI SON
Sample : DAU THONG NGUYEN LIEU
Misc : ok, test (Sig #1); (Sig #2)
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
Smoothing : OFF Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 5 % of largest Peak
Start Thrs: 0.2 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else tangent >
Peak separation: 5

Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\NHIETPHAN CAO SU-ETEHOALIMOLEN.M
Title :
Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	4.891	311	317	321	BV	41274	543096	0.61%	0.447%
2	5.068	332	348	362	PV 2	2392312	88884857	100.00%	73.185%
3	5.183	362	368	374	VV	218696	2332812	2.62%	1.921%
4	5.457	411	416	428	VV	310233	3274312	3.68%	2.696%
5	5.548	428	432	449	PV	67111	896950	1.01%	0.739%
6	5.777	465	472	478	PV	1253574	17622149	19.83%	14.509%
7	5.823	478	480	491	VV	56235	1109883	1.25%	0.914%
8	5.937	496	500	531	VB	153852	2756126	3.10%	2.269%
9	6.200	542	546	561	BB	39764	544882	0.61%	0.449%

10 6.469 584 593 624 BB 175394 3099641 3.49% 2.552%

11 8.943 1023 1026 1034 BV 35122 388384 0.44% 0.320%

Sum of corrected areas: 121453092

1 4.89 0.45 C:\DATABASE\wiley7n.l
Tricyclene $$ Tricyclo[2.2.1.0(2,6 32273 000508-32-7 96
)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0
(2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0.
(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$
Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7
-trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric
yclo[2.2.1.0(sup2
Tricyclene $$ Tricyclo[2.2.1.0(2,6 32280 000508-32-7 94
)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0
(2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0.
(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$
Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7
-trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric
yclo[2.2.1.0(sup2
Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7 32272 000508-32-7 94
-trimethyl- $$ Tricyclene $$ 1,7,7
-Trimethyltricyclo[2.2.1.0(sup2,6)
]heptane $$ 1,7,7-Trimethyltricycl
o[2.2.1.0,2,6]heptane $$ 1,7,7-Tri
methyltricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptan

2 5.07 73.18 C:\DATABASE\wiley7n.l
.ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 32180 000080-56-8 97
1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (
CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp
ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc
lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+)
-Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI
NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO-
para-CYMENE (OLD
(1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1] 32436 007785-70-8 97
hept-2-ene $$ 1R-.alpha.-Pinene $$
Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-t
rimethyl-, (1R)-
.ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 32184 000080-56-8 97
1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (
CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp
ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc
lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+)
-Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI
NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO-
para-CYMENE (OLD

3 5.18 1.92 C:\DATABASE\wiley7n.l
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32120 000079-92-5 97

2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32125 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32126 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN

4 5.46 2.70 C:\DATABASE\wiley7n.l
2-.BETA.-PINENE $$ Bicyclo[3.1.1]h 32213 000127-91-3 97
eptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-
(CAS) $$ .beta.-Pinene $$ Nopinen
$$ Nopinene $$ Pseudopinen $$ Pseu
dopinene $$ 2(10)-Pinene $$ Terebe
nthene $$ BETA-PINENE $$ 6,6-Dimet
hyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]hept
ane $$ Pinene $$
2-.BETA.-PINENE $$ Bicyclo[3.1.1]h 32216 000127-91-3 94
eptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-
(CAS) $$ .beta.-Pinene $$ Nopinen
$$ Nopinene $$ Pseudopinen $$ Pseu
dopinene $$ 2(10)-Pinene $$ Terebe
nthene $$ BETA-PINENE $$ 6,6-Dimet
hyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]hept
ane $$ Pinene $$
Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethy 32198 018172-67-3 94
l-2-methylene-, (1S)-

5 5.55 0.74 C:\DATABASE\wiley7n.l
.beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7 31858 000123-35-3 92
-methyl-3-methylene- (CAS) $$ 2-Me
thyl-6-methylene-2,7-octadiene $$
2-ETHENYL-6-METHYL-1,5-HEPTADIENE
$$ Myrcene $$ 7-Methyl-3-methylene
-1,6-octadiene $$ 7-Methyl-3-methy
leneoctadiene-(1,6) $$ 3-Methylene
-7-methyl-1,6-oct
.beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7 31854 000123-35-3 91

-methyl-3-methylene- (CAS) $$ 2-Me
thyl-6-methylene-2,7-octadiene $$
2-ETHENYL-6-METHYL-1,5-HEPTADIENE
$$ Myrcene $$ 7-Methyl-3-methylene
-1,6-octadiene $$ 7-Methyl-3-methy
leneoctadiene-(1,6) $$ 3-Methylene
-7-methyl-1,6-oct
.beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7 31857 000123-35-3 91
-methyl-3-methylene- (CAS) $$ 2-Me
thyl-6-methylene-2,7-octadiene $$
2-ETHENYL-6-METHYL-1,5-HEPTADIENE
$$ Myrcene $$ 7-Methyl-3-methylene
-1,6-octadiene $$ 7-Methyl-3-methy
leneoctadiene-(1,6) $$ 3-Methylene
-7-methyl-1,6-oct

6 5.78 14.51 C:\DATABASE\wiley7n.l
.DELTA. 3 CARENE 32339 013466-78-9 98
.DELTA.3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]h 32237 013466-78-9 96
ept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ (+)-3-CARENE $$ .DELTA.-3-CAREN
E $$ 3-Carene $$ .delta.(Sup3)-Car
ene $$ CAR-3-ENE $$ D-3-carene $$
3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-
3-ene $$ .delta. 3-carene $$ 3,7,7
-Trimethylbicyclo
.DELTA.3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]h 32244 013466-78-9 96
ept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ (+)-3-CARENE $$ .DELTA.-3-CAREN
E $$ 3-Carene $$ .delta.(Sup3)-Car
ene $$ CAR-3-ENE $$ D-3-carene $$
3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-
3-ene $$ .delta. 3-carene $$ 3,7,7
-Trimethylbicyclo

7 5.82 0.91 C:\DATABASE\wiley7n.l
(+)-4-Carene 32434 029050-33-7 95
(+)-2-CARENE 32361 000000-00-0 95
(1S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1] 32415 007785-26-4 95
hept-2-ene $$ 1S-.alpha.-Pinene $$
 (-)-.alpha.-Pinene $$ L-.alpha.-P
inene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,
 2,6,6-trimethyl-, (1S)-

8 5.94 2.27 C:\DATABASE\wiley7n.l
l-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methy 32008 005989-54-8 98
l-4-(1-methylethenyl)-, (S)- (CAS)
 $$ $ (-)-Limonene $$ p-Mentha-1,8
-diene, (S)-(-)- $$ (-)-Limonene $
$ Limonene $$ (-)-(S)-Limonene $$
(S)-Limonene $$ .beta.-Limonene $$
 (S)-(-)-Limonene
dl-Limonene $$ Cyclohexene, 1-meth 31993 000138-86-3 97
yl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) $$ 1

-P-MENTHA-1,8-DIENE $$ Limonene $C
inen $$ Nesol $$ Cinene $$ Limonen
$$ Eulimen $$ Dipenten $$ Cajeput
en $$ Kautschin $$ Cajeputene $$.
alpha.-Limonene $$ p-Mentha-1,8-di
ene $$ 4-Isoprope
dl-Limonene $$ Cyclohexene, 1-meth 31986 000138-86-3 97
yl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) $$ 1
-P-MENTHA-1,8-DIENE $$ Limonene $C
inen $$ Nesol $$ Cinene $$ Limonen
$$ Eulimen $$ Dipenten $$ Cajeput
en $$ Kautschin $$ Cajeputene $$.
alpha.-Limonene $$ p-Mentha-1,8-di
ene $$ 4-Isoprope

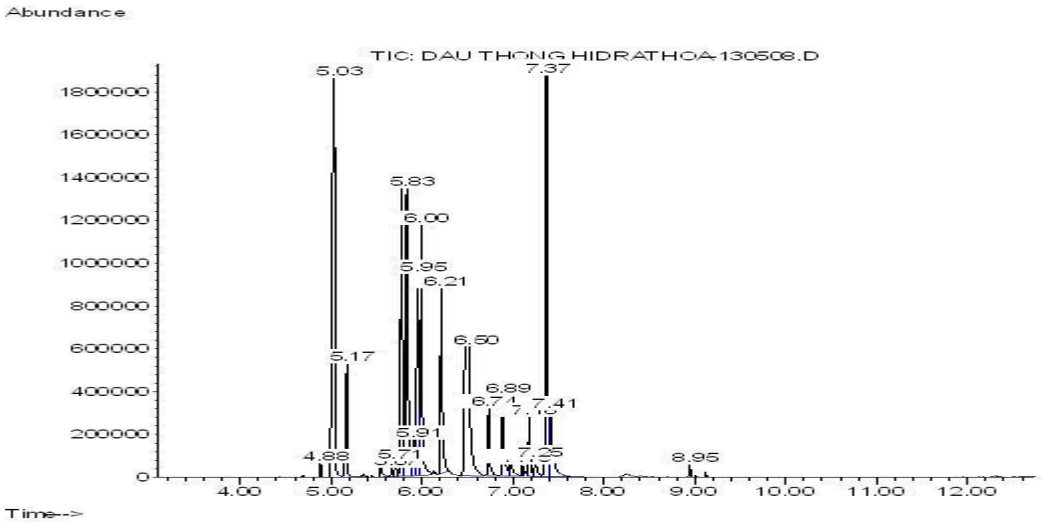
9 6.20 0.45 C:\DATABASE\wiley7n.l
.gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexa 31963 000099-85-4 96
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1-ISOPROPYL-4-METHYL-1,4
-CYCLOHEXADIENE $$ Moslene $$ Crit
hmene $$ p-Mentha-1,4-diene $$ .ga
mma.-Terpinen $$ 4-Isopropyl-1-met
hyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl
-4-isopropyl-1,4-
Tricyclene $$ Tricyclo[2.2.1.0(2,6 32273 000508-32-7 96
)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0
(2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0.
(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$
Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7
-trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric
yclo[2.2.1.0(sup2
.gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexa 31949 000099-85-4 96
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1-ISOPROPYL-4-METHYL-1,4
-CYCLOHEXADIENE $$ Moslene $$ Crit
hmene $$ p-Mentha-1,4-diene $$ .ga
mma.-Terpinen $$ 4-Isopropyl-1-met
hyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl
-4-isopropyl-1,4-

