

TỔNG HỢP CAO SU THIÊN NHIÊN LÔNG CÓ NHÓM HYDROXYL CUỐI MẠCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP FENTON QUANG HOÁ

2. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA CAO SU THIÊN NHIÊN LÔNG

Phạm Hữu Lý^{1,*}, Đỗ Thị Bích Thanh¹, Kim Thúy Hồng¹, Lê Quang Tuấn¹,
Phạm Tùng Sơn¹, Lê Đức Giang²

¹Viện Hóa học, Viện KHCNVN

²Đại học Vinh

*Email: huulyp@yahoo.com.vn

Đến Tòa soạn ngày: 12/11/1010; Chấp nhận đăng ngày: 30/8/2011

1. MỞ ĐẦU

Đến nay, cao su thiên nhiên lông (CSTNL) chủ yếu được điều chế bằng 3 phương pháp chính [1]:

- (a) phương pháp ôxy hoá cao su thiên nhiên (CSTN) ở nhiệt độ và áp suất cao;
- (b) phương pháp ôxy hoá khử CSTN [2 - 4], và
- (c) phương pháp phân huỷ quang hoá CSTN [5 - 6].

Trong các phương pháp kể trên, phương pháp sau cùng (c) được nghiên cứu, phát triển và ứng dụng rộng rãi nhất hiện nay. Phương pháp phân huỷ quang hoá này do T. Ravindran và cộng sự phát minh [5 - 6], trong đó ánh sáng tử ngoại và hydrogen peroxit (H_2O_2) được dùng để phân huỷ dung dịch CSTN tạo thành các loại CSTNL có các nhóm chức hydroxyl cuối mạch (CSTNL-OH).

Gần đây, các phương pháp ôxy hoá tiên tiến (*Advanced Oxidation Process-AOPs*) được đặc biệt quan tâm nghiên cứu và phát triển, bao gồm: O_3/UV ; H_2O_2/UV ; $O_3/H_2O_2/UV$; $H_2O_2/Fe(II)$; TiO_2/UV ; and $TiO_2/H_2O_2/UV$. Quá trình xúc tác phân huỷ H_2O_2 tạo thành các gốc tự do hydroxyl bằng $FeSO_4$ gọi là phản ứng Fenton. Khi kết hợp H_2O_2 / $Fe(II)$ và ánh sáng (UV) thì đây là phương pháp Fenton quang hoá (Photo Fenton Process). Hiện nay, phương pháp này được đặc biệt quan tâm nghiên cứu phát triển và được coi là một trong các phương pháp AOPs có hiệu quả nhất trong việc phân huỷ các loại chất độc hại khó bị phân huỷ [7 - 9]. Đặc điểm quan trọng nhất của phương pháp này là phản ứng xảy ra nhanh ở ngay nhiệt độ và áp suất thường, ít sản phẩm phụ, quy trình tương đối đơn giản, không sử dụng các hoá chất độc hại, đặc biệt là sử dụng ánh sáng mặt trời là nguồn năng lượng rẻ tiền nên có thể giảm giá thành sản phẩm.

Một số tác giả đã ứng dụng phương pháp Fenton quang hoá để phân huỷ một số loại polyme như các loại copolyme khối giữa acrylamit và a-xít acrylic [10], polychloroprene [11], aminosilicone [12], CSTN và polychloroprene cũng như các loại vật liệu blend trên cơ sở CSTN

[13], polyvinylalcohol (PVA) [14], polyethyleneglicol (PEG), polyacrylamit (PAM), and polyvinylpyrrolidon (PVP) [15], polyacrylamit [16]... Tuy nhiên, đến nay chưa có công trình nào sử dụng phương pháp Fenton quang hoá để tổng hợp CSTNL.

Công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu về cấu trúc của CSTNL-OH đã được tổng hợp bằng phương pháp Fenton quang hoá trong các công trình trước.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hoá chất

CSTN-OH ($M_n \sim 4000$) được tổng hợp bằng phương pháp Fenton quang hoá và được làm sạch theo quy trình đã được mô tả trong công trình đã công bố trước.

