

EPOXY HOÁ CAO SU THIÊN NHIÊN LỎNG CÓ NHÓM HYDROXYL CUỐI MẠCH BẰNG AXIT 3-CLO PERBENZOIC

Lê Đức Giang¹, Phạm Hữu Lý²

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Vinh

²Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đen Tòa soạn ngày 12/6/2010

1. MỞ ĐẦU

Cao su thiên nhiên epoxy hoá và cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá (CSTNL-E) thường được điều chế bằng phương pháp epoxy hoá cao su thiên nhiên và cao su thiên nhiên lỏng trong dung dịch bởi hidroperoxít và axit fomic hoặc axit axetic. Phương pháp này có ưu điểm là tác nhân phản ứng là các hoá chất sẵn có và rẻ tiền nhưng thường xảy ra các phản ứng chuyển hoá và mở vòng epoxy nên việc định lượng hàm lượng nhóm epoxy trong sản phẩm không chính xác [1, 2]. Để khắc phục nhược điểm đó, chúng tôi đã sử dụng axit 3-clo perbenzoic để epoxy hoá cao su thiên nhiên lỏng có nhóm hydroxyl cuối mạch (CSTNL-OH) nhằm điều chế CSTNL-E có hàm lượng mol nhóm epoxy khác nhau. CSTNL-E này đã được sử dụng để biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy trên cơ sở diglycidyl ete bisphenol-A (nhựa epoxy-DGEBA) [3].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

- Cao su thiên nhiên lỏng có khối lượng phân tử trung bình số \overline{Mn} khoảng 4510 được điều chế bằng phương pháp cắt mạch cao su thiên nhiên bởi tác nhân Fenton quang hoá ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) theo quy trình đã mô tả trong công trình [4].

- Axit 3-clo perbenzoic, metanol, điclotetan (Aldrich).

2.2. Thí nghiệm

Sử dụng lượng xác định axit 3-clo perbenzoic (tùy thuộc vào hàm lượng mol nhóm epoxy cần điều chế) hoà tan trước trong CH_2Cl_2 sau đó cho từ từ vào dung dịch CSTNL-OH (có khối lượng phân tử trung bình số \overline{Mn} khoảng 4510) trong dung môi CH_2Cl_2 với nồng độ 5 g / 100 ml. Phản ứng được tiến hành trong bình cầu thủy tinh 3 cổ, có lắp ống sinh hàn, nhiệt kế và được khuấy bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 25°C trong 2 giờ. Sau đó hỗn hợp phản ứng tiếp tục được khuấy ở nhiệt độ phòng thêm 6 giờ nữa. Lọc loại bỏ cặn và loại dung môi CH_2Cl_2 bằng cất quay chân không. Sản phẩm được kết tủa trong metanol, rửa nhiều lần với metanol, sấy ở 50°C trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi.

2.3. Dụng cụ, thiết bị

- Máy khuấy từ gia nhiệt, bình cầu thuỷ tinh 3 cổ, ống sinh hàn, máy quay cát chân không Buchi Rotavapor R-114, tủ sấy chân không WTC-Binder.

- Khối lượng phân tử trung bình số (\overline{Mn}) có giá trị < 20000 của CSTNL-OH và CSTNL-E được xác định bằng phương pháp VPO trên máy Knauer-VPO-K7000 (Đức) sử dụng toluen làm dung môi và chất chuẩn là polystyren.

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ và $^{13}\text{C-DEPT}$ được thực hiện trên máy AVANCE của hãng Bruker (Đức) tại Viện Hoá học-Viện KH và CN Việt Nam.

- Phổ hồng ngoại được đo trên máy IMPACT 410 (Đức) bằng phương pháp tạo màng tại Viện Hoá học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ở đây chúng tôi không khảo sát chi tiết từng điều kiện phản ứng mà sử dụng các điều kiện tối ưu đã được công bố [5] để điều chế các loại CSTNL-E có hàm lượng mol epoxy khác nhau bằng cách thay đổi tỉ lệ mol giữa axit 3-clo perbenzoic và CSTNL-OH (bảng 1). Do mức độ epoxy hoá CSTNL-OH càng cao thì CSTNL-E càng cứng và giòn, rất khó sử dụng cho mục đích biến tính nhựa epoxy-DGEBA sau này nên chúng tôi chỉ khống chế mức độ epoxy hoá khoảng dưới 40% mol. Hàm lượng mol nhóm epoxy được xác định bằng phương pháp $^1\text{H-NMR}$ [6]. Cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá điều chế được có màu trắng ngà, độ cứng tăng dần khi hàm lượng nhóm epoxy tăng.