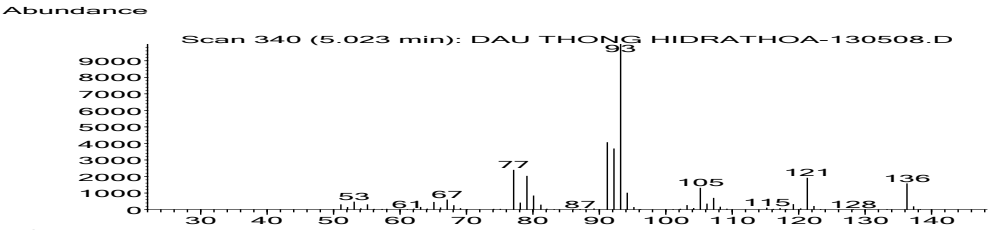
10 6.47 2.55 C:\DATABASE\wiley7n.l
.ALPHA.-TERPINOLENE $$ Cyclohexene 32041 000586-62-9 98
, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
(CAS) $$ 1,4(8)-P-MENTHADIENE $$
1-METHYLENE-4-ISOPROPYLENECYCLOHEX
ANE $$ Terpinolene $$ .ALPHA.-TERP
INOLEN $$ Terpinolen $$ p-Mentha-1
,4(8)-diene $$ PARA-MENTHA-1,4(8)-
DIENE $$ UN 2541
.ALPHA.-TERPINOLENE $$ Cyclohexene 32033 000586-62-9 98
, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
(CAS) $$ 1,4(8)-P-MENTHADIENE $$
1-METHYLENE-4-ISOPROPYLENECYCLOHEX

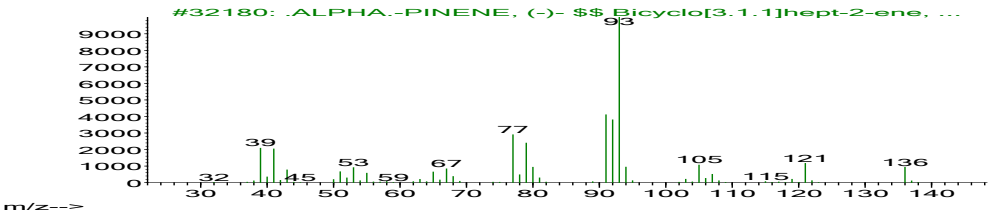
ANE $$ Terpinolene $$ .ALPHA.-TERP
INOLEN $$ Terpinolen $$ p-Mentha-1
,4(8)-diene $$ PARA-MENTHA-1,4(8)-
DIENE $$ UN 2541
.ALPHA.-TERPINOLENE $$ Cyclohexene 32030 000586-62-9 98
, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
(CAS) $$ 1,4(8)-P-MENTHADIENE $$
1-METHYLENE-4-ISOPROPYLENECYCLOHEX
ANE $$ Terpinolene $$ .ALPHA.-TERP
INOLEN $$ Terpinolen $$ p-Mentha-1
,4(8)-diene $$ PARA-MENTHA-1,4(8)-
DIENE $$ UN 2541

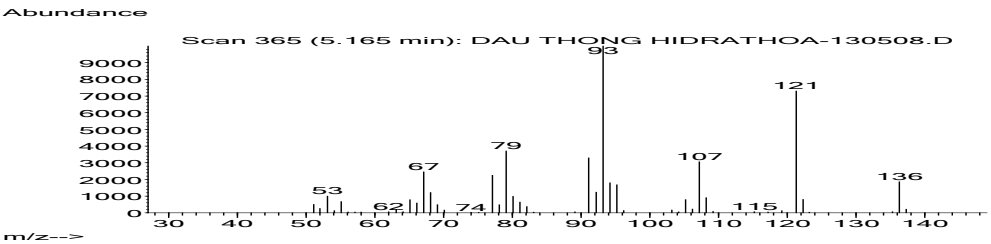
11 8.94 0.32 C:\DATABASE\wiley7n.l
Isolongifolene $$ 2H-2,4a-Methanon 121524 001135-66-6 99
aphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-
1,1,5,5-tetramethyl-, (2S)- (CAS)
$$ 2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3
,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetrame
thyl- $$ 2H-2,4a-Methanonaphthalen
e, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-t
etramethyl-, (2S-
1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8, 121400 000475-20-7 99
8-trimethyl-9-methylene-, [1S-(1.a
lpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.)]
Junipene $$ 1,4-Methanoazulene, de 121404 000475-20-7 99
cahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylen
e-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha
.,8a.beta.)]- (CAS) $$ (+)-Longifo
lene $$ Junipen $$ Longifolen $$ K
uromatsuen $$ Longifolene $$ Kurom
atsuene $$ d-Longifolene $$ 1,4-Me
thanoazulene, dec

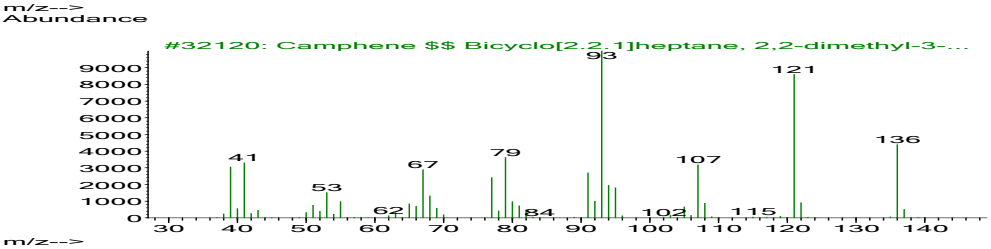
Phụ lục 2: Kết quả phân tích Sắc ký-Khối phổ đối với dầu thông hydrat hóa.

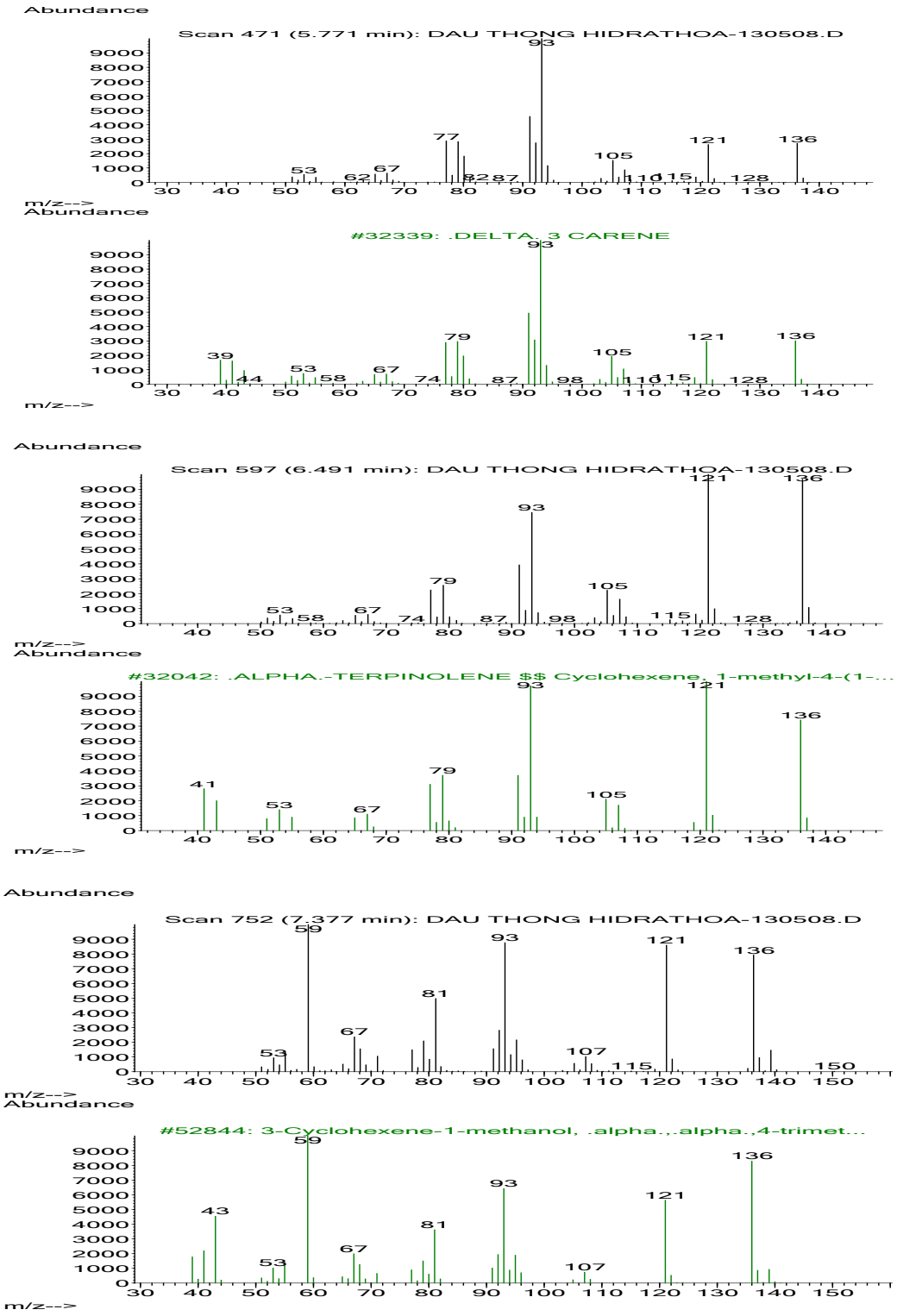












Data Path : C:\MSDChem\1\DATA\2008\150508\

Data File : DAU THONG HIDRATHOA-130508.D

Acq On : 16 May 2008 4:36

Operator : LE THAI SON

Sample : DAU THONG HIDRATHOA-130508

Misc : ok, test (Sig #1); (Sig #2)

ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
Smoothing : OFF Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 5 % of largest Peak
Start Thrs: 0.2 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	4.885	310	316	322	BB	63210	668564	1.45%	0.296%
2	5.034	331	342	358	BV	1906317	39029100	84.79%	17.276%
3	5.171	358	366	383	VB	497714	6316036	13.72%	2.796%
4	5.548	428	432	448	BV	64526	1045524	2.27%	0.463%
5	5.668	448	453	456	VV	40263	465459	1.01%	0.206%
6	5.708	456	460	465	VV	66980	947084	2.06%	0.419%
7	5.777	465	472	476	VV	1325692	18828840	40.91%	8.334%
8	5.834	476	482	492	VV 3	1341023	26343646	57.23%	11.661%
9	5.914	492	496	498	VV	164313	2425329	5.27%	1.074%
10	5.954	498	503	507	VV	918397	15926853	34.60%	7.050%
11	5.994	507	510	531	VV	1095608	15803338	34.33%	6.995%
12	6.211	540	548	562	PV	823313	12759573	27.72%	5.648%
13	6.497	580	598	629	BV	1908146	46029637	100.00%	5.516%
14	6.737	635	640	661	VV	300066	4204544	9.13%	1.861%
15	6.892	661	667	678	VV	366575	6470292	14.06%	2.864%
16	6.977	678	682	700	VV 2	58398	1620160	3.52%	0.717%
17	7.103	700	704	708	VV	52314	626631	1.36%	0.277%
18	7.177	713	717	725	VV	264731	3573747	7.76%	1.582%
19	7.246	725	729	741	VV	75758	1597319	3.47%	0.707%
20	7.372	741	751	756	VV	605764	12460865	27.07%	20.374%
21	7.406	756	757	809	VB	303927	8137018	17.68%	3.602%
22	8.949	1017	1027	1034	BV	54482	641584	1.39%	0.284%

Data Path : C:\MSDChem\1\DATA\2008\150508\
Data File : DAU THONG HIDRATHOA-130508.D

Acq On : 16 May 2008 4:36
Operator : LE THAI SON
Sample : DAU THONG HIDRATHOA-130508
Misc : ok, test (Sig #1); (Sig #2)
ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\wiley7n.l Minimum Quality: 0

1 4.89 0.30 C:\DATABASE\wiley7n.l
Tricyclene $$ Tricyclo[2.2.1.0(2,6 32276 000508-32-7 95
)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0
(2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0.
(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$
Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7
-trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric
yclo[2.2.1.0(sup2
Tricyclene $$ Tricyclo[2.2.1.0(2,6 32273 000508-32-7 95
)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0
(2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0.
(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$
Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7
-trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric
yclo[2.2.1.0(sup2
.ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 32192 000080-56-8 94
1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (
CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp
ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc
lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+)
-Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI
NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO-
para-CYMENE (OLD

2 5.03 17.28 C:\DATABASE\wiley7n.l
.ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 32180 000080-56-8 97
1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (
CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp
ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc
lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+)
-Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI
NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO-

para-CYMENE (OLD
.ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 32184 000080-56-8 96
1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (
CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp
ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc
lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+)
-Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI
NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO-
para-CYMENE (OLD
(1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1] 32436 007785-70-8 95
hept-2-ene $$ 1R-.alpha.-Pinene $$
Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-t
rimethyl-, (1R)-

3 5.17 2.80 C:\DATABASE\wiley7n.l
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32126 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32123 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32120 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN

4 5.55 0.46 C:\DATABASE\wiley7n.l
.beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7 31858 000123-35-3 94

-methyl-3-methylene- (CAS) $$ 2-Me
thyl-6-methylene-2,7-octadiene $$
2-ETHENYL-6-METHYL-1,5-HEPTADIENE
$$ Myrcene $$ 7-Methyl-3-methylene
-1,6-octadiene $$ 7-Methyl-3-methy
leneoctadiene-(1,6) $$ 3-Methylene
-7-methyl-1,6-oct
.beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7 31866 000123-35-3 91
-methyl-3-methylene- (CAS) $$ 2-Me
thyl-6-methylene-2,7-octadiene $$
2-ETHENYL-6-METHYL-1,5-HEPTADIENE
$$ Myrcene $$ 7-Methyl-3-methylene
-1,6-octadiene $$ 7-Methyl-3-methy
leneoctadiene-(1,6) $$ 3-Methylene
-7-methyl-1,6-oct
.beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7 31854 000123-35-3 91
-methyl-3-methylene- (CAS) $$ 2-Me
thyl-6-methylene-2,7-octadiene $$
2-ETHENYL-6-METHYL-1,5-HEPTADIENE
$$ Myrcene $$ 7-Methyl-3-methylene
-1,6-octadiene $$ 7-Methyl-3-methy
leneoctadiene-(1,6) $$ 3-Methylene
-7-methyl-1,6-oct

5 5.67 0.21 C:\DATABASE\wiley7n.l
(+)-2-CARENE 32361 000000-00-0 98
(+)-4-Carene 32434 029050-33-7 98
Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-tr 32230 000554-61-0 97
imethyl-

6 5.71 0.42 C:\DATABASE\wiley7n.l
1-PHELLANDRENE 32360 000000-00-0 95
l-Phellandrene $$ 1,3-Cyclohexadie 31925 000099-83-2 95
ne, 2-methyl-5-(1-methylethyl)- (C
AS) $$ p-Mentha-1,5-diene $$ .alph
a.-Fellandrene $$ .alpha.-Phelland
rene $$ p-Menthadiene ((-)-) $$ 5-
Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadi
ene $$ ALPHA-PHELLANDRENE $$ 2-Met
hyl-5-isopropyl-1
l-Phellandrene $$ 1,3-Cyclohexadie 31919 000099-83-2 91
ne, 2-methyl-5-(1-methylethyl)- (C

AS) $$ p-Mentha-1,5-diene $$ .alph
a.-Fellandrene $$ .alpha.-Phelland
rene $$ p-Menthadiene ((-)-) $$ 5-
Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadi
ene $$ ALPHA-PHELLANDRENE $$ 2-Met
hyl-5-isopropyl-1

7 5.78 8.33 C:\DATABASE\wiley7n.l
.DELTA. 3 CARENE 32339 013466-78-9 98
.DELTA.3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]h 32249 013466-78-9 97
ept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ (+)-3-CARENE $$ .DELTA.-3-CAREN
E $$ 3-Carene $$ .delta.(Sup3)-Car
ene $$ CAR-3-ENE $$ D-3-carene $$
3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-
3-ene $$ .delta. 3-carene $$ 3,7,7
-Trimethylbicyclo
.DELTA.3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]h 32232 013466-78-9 96
ept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ (+)-3-CARENE $$ .DELTA.-3-CAREN
E $$ 3-Carene $$ .delta.(Sup3)-Car
ene $$ CAR-3-ENE $$ D-3-carene $$
3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-
3-ene $$ .delta. 3-carene $$ 3,7,7
-Trimethylbicyclo

8 5.83 11.66 C:\DATABASE\wiley7n.l
.alpha.-Terpinene $$ 1,3-Cyclohexa 31897 000099-86-5 95
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1,3-P-MENTHADIENE $$ 1-M
ethyl-4-isopropyl-1,3-cyclohexadie
ne $$ Terpilene $$ .alpha.-Terpine
n $$ p-Mentha-1,3-diene $$ ALPHA-T
ERPINENE $$ .alpha.-terpipene $$ 1
-Isopropyl-4-meth
.alpha.-Terpinene $$ 1,3-Cyclohexa 31909 000099-86-5 90
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1,3-P-MENTHADIENE $$ 1-M
ethyl-4-isopropyl-1,3-cyclohexadie
ne $$ Terpilene $$ .alpha.-Terpine
n $$ p-Mentha-1,3-diene $$ ALPHA-T
ERPINENE $$ .alpha.-terpipene $$ 1

-Isopropyl-4-meth
.alpha.-Terpinene $$ 1,3-Cyclohexa 31901 000099-86-5 90
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1,3-P-MENTHADIENE $$ 1-M
ethyl-4-isopropyl-1,3-cyclohexadie
ne $$ Terpilene $$ .alpha.-Terpine
n $$ p-Mentha-1,3-diene $$ ALPHA-T
ERPINENE $$ .alpha.-terpipene $$ 1
-Isopropyl-4-meth