2.2. Thiết bị phân tích

Phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT được chụp trên máy Bruker 300MHz NMR Spectrometer trong CDCl_3 ;

Phổ hồng ngoại được chụp trên máy Nexus 670- FTIR-Nicolet bằng phương pháp tạo màng;

Phổ UV-vis được chụp trên máy Uv-vis-Cintra-40 trong dung dịch CDCl_3 ;

Phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT được chụp trên máy Bruker 500MHz NMR Spectrometer trong CDCl_3 ;

Chỉ số OH được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn [17].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

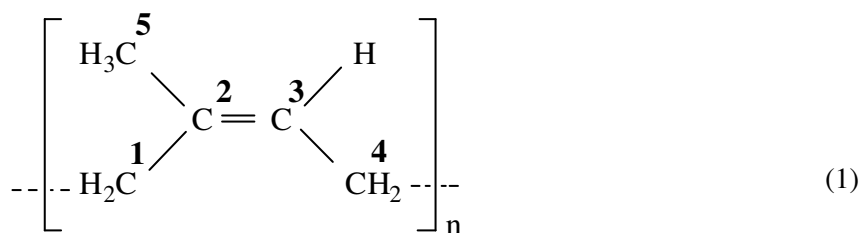
3.1. Nghiên cứu cấu trúc của CSTNL-OH

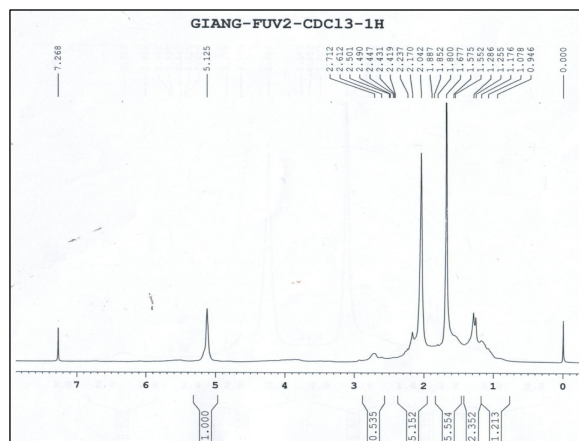
Phổ $^1\text{H-NMR}$ của CSTNL-OH (hình 1) cho các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc cis-1,4-poliisopren của CSTN: $\delta = 1,67 \text{ ppm}$ (CH_3), $\delta = 2,04 \text{ ppm}$ (CH_2), $\delta = 5,12 \text{ ppm}$ (CH) (công thức 1)

Trong phổ $^1\text{H-NMR}$ của CSTNL-OH còn xuất hiện thêm pic $\delta = 2,7 \text{ ppm}$ của proton thuộc nhóm epoxy. Điều đó cho thấy có một phần nhỏ CSTNL-OH đã bị epoxy hoá.

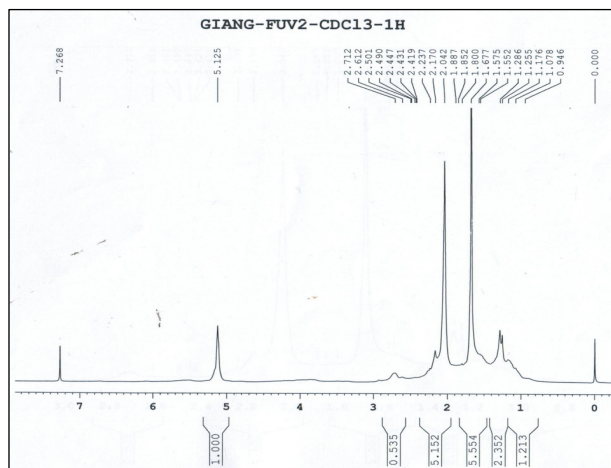
Ngoài ra, sự xuất hiện pic $\delta = 1,59 \text{ ppm}$ ở CSTNL-OH thuộc nhóm trans — CH_3 . Điều đó cho thấy đã xảy ra hiện tượng đồng phân hoá cis — 1,4 isopren thành trans-1,4 isopren ở mức độ thấp.

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CSTNL-OH (hình 2) cho 5 đỉnh phổ với độ chuyển dịch hoá học ứng với 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc cis-1,4-poliisopren của CSTN (công thức 1): $\delta = 32,13 \text{ ppm}$ (C_1), $\delta = 135,11 \text{ ppm}$ (C_2), $\delta = 124,96 \text{ ppm}$ (C_3), $\delta = 26,32 \text{ ppm}$ (C_4), $\delta = 23,34 \text{ ppm}$ (C_5).