Bảng 1. Kết quả điều chế CSTNL-E bằng phương pháp epoxy hoá CSTNL-OH ($\overline{Mn} = 4510$) bởi axit 3-clo perbenzoic

Axit 3-clo perbenzoic (mol)	CSTNL-OH (mol)	Hàm lượng nhóm epoxy (% mol)	Khối lượng phân tử trung bình (\overline{Mn})
$1,82 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	5,0%	4565
$2,05 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	15,0%	4670
$2,20 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	18,6%	4710
$2,28 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	20,0%	4730
$2,32 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	21,4%	4740
$2,45 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	25,0%	4780
$2,60 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-2}$	35,0%	4880

3.1. Khảo sát cấu trúc của CSTNL-E bằng phương pháp FTIR

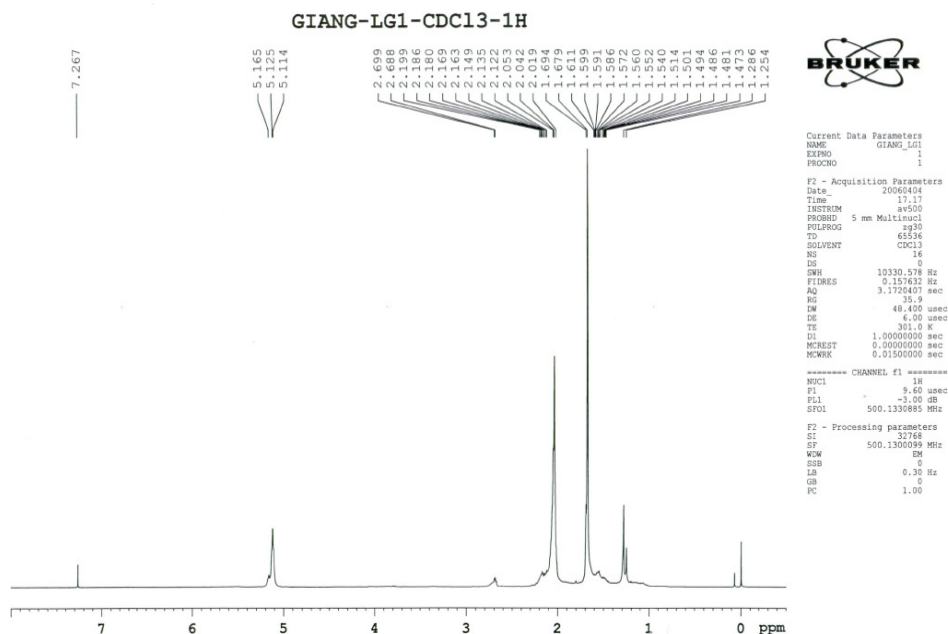
Trong phổ FTIR của CSTNL-E có các vân phổ đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-poliisopren (*cis*-1,4-PIP). Ngoài ra, còn xuất hiện thêm các vân phổ đặc trưng cho nhóm epoxy được tạo thành (876 cm^{-1} , 1224 cm^{-1}). Điều đó cho thấy chỉ một số liên kết đôi trong phân tử cao su bị

epoxy hóa. Kết quả so sánh dữ liệu phổ FTIR của CSTNL-OH và CSTNL-E được tập hợp ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích phổ FTIR của CSTNL-OH và CSTNL-E

CSTNL-OH ν (cm ⁻¹)	Nhóm Nguyên tử	CSTNL-E ν (cm ⁻¹)	Nhóm nguyên tử
1663; 1720	C = CH	1666; 1736	C = CH
1381	CH ₃	1378	CH ₃ (dao động biến dạng)
1447	CH ₂	1455	CH ₂ (dao động biến dạng)
2866; 2959	CH ₃ , CH ₂	2872	CH ₃ , CH ₂ (dao động hóa trị)
3473	OH	3436	OH
		876, 1224	Epoxy

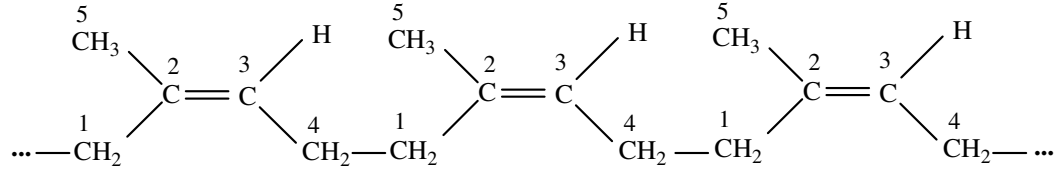
3.2. Khảo sát cấu trúc của CSTNL-E bằng các phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (¹H-NMR và ¹³C-NMR và DEPT)