9 5.91 1.07 C:\DATABASE\wiley7n.l
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl 29872 000527-84-4 94
)- (CAS) $$ 1-Methyl-2-isopropylbe
nzene $$ o-Cymene $$ o-Cymol $$ o-
Isopropyltoluene $$ 2-Isopropyltol
uene $$ 1-Isopropyl-2-methylbenzen
e $$ 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-be
nzene $$ Cymene, ortho $$ UN 2046
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl 29888 000099-87-6 94
)-
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl 29890 000099-87-6 93
)- (CAS) $$ p-Cymene $$ 1-Methyl-4
-isopropylbenzene $$ p-Cymol $$ p-
Cimene $$ Camphogen $$ Dolcymene $
$ 2-p-Tolylpropane $$ p-Isopropylt
oluene $$ p-Methylisopropylbenzene
$$ 1-Isopropyl-4-methylbenzene $$
4-Isopropyl-1-me

10 5.95 7.05 C:\DATABASE\wiley7n.l
dl-Limonene $$ Cyclohexene, 1-meth 31986 000138-86-3 98
yl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) $$ 1
-P-MENTHA-1,8-DIENE $$ Limonene $C
inen $$ Nesol $$ Cinene $$ Limonen
$$ Eulimen $$ Dipenten $$ Cajeput
en $$ Kautschin $$ Cajeputene $$.
alpha.-Limonene $$ p-Mentha-1,8-di
ene $$ 4-Isoprope
dl-Limonene $$ Cyclohexene, 1-meth 31993 000138-86-3 98
yl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) $$ 1
-P-MENTHA-1,8-DIENE $$ Limonene $C
inen $$ Nesol $$ Cinene $$ Limonen

$$ Eulimen $$ Dipenten $$ Cajeput
en $$ Kautschin $$ Cajeputene $$.
alpha.-Limonene $$ p-Mentha-1,8-di
ene $$ 4-Isoprope
l-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methy 32008 005989-54-8 98
l-4-(1-methylethenyl)-, (S)- (CAS)
$$ $ (-)-Limonene $$ p-Mentha-1,8
-diene, (S)-(-)- $$ (-)-Limonene $
$ Limonene $$ (-)-(S)-Limonene $$
(S)-Limonene $$ .beta.-Limonene $$
(S)-(-)-Limonene

11 5.99 7.00 C:\DATABASE\wiley7n.l
1,8-Cineole $$ 2-Oxabicyclo[2.2.2] 53139 000470-82-6 98
octane, 1,3,3-trimethyl- (CAS) $$
Terpan $$ Zineol $$ Eucapur $$ p-C
ineole $$ Cajeputol $$ Eucalyptol
$$ Cucalyptol $$ Zedoary oil $$ 1,
8-Epoxy-p-menthane $$ 2-Oxa-1,3,3-
trimethylbicyclo[2.2.2]octane $$ 1
,3,3-Trimethyl-2-
1,8-Cineole $$ 2-Oxabicyclo[2.2.2] 53138 000470-82-6 96
octane, 1,3,3-trimethyl- (CAS) $$
Terpan $$ Zineol $$ Eucapur $$ p-C
ineole $$ Cajeputol $$ Eucalyptol
$$ Cucalyptol $$ Zedoary oil $$ 1,
8-Epoxy-p-menthane $$ 2-Oxa-1,3,3-
trimethylbicyclo[2.2.2]octane $$ 1
,3,3-Trimethyl-2-
1,8-Cineole $$ 2-Oxabicyclo[2.2.2] 53131 000470-82-6 95
octane, 1,3,3-trimethyl- (CAS) $$
Terpan $$ Zineol $$ Eucapur $$ p-C
ineole $$ Cajeputol $$ Eucalyptol
$$ Cucalyptol $$ Zedoary oil $$ 1,
8-Epoxy-p-menthane $$ 2-Oxa-1,3,3-
trimethylbicyclo[2.2.2]octane $$ 1
,3,3-Trimethyl-2-

12 6.21 5.65 C:\DATABASE\wiley7n.l
.gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexa 31970 000099-85-4 97
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1-ISOPROPYL-4-METHYL-1,4

-CYCLOHEXADIENE $$ Moslene $$ Crit
hmene $$ p-Mentha-1,4-diene $$ .ga
mma.-Terpinen $$ 4-Isopropyl-1-met
hyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl
-4-isopropyl-1,4-
.gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexa 31955 000099-85-4 96
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1-ISOPROPYL-4-METHYL-1,4
-CYCLOHEXADIENE $$ Moslene $$ Crit
hmene $$ p-Mentha-1,4-diene $$ .ga
mma.-Terpinen $$ 4-Isopropyl-1-met
hyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl
-4-isopropyl-1,4-
.gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexa 31951 000099-85-4 95
diene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
(CAS) $$ 1-ISOPROPYL-4-METHYL-1,4
-CYCLOHEXADIENE $$ Moslene $$ Crit
hmene $$ p-Mentha-1,4-diene $$ .ga
mma.-Terpinen $$ 4-Isopropyl-1-met
hyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl
-4-isopropyl-1,4-

13 6.50 5.52 C:\DATABASE\wiley7n.l
.ALPHA.-TERPINOLENE $$ Cyclohexene 32042 000586-62-9 97
, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
(CAS) $$ 1,4(8)-P-MENTHADIENE $$
1-METHYLENE-4-ISOPROPYLENECYCLOHEX
ANE $$ Terpinolene $$ .ALPHA.-TERP
INOLEN $$ Terpinolen $$ p-Mentha-1
,4(8)-diene $$ PARA-MENTHA-1,4(8)-
DIENE $$ UN 2541
.ALPHA.-TERPINOLENE $$ Cyclohexene 32031 000586-62-9 97
, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
(CAS) $$ 1,4(8)-P-MENTHADIENE $$
1-METHYLENE-4-ISOPROPYLENECYCLOHEX
ANE $$ Terpinolene $$ .ALPHA.-TERP
INOLEN $$ Terpinolen $$ p-Mentha-1
,4(8)-diene $$ PARA-MENTHA-1,4(8)-
DIENE $$ UN 2541
.ALPHA.-TERPINOLENE $$ Cyclohexene 32033 000586-62-9 97
, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
(CAS) $$ 1,4(8)-P-MENTHADIENE $$

1-METHYLENE-4-ISOPROPYLENECYCLOHEX
ANE $$ Terpinolene $$ .ALPHA.-TERP
INOLEN $$ Terpinolen $$ p-Mentha-1
,4(8)-diene $$ PARA-MENTHA-1,4(8)-
DIENE $$ UN 2541
,.alpha.4-trimeth

14 6.74 1.86 C:\DATABASE\wiley7n.l
D-Fenchyl alcohol $$ Bicyclo[2.2.1 53076 001632-73-1 97
]heptan-2-ol, 1,3,3-trimethyl- (CA
S) $$ Fenchyl alcohol $$ Fenchol $
$ 2-Fenchanol one $$ 1,3,3-Trimeth
yl-2-norbornanol $$ 2-Norbornanol,
1,3,3-trimethyl- $$ 2-Fenchanol $
$ .ALPHA. FENCHYL ALCOHOL $$ D-FEN
CHYLALCOHOL $$ (+
Fenchol, exo- 53496 022627-95-8 94
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,3,3-t 53071 001632-73-1 94
rimethyl- $$ 2-Norbornanol, 1,3,3-
trimethyl- $$ D-Fenchyl alcohol $$
Fenchol $$ Fenchyl alcohol $$ 1,3
,3-Trimethyl-2-norbornanol $$ 2-Fe
nchanol $$ (+)-Fenchol $$ 2-Fencha
nol one

15 6.89 2.86 C:\DATABASE\wiley7n.l
TERPINENE 1-OL 53280 000586-82-3 97
3-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-m 52832 000586-82-3 83
ethylethyl)-
1-TERPINEOL $$ TERPENENE-1-OL 53285 000586-82-3 83

16 6.98 0.72 C:\DATABASE\wiley7n.l
.BETA. TERPINEOL 53279 000138-87-4 72
cis-.beta.-Terpineol $$ Cyclohexan 52986 007299-40-3 64
ol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,
trans- (CAS) $$ p-Menth-8-en-1-ol
, stereoisomer $$ CIS-BETA-TERPINE
OL (CAS) $$ Z-.beta.-terpineol
Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle 31998 005989-27-5 60
thenyl)-, (R)- (CAS) $$ D-1,8(9)-P
-MENTHADIENE,(D-1-METHYL-4-ISOPROP

ENYLCYCLOHEXENE $$ d-Limonene $$ (
+)-Limonene $$ d-(+)-Limonene $$ L
imonene, (+)- $$ (+)-(R)-Limonene
$$ (R)-(+)-Limonene $$ (+)-(4R)-Li
monene $$ (+)-p-M

17 7.10 0.28 C:\DATABASE\wiley7n.l
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-t 53107 000124-76-5 91
rimethyl-, exo- (CAS) $$ Isoborneo
l $$ Isobornyl alcohol $$ exo-2-Hy
droxy-1,7,7-trimethylnorbornane $$
ISO-BORNEOL $$ BORNEOL ISO $$ exo
-1,7,7-Trimethylbicyclo(2.2.1)hept
an-2-ol $$ exo-2-Bornanol $$ exo-2
-Camphanol $$ DL-
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-t 53116 000124-76-5 90
rimethyl-, exo- (CAS) $$ Isoborneo
l $$ Isobornyl alcohol $$ exo-2-Hy
droxy-1,7,7-trimethylnorbornane $$
ISO-BORNEOL $$ BORNEOL ISO $$ exo
-1,7,7-Trimethylbicyclo(2.2.1)hept
an-2-ol $$ exo-2-Bornanol $$ exo-2
-Camphanol $$ DL-
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-t 53118 000124-76-5 90
rimethyl-, exo- (CAS) $$ Isoborneo
l $$ Isobornyl alcohol $$ exo-2-Hy
droxy-1,7,7-trimethylnorbornane $$
ISO-BORNEOL $$ BORNEOL ISO $$ exo
-1,7,7-Trimethylbicyclo(2.2.1)hept
an-2-ol $$ exo-2-Bornanol $$ exo-2
-Camphanol $$ DL-