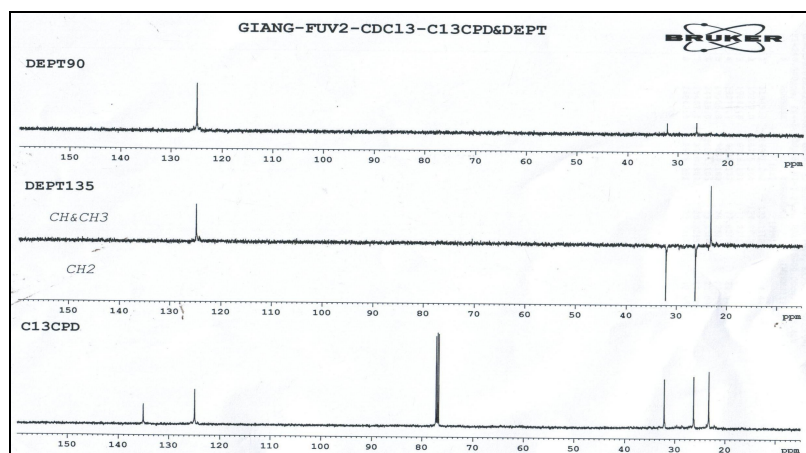




Hình 1. Phổ ^1H -NMR của CSTNL-OH



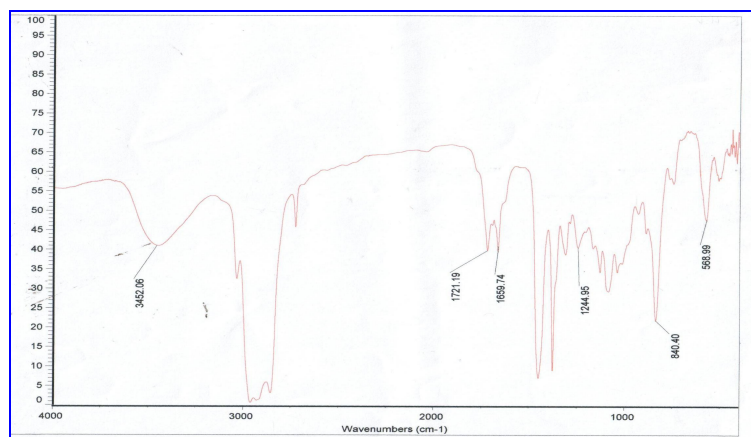
Hình 2. Phổ ^{13}C -NMR của CSTNL-OH



Hình 3. Phổ DEPT của CSTNL-OH

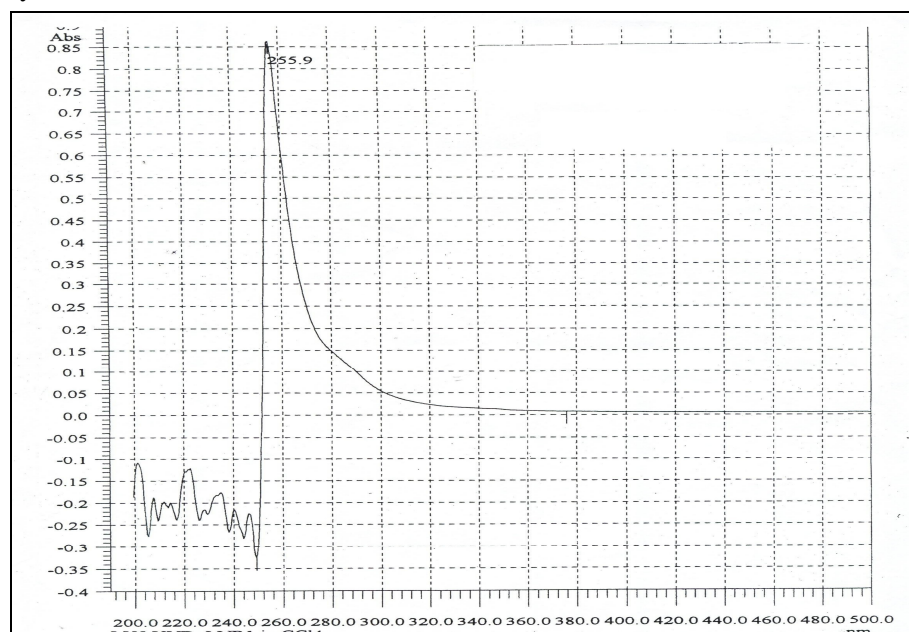
Phổ DEPT của CSTNL-OH (hình 3) cho ta thấy một cách rất rõ ràng rằng CSTN chỉ bị cắt ngắn mạch và vẫn giữ nguyên cấu trúc cis-1,4-isopren ban đầu trong CSTNL-OH.

Trong phổ hồng ngoại của CSTNL-OH (hình 4) ta thấy có các đỉnh phổ sau đặc trưng cho cấu trúc cis-1,4-isopren của CSTN: 3040, 2980, 2920 cm^{-1} (dao động hoá trị của các liên kết C-H), 1450 và 1375 cm^{-1} (dao động biến dạng của liên kết C-H), 1659 cm^{-1} (đặc trưng cho liên kết C = C, cis-vinylen). Đặc biệt, ta còn quan sát thấy một dải rộng ở vùng 3400-3600 cm^{-1} (dao động hoá trị của nhóm OH được tạo thành trong phân tử CSTNL-OH).