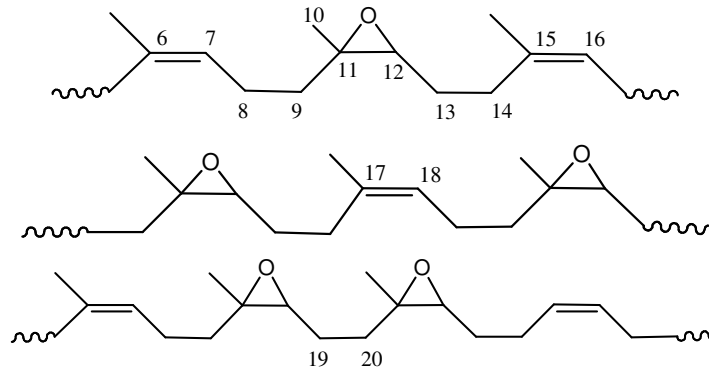
Hình 1. Phổ ¹H-NMR của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá

Trong phổ ¹H-NMR (hình 1) của CSTNL-E, ngoài các đỉnh phổ với độ dịch chuyển hoá học đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-PIP của CSTNL-OH: $\delta = 1,67$ ppm (CH₃), $\delta = 2,04$ ppm (CH₂), $\delta = 5,13$ ppm (CH), còn quan sát thấy sự xuất hiện của đỉnh phổ với $\delta = 2,70$ ppm. Theo các kết quả nghiên cứu đã công bố [3] thì đỉnh phổ với $\delta = 2,70$ ppm là của proton trong nhóm

metin (CH) liên kết trực tiếp với vòng oxiran. Vạch tín hiệu này cũng được các nhà khoa học lấy làm cơ sở để tính toán định lượng hàm lượng epoxy trong các mẫu CSTNL-E bằng phương pháp $^1\text{H-NMR}$.

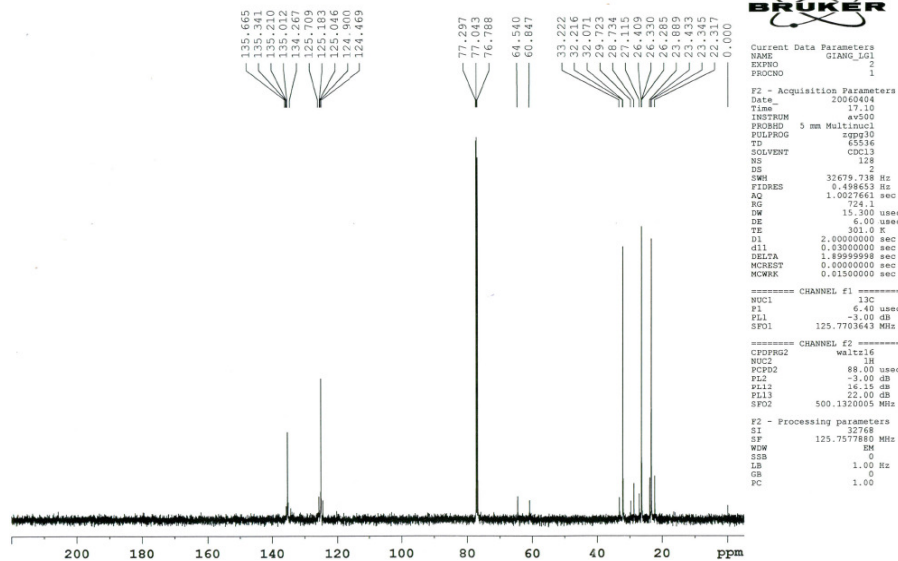


Ngoài ra trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CSTNL-E (hình 2) còn xuất hiện thêm nhiều đỉnh phổ do sự epoxy hoá các liên kết đôi trong CSTNL-OH: $\delta = 134,3$ ppm (C_6), $\delta = 125,7$ ppm (C_7), $\delta = 23,9$ ppm (C_8), $\delta = 33,2$ ppm (C_9), $\delta = 22,3$ ppm (C_{10}), $\delta = 64,5$ ppm (C_{11}), $\delta = 60,8$ ppm (C_{12}), $\delta = 27,1$ ppm (C_{13}), $\delta = 28,7$ ppm (C_{14}), $\delta = 135,7$ ppm (C_{15}), $\delta = 124,5$ ppm (C_{16}), $\delta = 134,7$ ppm (C_{17}), $\delta = 124,9$ ppm (C_{18}), $\delta = 26,2$ ppm (C_{19}), $\delta = 29,7$ ppm (C_{20}).