18 7.18 1.58 C:\DATABASE\wiley7n.l
BORNEOL L 53282 000464-45-9 93
Borneol 53097 000507-70-0 91
endo-Borneol $$ Bicyclo[2.2.1]hept 53106 000507-70-0 90
an-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, endo- (
CAS) $$ Borneol (CAS) $$ Camphol $
$ endo-2-Hydroxy-1,7,7-trimethylno
rbornane $$ Bicyclo[2.2.1]heptan-2
-ol, 1,7,7-trimethyl- $$ 2-Bornano
l, endo- $$ Baros camphor $$ Bhims

aim camphor $$ Bo

19 7.25 0.71 C:\DATABASE\wiley7n.l
3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-m 52818 000562-74-3 96
ethylethyl)-
3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-m 52811 000562-74-3 96
ethylethyl)- (CAS) $$ 4-Terpineol
$$ Terpinene-4-ol $$ 1-Terpinen-4-
ol $$ 4-Carvomenthenol $$ p-Menth-
1-en-4-ol $$ TERPINEOL-4 $$ Terpin
en-4-ol $$ 1-Methyl-4-isopropyl-1-
cyclohexen-4-ol $$ 4-Terpinenol $$
Terpene-4-ol $$
3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-m 52826 020126-76-5 96
ethylethyl)-, (R)-

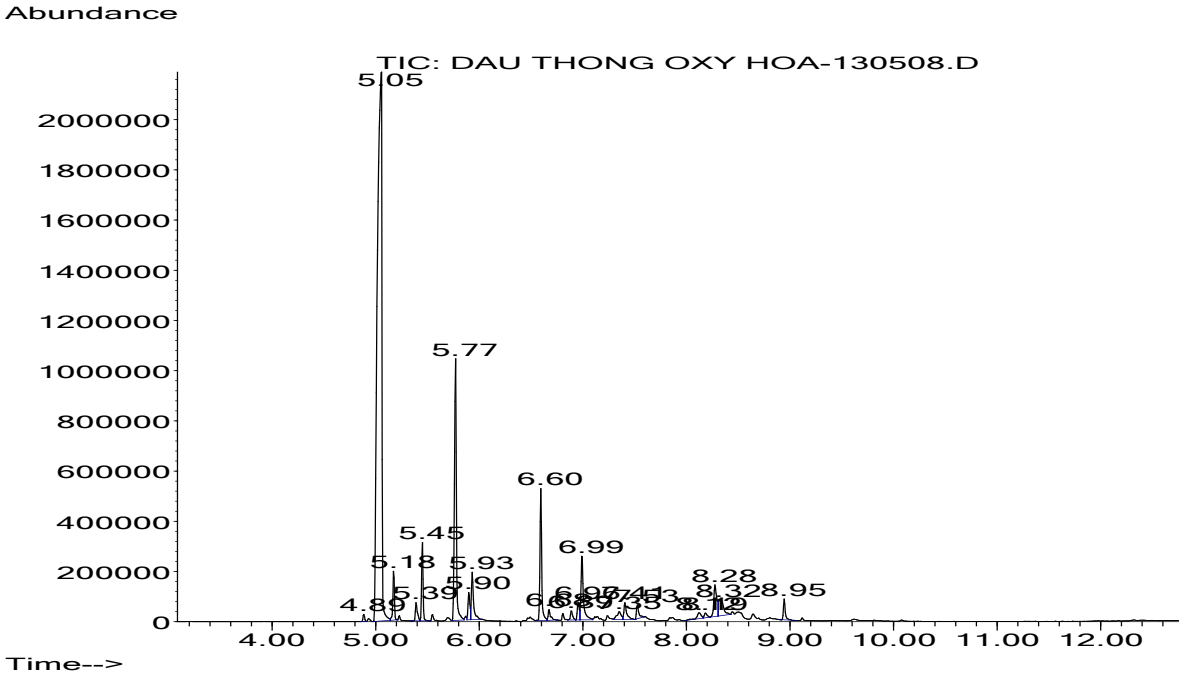
20 7.37 20.37 C:\DATABASE\wiley7n.l
3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha., 52860 010482-56-1 91
.alpha.,4-trimethyl-, (S)- (CAS) $
$ p-Menth-1-en-8-ol, (S)-(-)- $$ A
LPHA-TERPINEOL $$ (-)-.alpha.-Terp
ineol $$ (-)-.alpha.-Terpineol (p-
menth-1-en-8-ol) $$ (+)-.alpha.-Te
rpineol (p-menth-1-en-8-ol) $$ (+)
-ALPHA-TERPINEOL
(+)-.alpha.-Terpineol (p-menth-1-e 52851 000000-00-0 91
n-8-ol)
3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha., 52842 000098-55-5 91
.alpha.,4-trimethyl- (CAS) $$ CYCL
OHEXENE, 1-METHYL-4-(2-PROPANOL-2-
YL)- $$ 4-(1-HYDROXY-1-METHYLETHYL
)-1-METHYLCYCLOHEXENE $$ .alpha.-T
erpineol $$ l-.alpha.-Terpineol $$
3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.
,.alpha.4-trimeth

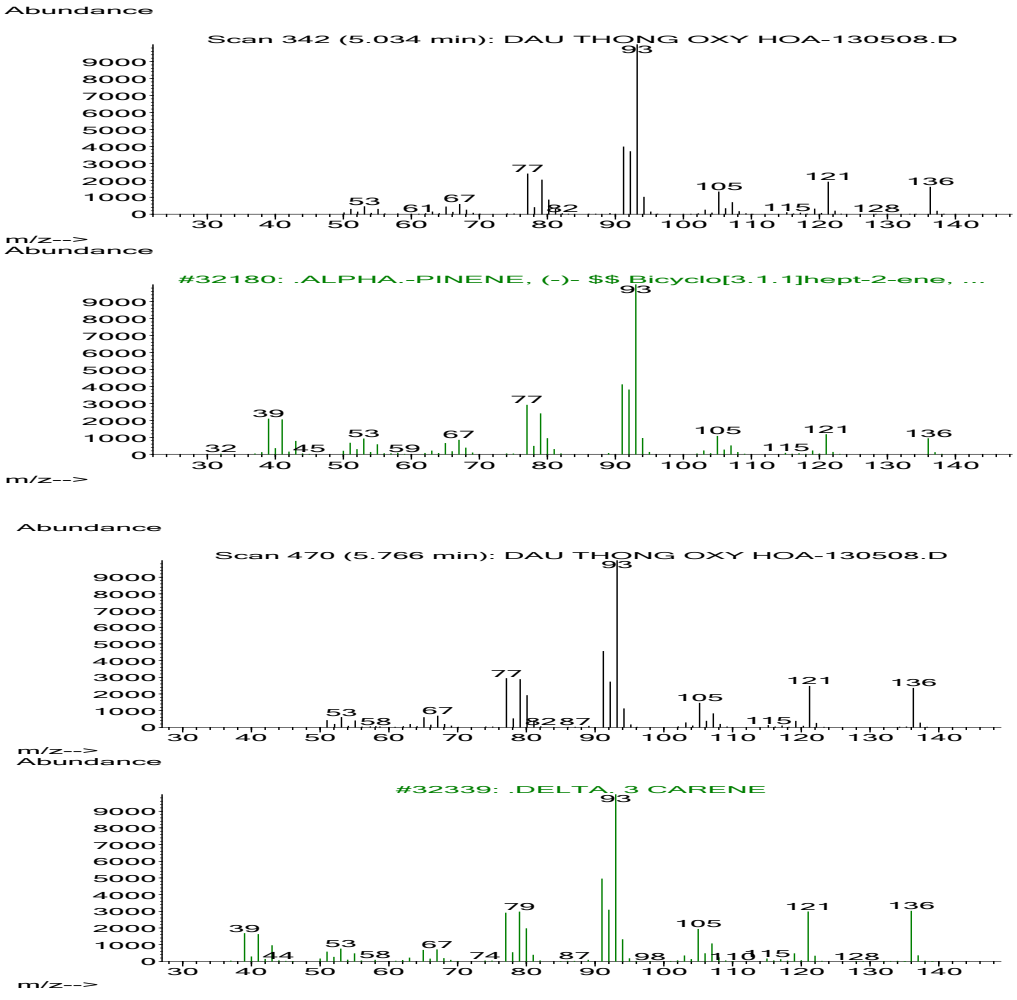
21 7.41 3.60 C:\DATABASE\wiley7n.l
3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha., 52854 010482-56-1 93
.alpha.,4-trimethyl-, (S)- (CAS) $
$ p-Menth-1-en-8-ol, (S)-(-)- $$ A
LPHA-TERPINEOL $$ (-)-.alpha.-Terp