Hình 4. Phổ hồng ngoại của CSTNL-OH

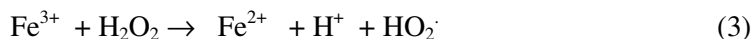
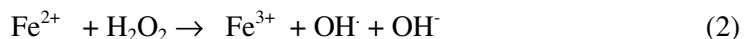
Trong phổ tử ngoại của CSTNL-OH (hình 5) có một dải hấp thụ ở $\lambda = 255,9$ nm đặc trưng cho bước chuyển electron $n \rightarrow \pi^*$ tạo thành do hiệu ứng siêu liên hợp ($n \rightarrow \sigma$) trong đó các electron σ của 3 nhóm ankyl tương tác với nhóm etylenic riêng rẽ trong cấu trúc cis-1,4-polyisobutylen.



Hình 5. Phổ UV-vis của CSTNL-OH

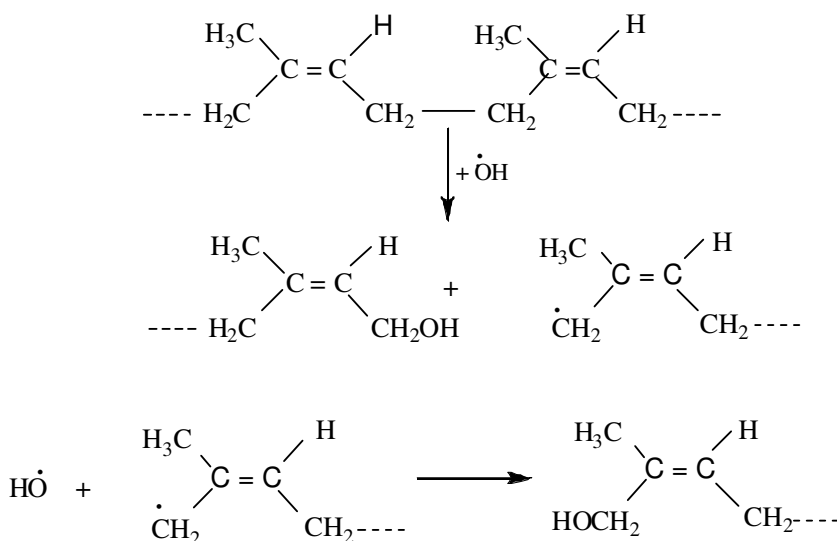
3.2. Cơ chế phản ứng phân huỷ CSTN với tác nhân Fenton

Trên cơ sở phản ứng Fenton [18, 19] và cơ chế phân huỷ CSTN bằng $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ của các tác giả [20] và các kết quả nghiên cứu cấu trúc của CSTNL-OH bằng các phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C -, ^1H -NMR, ^{13}C -DEPT, phổ hồng ngoại như đã trình bày ở phần trên, có thể giả thiết quá trình phân huỷ CSTN bằng tác nhân Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) có thể xảy ra theo cơ chế sau:



Sự oxy hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} và gốc tự do $\text{HO}^\cdot$ theo phương trình (2) xảy ra rất nhanh được xem như khởi đầu của phản ứng Fenton, trong khi đó phản ứng (3) được xem như khởi đầu của phản ứng Fenton biến thể tạo ra Fe^{2+} để tiếp tục xảy ra phản ứng (1) tạo ra gốc tự do $\text{HO}^\cdot$. Gốc này sẽ tham gia vào quá trình phân huỷ CSTN tạo thành CSTNL-OH.

Trong phân tử CSTN, liên kết σ giữa các nhóm α -metylen liên kết các mắt xích isopren không nằm trong cùng một mặt phẳng với các liên kết đôi. Nguyên nhân là do cấu hình cis của các mắt xích isopren dẫn đến khuynh hướng gói cuộn của các đại phân tử CSTN. Sự cản trở không gian gây ra do cấu trúc không cân bằng với các nhóm metylen sườn đã làm yếu liên kết $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ dẫn đến sự gãy mạch nếu có sự tác động của một số điều kiện thuận lợi nào đấy như nhiệt năng, các gốc tự do hoặc các tia bức xạ. Vì vậy, khi có mặt các gốc tự do hydroxyl tạo thành từ tác nhân Fenton, phản ứng cắt mạch CSTN có thể xảy ra, dẫn đến sự tạo thành CSTNL-OH:



4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu cấu trúc của CSTNL-OH (tổng hợp bằng phương pháp Fenton quang hoá) bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ hồng ngoại, tử ngoại. Các kết quả nghiên cứu cho thấy CSTNL-OH có các nhóm hydroxyl ở cuối mạch và đại phân tử CSTNL-OH vẫn giữ nguyên cấu

hình cis-1-4-polyisopren của CSTN ban đầu. Trên cơ sở của các kết quả nghiên cứu, đã đưa ra giả thiết về cơ chế phân hủy CSTN tạo thành CSTNL-OH bằng các tác nhân Fenton quang hóa ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Lời cảm ơn. Các tác giả của đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 104.04.70.09 xin chân thành cảm ơn Quỹ Nafosted (Bộ Khoa học và Công nghệ) đã tài trợ kinh phí giai đoạn 2010-2011 cho công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mohd Nor H., Ebdon J. R. - Prog. Polym. Sci. **23** (1998) 143-177
2. Pautrat R. - Caoutchoucs et Plastiques **600** (1980) 91.
3. Brosse J. C., Boccaccio G. Marteau et J. - Development of LNR: Proceedings of a UNIDO Sponsored Workshop in Abijan 20-24th, Jan, 1986, p. 12-23.
4. Pautrat R., Leveque L. - Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber, Proceedings of a Symposium Sponsored by the UNIDO, Phuket Thailand, May, 14-15th, 1981, p. 207-213.
5. Ravindran T., R. M. Gopinathan Nayar, D. Francis - Makromol. Chem. Rapid Commun., **7** (3) (1986) 159-163.
6. Ravindran T., Gopinathan Nayar R. M., Francis D. - J. Appl. Polym. Sci. **35** (1988) 1227-1239.
7. Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobiko Y. - Chemosphere **63** (2006) 592-599.
8. Yang G., Zhao X., Xiao-Jing Suna, Lu X. - Journal of Hazardous Materials **B126** (2005) 112-118.
9. Zhang H., Choi H., Huang Ch. - Journal of Hazardous Materials **B125** (2005) 166-174.
10. Mai C., Majcherczyk A., Schormann W., Huttermann A. - Polym. Deg. Stab. **75** (2002) 107-112.
11. Freitas A. R., Vidotti G. J., Rubira A. F., Muniz E. C. - Polym. Deg. Stab. **87** (2005) 425-432.
12. Teixeira A. C. S. C., Guardani R. G., Braun A. M., Oliveros E., Nascimento C. A. O. - Chem. Eng. Proc. **44** (2005) 923-931.
13. Freitas A. R., Vidotti G. J., Rubira A. F., Muniz E. C. - Polym. Deg. Stab. **93** (2008) 601-607.
14. Giroto J. A., Guardani R., Teixeira A. C. S. C., Nascimento C. A. O. - Chem. Eng. Proc. (2006) 523-532.
15. Giroto J. A., Teixeira A. C. S. C., Nascimento C. A. O., and Guardani R. - Photo-Fenton removal of water-soluble polymers, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **47** (12) (2008) 2361-2369.
16. Liu T., You H., Chen Q. - Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO₂ catalyst, Journal of Hazardous Materials **162** (2) (2009) 860-865.
17. Krause A., Lange A., and Erzin M. - Plastic Analysis Guide, Macmillan, New York, 1983, pp. 32-34

18. Ventura A., Jacquet G., Bermont A., and Camel V. - Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation, *Water Res.* **36** (2002) 3517-3522.
19. Hui Zhang, Heung Jin Choi, Chin – Pao Huang - Optimization of Fenton process for treatment of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials B* **125** (2005) 166-174.
20. Ravidran T., Gopinathan Nayar M. R., and Joseph Francis D. - Production of hydroxyl-terminated liquid natural rubber-Mechanism of photochemical depolymerization and hydroxylation, *J. Appl. Polym. Sci.* **35** (5) (1988) 1227-1239.

SUMMARY

Hydroxyl-terminated liquid natural rubbers (HTLNRs) prepared by the photo Fenton reaction have been characterised by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, DEPT, FTIR and UV-Vis. The results showed that HTLNRs had hydroxyl end groups at both chain ends and the configuration of HTLNRs macromolecules had been maintained as that of the virgin natural rubber (NR) ones. The photo degradation reaction mechanism of the NR with photo Fenton reagents to form HTLNR was also proposed and discussed.

Keywords. liquid natural rubbers, Fenton reaction, hydroxyl-terminated liquid natural rubbers