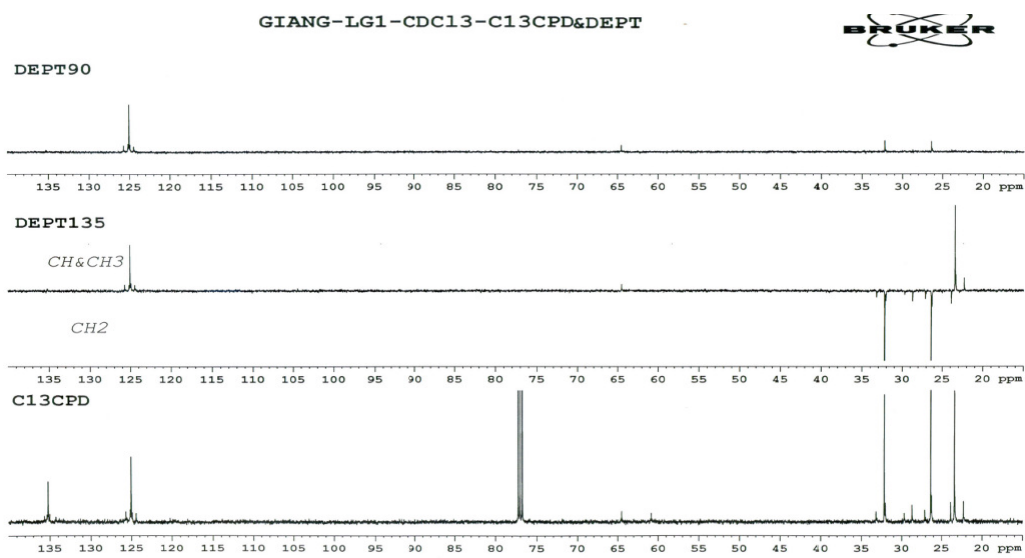


Công thức cấu tạo một số đoạn mạch của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá

GIANG-LG1-CDC13-C13CPD



Hình 2. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá



Hình 3. Phổ DEPT của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá

Phổ ^{13}C -NMR (hình 3) và DEPT (hình 4) của CSTNL-E với độ chuyển dịch hoá học của 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc *cis*-1,4-PIP của CSTNL-OH là: $\delta = 32,2$ ppm (C_1), $\delta = 135,0$ ppm (C_2), $\delta = 125,1$ ppm (C_3), $\delta = 26,4$ ppm (C_4), $\delta = 23,4$ ppm (C_5).

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu phổ FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR và DEPT của CSTNL-E có thể thấy rằng CSTNL-E với hàm lượng mol epoxy khác nhau đã được điều chế bằng phản ứng giữa CSTNL-OH với axit 3-clo perbenzoic. Các loại CSTNL-E này có cấu trúc về cơ bản vẫn giữ nguyên cấu hình *cis*-1,4-PIP của CSTN ban đầu và đã được sử dụng để biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy-DGEBA [3].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Xuân Hiền, Hoàng Ngọc Tảo, Trần Thanh Vân - Epoxy hoá cao su lỏng bằng peraxetic axit, Tạp chí Hoá học **37** (2) (1998) 2-4.
2. Nguyen Viet Bac, Levon Terlemezyan, Marin Mihailov - On the stability and *in situ* epoxidation of natural rubber in latex by performic acid, J. Appl. Polym. Sci. **42** (11) (1991) 2965-2973.
3. Lê Đức Giang, Lê Văn Hạc, Phạm Hữu Lý - Khảo sát một số tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy DGEBA-cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá bằng phương pháp quy hoạch hoá thực nghiệm, Tạp chí Hoá học **47** (4A) (2009) 694-698.
4. Lê Đức Giang, Phạm Hữu Lý, Lê Đức Minh, Lê Văn Hạc - Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến phản ứng đề polyme hoá cao su thiên nhiên bởi tác nhân Fenton quang hoá để điều chế cao su thiên nhiên lỏng, Tạp chí Hoá học **47** (2A) (2009) 246-250.

5. D. Deronuet, J. C. Brosse, A. Challioui - Alcoholysis of epoxidized polyisoprene by direct opening of oxirane rings with alcohol derivatives, 2. Study on epoxidized 1,4-polyisoprene, *Eur. Polym. J.* **37** (2001) 1327-1337.
6. D. R. Burfield, K. L. Lim, K. S. Sang, S. Ng. - Analysis of epoxidized natural rubber, A comparative study of DSC, NMR, elemental analysis and direct titration methods, *Polymer* **25** (1984) 995-998.

SUMMARY

EPOXIDATION OF HYDROXYL-TERMINATED LIQUID NATURAL RUBBER

BY 3-CHLOROPERBENZOIC ACID

The epoxidation reaction of hydroxyl-terminated liquid natural rubber ($\overline{Mn} \sim 4510$) by 3-chloroperbenzoic acid in dichloromethane at 25⁰C was studied. The FTIR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR and DEPT spectra show that epoxidized liquid natural rubber ($\overline{Mn} \sim 4560 \div 4880$) has been formed.