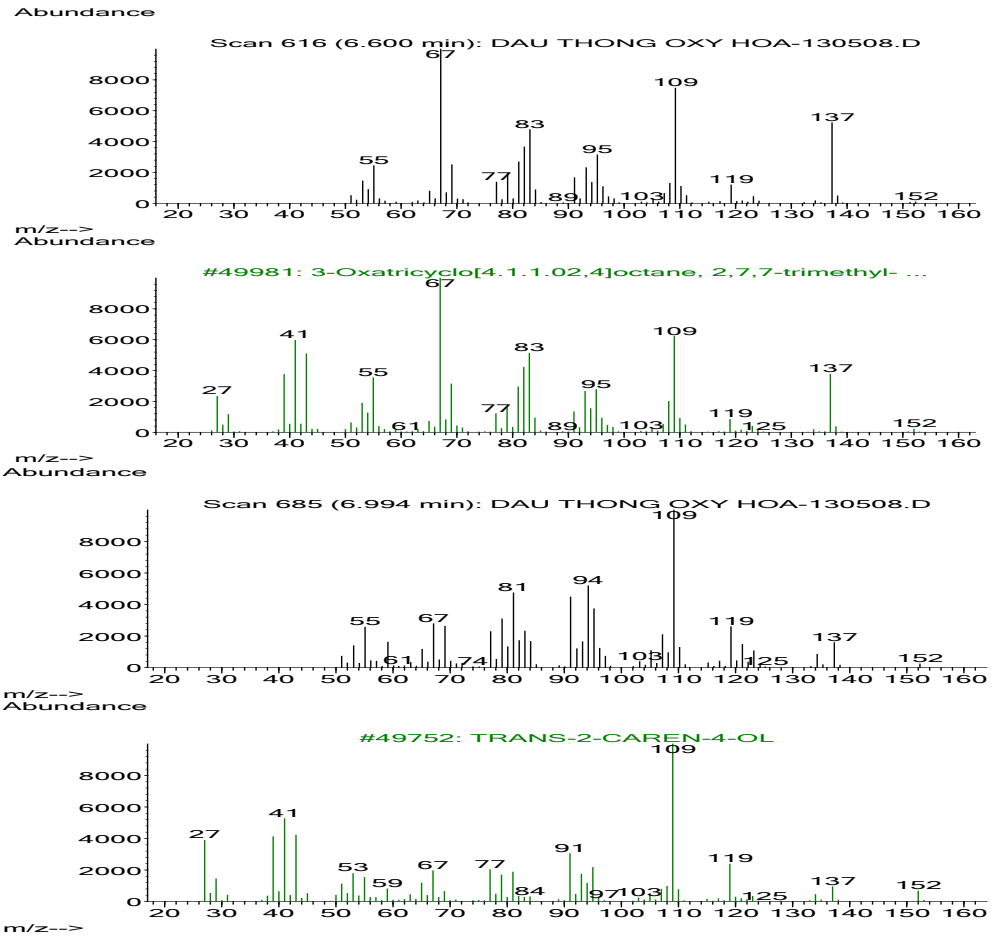
ineol $$ (-)-.alpha.-Terpineol (p-
menth-1-en-8-ol) $$ (+)-.alpha.-Te
rpineol (p-menth-1-en-8-ol) $$ (+)
-ALPHA-TERPINEOL
.ALPHA.-TERPINENYL ACETATE 109648 000080-26-2 87
.ALPHA.-TERPINENYL ACETATE 109660 000080-26-2 83

22 8.95 0.28 C:\DATABASE\wiley7n.l
Isolongifolene $$ 2H-2,4a-Methanon 121524 001135-66-6 99
aphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-
1,1,5,5-tetramethyl-, (2S)- (CAS)
$$ 2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3
,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetrame
thyl- $$ 2H-2,4a-Methanonaphthalen
e, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-t
etramethyl-, (2S-
1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8, 121398 000475-20-7 99
8-trimethyl-9-methylene-, [1S-(1.a
lpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.)]
Junipene $$ 1,4-Methanoazulene, de 121403 000475-20-7 99
cahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylen
e-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha
.,8a.beta.)]- (CAS) $$ (+)-Longifo
lene $$ Junipen $$ Longifolen $$ K
uromatsuen $$ Longifolene $$ Kurom
atsuene $$ d-Longifolene $$ 1,4-Me
thanoazulene, dec

Phụ lục 3: Kết quả phân tích Sắc ký-Khối phổ đối với dầu thông oxy hóa.







Area Percent Report

Data Path : C:\MSDChem\1\DATA\2008\150508\
Data File : DAU THONG OXY HOA-130508.D
Acq On : 16 May 2008 4:10
Operator : LE THAI SON
Sample : DAU THONG OXY HOA-130508
Misc : ok, test (Sig #1); (Sig #2)
ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
Smoothing : OFF Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 5 % of largest Peak
Start Thrs: 0.2 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else tangent >
Peak separation: 5

Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\NHIETPHAN CAO SU-ETEHOALIMOLEN.M
Title :

Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	4.885	311	316	321	BV	28522	329065	0.49%	0.292%
2	5.051	332	345	361	PV	1955668	59823496	100.00%	53.006%
3	5.177	361	367	373	VV	185777	1998519	2.99%	1.771%
4	5.394	395	405	411	BV 2	70716	970943	1.45%	0.860%
5	5.451	411	415	428	VV	230519	2403955	3.56%	2.130%
6	5.771	465	471	485	VV	1011185	13405370	20.08%	11.878%
7	5.903	490	494	496	VV	105272	1329722	1.99%	1.178%
8	5.937	496	500	515	VV	179082	2742539	4.11%	2.430%
9	6.594	606	615	626	VV	494623	6085309	9.12%	5.392%
10	6.674	626	629	642	VB 2	42105	710809	1.06%	0.630%
11	6.892	661	667	674	VV	36758	561430	0.84%	0.497%
12	6.954	674	678	681	VV 3	68817	907160	1.36%	0.804%
13	6.994	681	685	702	VV	379314	6196109	9.28%	5.490%
14	7.354	738	748	754	VV 3	31340	904197	1.35%	0.801%
15	7.406	754	757	774	VV	242330	4737936	7.08%	4.198%
16	7.526	774	778	789	PV	117672	1906234	2.86%	1.689%
17	8.126	858	883	889	BV 3	23635	675806	1.01%	0.599%
18	8.183	889	893	901	VV 3	18861	364585	0.55%	0.323%
19	8.280	901	910	914	VV	123115	2438876	3.65%	2.161%
20	8.320	914	917	935	VV 5	62098	2214979	3.32%	1.963%
21	8.949	1018	1027	1046	BB	77093	1040670	1.56%	0.922%

Sum of corrected areas: 112861744

Signal : DAU THONG OXY HOA-130508.D\FID1A.CH

peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total

No peaks were detected using the method integration parameters!

NHIETPHAN C...HOALIMOLEN.M Fri May 16 22:18:05 2008

Library Search Report

Data Path : C:\MSDChem\1\DATA\2008\150508\
Data File : DAU THONG OXY HOA-130508.D
Acq On : 16 May 2008 4:10
Operator : LE THAI SON
Sample : DAU THONG OXY HOA-130508
Misc : ok, test (Sig #1); (Sig #2)
ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\wiley7n.l Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	4.89	0.29	C:\DATABASE\wiley7n.l Tricyclene $$ Tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS) $$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0 (2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0. (2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$ Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7 -trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric yclo[2.2.1.0(sup2 Tricyclo[2.2.1.0(2,6	32273	000508-32-7	96
			)]heptane, 1,7,7-trimethyl- (CAS) $$ 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0 (2,6)]heptane $$ Tricyclo[2.2.1.0. (2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl $$ Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7 -trimethyl- $$ 1,7,7-Trimethyltric yclo[2.2.1.0(sup2 Tricyclo[2.2.1.02,6]heptane, 1,7,7 -trimethyl-	32280	000508-32-7	94
2	5.05	59.15	C:\DATABASE\wiley7n.l .ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+) -Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO- para-CYMENE (OLD .ALPHA.-PINENE, (-)- $$ Bicyclo[3. 1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- (CAS) $$ Pinene $$ 2-Pinene $$ .alp ha.-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyc lo[3.1.1]hept-2-ene $$ .alpha.-(+) -Pinene $$ ALPHA-PINENE $$ ALFA-PI NENE $$ .alpha.-pipene $$ DIHYDRO- para-CYMENE (OLD (1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1] hept-2-ene $$ 1R-.alpha.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-t rimethyl-, (1R)-	32184	000080-56-8	97
				32436	007785-70-8	97
3	5.18	1.77	C:\DATABASE\wiley7n.l Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $ $ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9	32123	000079-92-5	97

011 $$ CAMPHEN
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32120 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32126 000079-92-5 97
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN

4 5.39 0.86 C:\DATABASE\wiley7n.l
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl 29883 000535-77-3 93
)- (CAS) $$ m-Cymene $$ 1-Methyl-3
-isopropylbenzene $$ m-Cymol $$ .b
eta.-Cymene $$ m-Isopropyltoluene
$$ m-Methylisopropylbenzene $$ 1-I
sopropyl-3-methylbenzene $$ M CYME
NE $$ 1-Methyl-3-(1-methylethyl)-b
enzene $$ UN 2046
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl 29872 000527-84-4 93
)- (CAS) $$ 1-Methyl-2-isopropylbe
nzene $$ o-Cymene $$ o-Cymol $$ o-
Isopropyltoluene $$ 2-Isopropyltol
uene $$ 1-Isopropyl-2-methylbenzen
e $$ 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-be
nzene $$ Cymene, ortho $$ UN 2046
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl 29877 000535-77-3 93
)-

5 5.45 2.75 C:\DATABASE\wiley7n.l
2-.BETA.-PINENE $$ Bicyclo[3.1.1]h 32213 000127-91-3 97
eptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-
(CAS) $$ .beta.-Pinene $$ Nopinen
$$ Nopinene $$ Pseudopinen $$ Pseu
dopinene $$ 2(10)-Pinene $$ Terebe
nthene $$ BETA-PINENE $$ 6,6-Dimet
hyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]hept
ane $$ Pinene $$
2-.BETA.-PINENE $$ Bicyclo[3.1.1]h 32216 000127-91-3 94
eptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-
(CAS) $$ .beta.-Pinene $$ Nopinen
$$ Nopinene $$ Pseudopinen $$ Pseu
dopinene $$ 2(10)-Pinene $$ Terebe
nthene $$ BETA-PINENE $$ 6,6-Dimet
hyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]hept
ane $$ Pinene $$

Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethy 32198 018172-67-3 94
l-2-methylene-, (1S)-

6 5.77 11.88 C:\DATABASE\wiley7n.l
.DELTA. 3 CARENE 32339 013466-78-9 98
.DELTA.3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]h 32249 013466-78-9 97
ept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ (+)-3-CARENE $$ .DELTA.-3-CAREN
E $$ 3-Carene $$ .delta.(Sup3)-Car
ene $$ CAR-3-ENE $$ D-3-carene $$
3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-
3-ene $$ .delta. 3-carene $$ 3,7,7
-Trimethylbicyclo
.DELTA.3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]h 32237 013466-78-9 96
ept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- (CAS)
$$ (+)-3-CARENE $$ .DELTA.-3-CAREN
E $$ 3-Carene $$ .delta.(Sup3)-Car
ene $$ CAR-3-ENE $$ D-3-carene $$
3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-
3-ene $$ .delta. 3-carene $$ 3,7,7
-Trimethylbicyclo

7 5.90 1.18 C:\DATABASE\wiley7n.l
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl 29888 000099-87-6 97
)-
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl 29872 000527-84-4 97
)- (CAS) $$ 1-Methyl-2-isopropylbe
nzene $$ o-Cymene $$ o-Cymol $$ o-
Isopropyltoluene $$ 2-Isopropyltol
uene $$ 1-Isopropyl-2-methylbenzen
e $$ 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-be
nzene $$ Cymene, ortho $$ UN 2046
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl 29870 000527-84-4 95
)- $$ o-Cymene $$ o-Cymol $$ o-Iso
propyltoluene $$ 1-Isopropyl-2-met
hylbenzene $$ 1-Methyl-2-isopropyl
benzene $$ 2-Isopropyltoluene $$ 1
-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene
$$ Cymene, ortho $$ UN 2046

8 5.94 2.43 C:\DATABASE\wiley7n.l
l-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methy 32008 005989-54-8 98
l-4-(1-methylethenyl)-, (S)- (CAS)
$$ $ (-)-Limonene $$ p-Mentha-1,8
-diene, (S)-(-)- $$ (-)-Limonene $
$ Limonene $$ (-)-(S)-Limonene $$
(S)-Limonene $$ .beta.-Limonene $$
(S)-(-)-Limonene
dl-Limonene $$ Cyclohexene, 1-meth 31986 000138-86-3 98
yl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) $$ 1
-P-MENTHA-1,8-DIENE $$ Limonene $C
inen $$ Nesol $$ Cinene $$ Limonen
$$ Eulimen $$ Dipenten $$ Cajeput
en $$ Kautschin $$ Cajeputene $$.

alpha.-Limonene $$ p-Mentha-1,8-di
ene $$ 4-Isoprope
dl-Limonene $$ Cyclohexene, 1-meth 31993 000138-86-3 97
yl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) $$ 1
-P-MENTHA-1,8-DIENE $$ Limonene $C
inen $$ Nesol $$ Cinene $$ Limonen
$$ Eulimen $$ Dipenten $$ Cajeput
en $$ Kautschin $$ Cajeputene $$.
alpha.-Limonene $$ p-Mentha-1,8-di
ene $$ 4-Isoprope

9 6.59 5.39 C:\DATABASE\wiley7n.l
3-Oxatricyclo[4.1.1.02,4]octane, 2 49980 001686-14-2 83
,7,7-trimethyl-
3-Decyne (CAS) $$ 3-C10H18 34179 002384-85-2 58
epoxypinene 53197 000000-00-0 53

10 6.67 0.63 C:\DATABASE\wiley7n.l
Methoxy(methyl)chlorosilane 11855 000000-00-0 43
(1,3-Dimethyl-2-methylene-cyclopen 36308 000000-00-0 38
tyl)-methanol
4-amino-2-methylpyrimidine 11670 000000-00-0 38

11 6.89 0.50 C:\DATABASE\wiley7n.l
Bicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxalde 33878 015780-36-6 46
hyde, 3-methyl-, (2-endo,3-exo)- (
CAS) $$ ENDO-FORMYL-EXO-METHYL NOR
BORNANE $$ 2-Norbornanecarboxaldeh
yde, 3-methyl-, 2-endo-3-exo-
1-tert-butyl-3,3-dimethylcycloprop 21560 023691-53-4 46
ene $$ Cyclopropene, 1-(1,1-dimeth
ylethyl)-3,3-dimethyl- (CAS) $$ Cy
clopropene, 1-tert-butyl-3,3-dimet
hyl- (CAS)
Bicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxalde 33879 015780-36-6 46
hyde, 3-methyl-, (2-endo,3-exo)- $
$ 2-Norbornanecarboxaldehyde, 3-me
thyl-, 2-endo-3-exo-

12 6.95 0.80 C:\DATABASE\wiley7n.l
1,5-Methano-1H-indene, 2,3,3a,4,5, 29813 056018-84-9 46
7a-hexahydro-
Tricyclo[4.4.0.0(2,8)]dec-4-ene 29797 000000-00-0 43
O-(4-BROMO-2-CHLOROPHENYL)-O'-ETHY 314633 041198-08-7 43
L ESTER OF PROPYLTHIO-PHOSPHORIC A
CID $$ Profenofos $$ Curacron $$ S
elecron $$ Phosphorothioic acid, O
-(4-bromo-2-chlorophenyl) O-ethyl
S-propyl ester $$ TRICYCLO[4.4.0.0
2,8]DEC-4-ENE

13 6.99 3.70 C:\DATABASE\wiley7n.l
TRANS-2-CAREN-4-OL 49752 006617-35-2 53
(E)-2-Caren-4-ol 50329 004017-82-7 53

TRANS-(+)-CARVEOL 50089 001197-07-5 52

14 7.35 0.80 C:\DATABASE\wiley7n.l
1-Methyladamantane $$ Tricyclo[3.3 47407 000768-91-2 46
.1.13,7]decane, 1-methyl- (CAS) $$
Adamantane, 1-methyl- (CAS)
Tricyclo[3.3.1.13,7]decane, 2-nitr 88032 054564-31-7 38
o-
5,6,7,8-TETRAHYDROQUINOLINE-8,8-D2 28842 020668-23-9 35

15 7.41 1.13 C:\DATABASE\wiley7n.l
Myrtenol $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-e 49916 000515-00-4 96
ne-2-methanol, 6,6-dimethyl- (CAS)
$$ 2-Pinen-10-ol $$ 2-hydroxymeth
yl-7,7-dimethylbicyclo[3.1.1]hepta
n-2-ene $$ (6,6-DIMETHYL-BICYCLO[3
.1.1]HEPT-2-EN-2-YL)-METHANOL $$ (
-)-MYRTENOL
Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-methano 49910 000515-00-4 95
l, 6,6-dimethyl-
Myrtenol $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-e 49914 000515-00-4 94
ne-2-methanol, 6,6-dimethyl- (CAS)
$$ 2-Pinen-10-ol $$ 2-hydroxymeth
yl-7,7-dimethylbicyclo[3.1.1]hepta
n-2-ene $$ (6,6-DIMETHYL-BICYCLO[3
.1.1]HEPT-2-EN-2-YL)-METHANOL $$ (
-)-MYRTENOL

16 7.53 0.77 C:\DATABASE\wiley7n.l
Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6 46955 001196-01-6 97
,6-trimethyl-, (1S)- $$ l-Verbenon
e $$ Verbenone,(l) $$ 2-Pinen-4-on
e, (1S,5S)-(-)- $$ (-)-Verbenone $
$ (S)-(-)-Verbenone
Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6 46958 000080-57-9 96
,6-trimethyl- $$ 2-Pinen-4-one $$
Berbenone $$ Verbenone
Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6 46964 000080-57-9 95
,6-trimethyl- (CAS) $$ Berbenone $
$ 2-Pinen-4-one $$ Verbenone $$ VE
RBENON

17 8.13 0.60 C:\DATABASE\wiley7n.l
Chlorodimethylethylsilane $$ Ethyl 19538 006917-76-6 47
dimethylchlorosilane $$ Silane, ch
loroethyldimethyl-
Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32117 000079-92-5 43
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN

Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 32130 000079-92-5 38
2,2-dimethyl-3-methylene- (CAS) $
$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorborna
ne $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorb
ornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylene
norcamphane $$ 2,2-Dimethyl-3-meth
ylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ NA 9
011 $$ CAMPHEN

18 8.18 0.32 C:\DATABASE\wiley7n.l
3-Undecen-1-yne, (E)- 47312 074744-33-5 43
,TRANS-.ALPHA.-BERGAMOTENE $$ Berg 121575 013474-59-4 43
amotene $$ trans-.alpha.-Bergamote
ne $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,
6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)
-, [1S-(1.alpha.,5.alpha.,6.alpha.
)]- (CAS) $$ 2-Norpinene, 2,6-dime
thyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-, tra
ns-(-)- (CAS) $$
Cyclohexane, 2-ethenyl-1,1-dimethy 47340 095452-08-7 38
l-3-methylene-

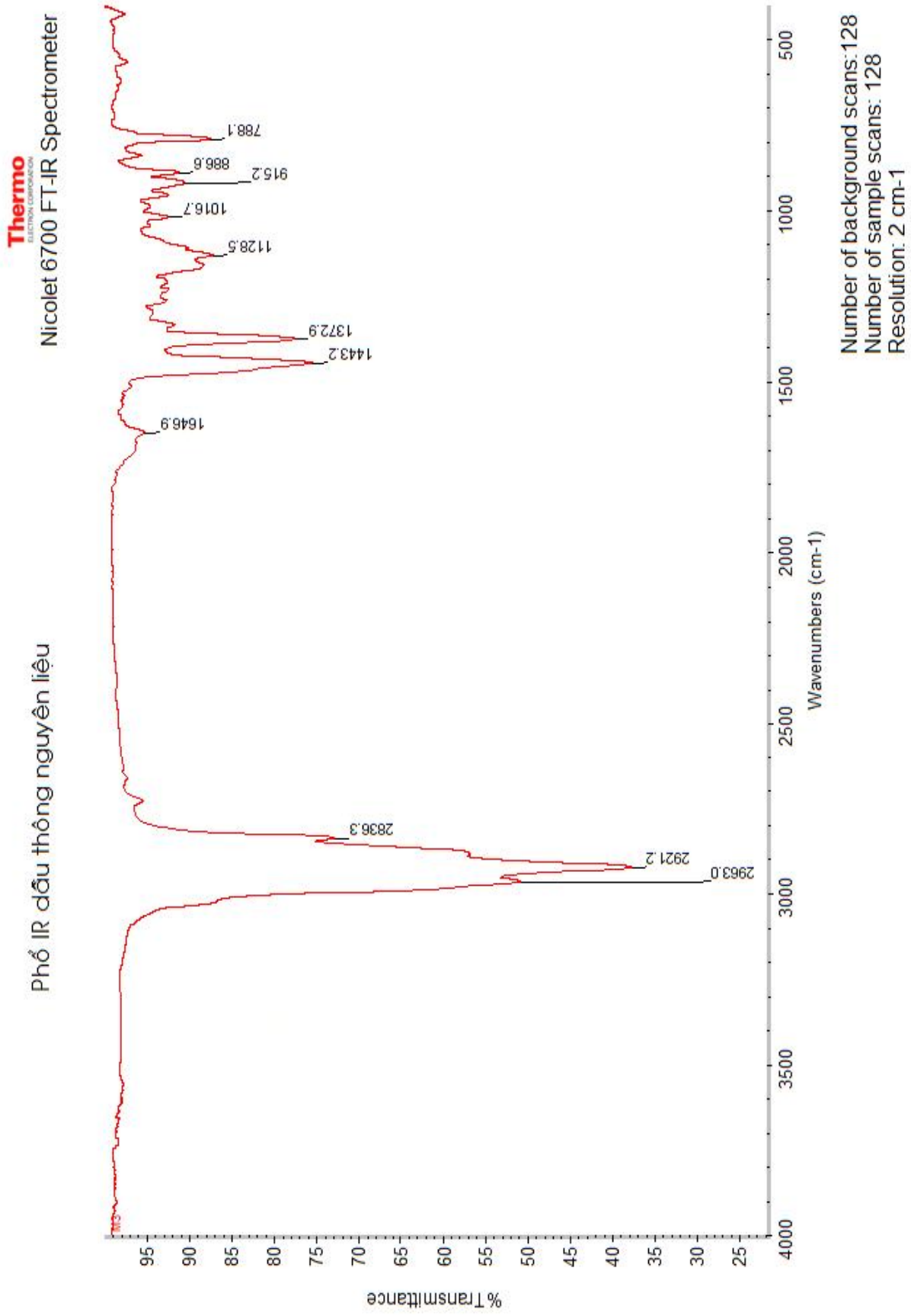
19 8.28 2.16 C:\DATABASE\wiley7n.l
Santolina triene 32330 002153-66-4 25
Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol (CAS) 12265 053783-87-2 25
$$ 7-HYDROXYBICYCLO(2,2,1)HEPT-2-
ENE
1-Methylene-2-vinylcyclopentane 11448 006196-78-7 25

20 8.32 1.96 C:\DATABASE\wiley7n.l
1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyd 46803 000116-26-7 70
e, 2,6,6-trimethyl-
2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1- 46852 000491-09-8 70
methylethylidene)-
2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1- 46851 000491-09-8 70
methylethylidene)- (CAS) $$ Piperi
tenone $$ 3-METHYL-6-ISOPROPLYLENE
-2-CYCLOHEXEN-1-ONE $$ 3-Terpinole
none $$ Pulespenone $$ p-Mentha-1,
4(8)-dien-3-one $$ PIPERITENONE (I
MPURITY)

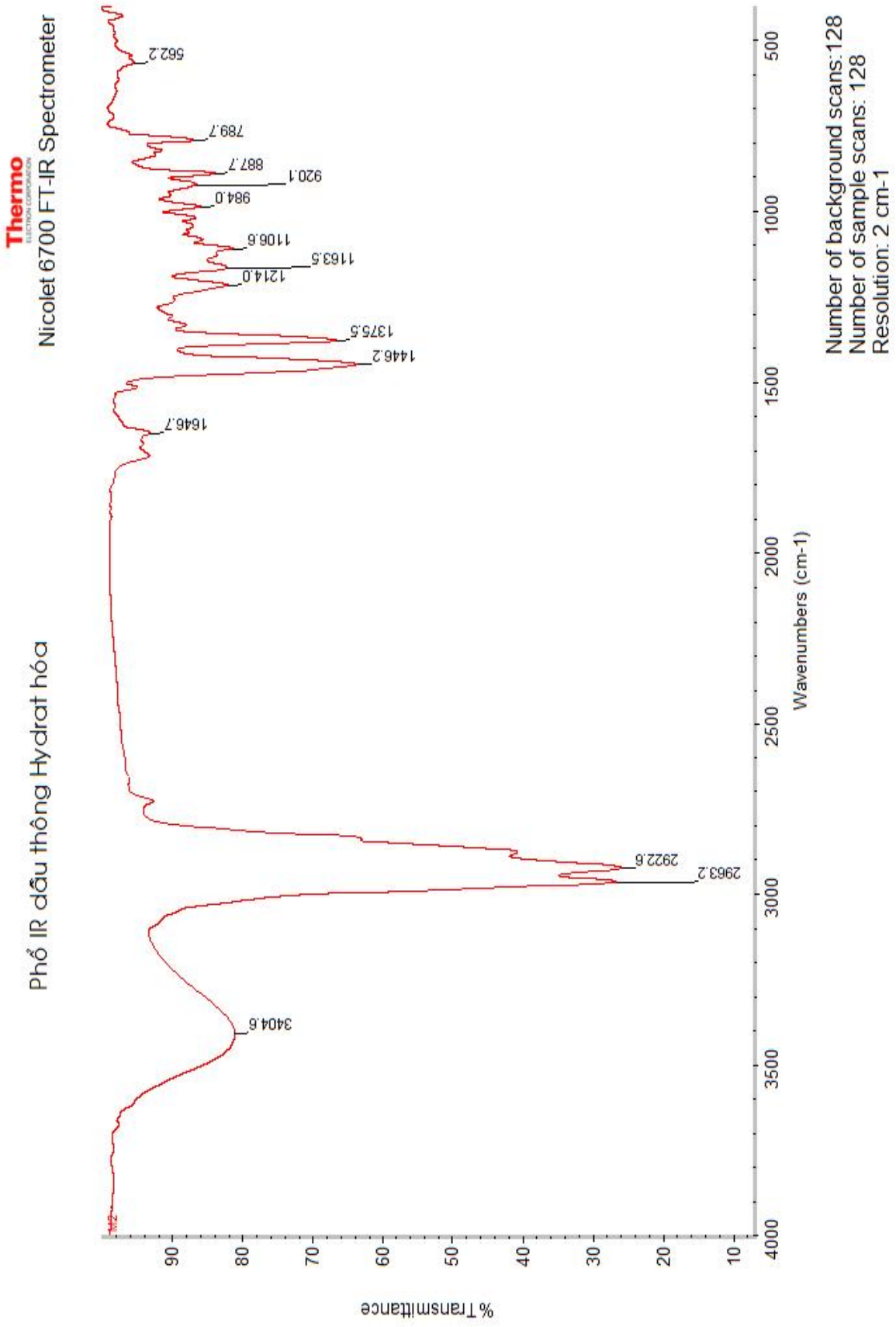
21 8.95 0.92 C:\DATABASE\wiley7n.l
Isolongifolene $$ 2H-2,4a-Methanon 121524 001135-66-6 99
aphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-
1,1,5,5-tetramethyl-, (2S)- (CAS)
$$ 2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3
,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetrame
thyl- $$ 2H-2,4a-Methanonaphthalen
e, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-t
etramethyl-, (2S-
Junipene $$ 1,4-Methanoazulene, de 121408 000475-20-7 99
cahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylen
e-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha

.,8a.beta.)]- (CAS) $$ (+)-Longifo
lene $$ Junipen $$ Longifolen $$ K
uromatsuen $$ Longifolene $$ Kurom
atsuene $$ d-Longifolene $$ 1,4-Me
thanoazulene, dec
Junipene $$ 1,4-Methanoazulene, de 121404 000475-20-7 99
cahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylen
e-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha
.,8a.beta.)]- (CAS) $$ (+)-Longifo
lene $$ Junipen $$ Longifolen $$ K
uromatsuen $$ Longifolene $$ Kurom
atsuene $$ d-Longifolene $$ 1,4-Me
thanoazulene, dec

Phụ lục 4: Kết quả phổ hồng ngoại IR đối với dầu thông nguyên liệu.



Phụ lục 5: Kết quả phổ hồng ngoại IR đối với dầu thông Hydrat hóa.



Phụ lục 6: Kết quả phổ hồng ngoại IR đối với dầu thông Oxy hóa.

