

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG GIỮA ANCOL ISOAMYLIC VÀ CAO SU THIÊN NHIÊN LỎNG EPOXY HÓA

Lê Đức Giang

*Khoa Hoá học, Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, Thành phố Vinh, Nghệ An*

Email: [Leducgiang@gmail.com](mailto:Leducgiang@gmail.com)

Đến Tòa soạn: 21/2/2014; Chấp nhận đăng: 27/3/2014

## TÓM TẮT

Cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa có hàm lượng mol epoxy 25 % đã được điều chế bằng phản ứng của cao su thiên nhiên lỏng có nhóm phenylhydrazon với axit 3-cloperbenzoic. Phản ứng giữa ancol isoamylic và cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa được thực hiện trong dung môi điclotetan với xúc tác là xeri amoni nitrat ở 30 °C. Cấu trúc hóa học của các polime được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$ , độ bền nhiệt của các polime được khảo sát bằng TGA. Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng đã xảy ra phản ứng mở vòng epoxy dẫn đến sự tạo thành nhóm hiđroxyl và isoamyl trong sản phẩm, độ bền nhiệt của polime sản phẩm phản ứng thấp hơn so với cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa.

*Từ khóa:* cao su thiên nhiên lỏng, cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa, ancol isoamylic.

## 1. MỞ ĐẦU

Epoxy hoá cao su thiên nhiên và cao su thiên nhiên lỏng đã được nghiên cứu nhằm cải tiến các tính chất cơ lí của cao su. Do trong phân tử cao su epoxy hóa có nhóm epoxit (ete vòng ba cạnh) nên có thể tham gia các phản ứng cộng mở vòng với các tác nhân nucleophin (axit, amin, ancol, ...) tạo thành các polime mới để mở rộng khả năng ứng dụng của cao su biến tính như chế tạo keo dán, vật liệu tổ hợp, biến tính polime, ... [1 - 3]. Phản ứng của cao su lỏng epoxy hóa có hàm lượng mol epoxy 34 % với axit 3,5-đinitrobenzoic trong dung môi xiclohexanon đã được khảo sát ở nhiệt độ khác nhau [4] và phản ứng của polyisopren epoxy hóa có hàm lượng mol epoxy 20 % với ancol benzylic, 2-phenyletanol, 2-propen-1-ol, phenoxy etanol trong dung môi điclotetan cũng đã được công bố [5]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi tiến hành điều chế cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa và bước đầu nghiên cứu phản ứng của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa (CSTNL-E) với ancol isoamylic, khảo sát cấu trúc hóa học và độ bền nhiệt của polime tổng hợp được.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu, hóa chất

- Cao su thiên nhiên lỏng có nhóm phenylhydrazon ở cuối mạch có khối lượng phân tử trung bình số  $\overline{Mn}$  ~9600 được điều chế từ bằng phương pháp cắt mạch cao su thiên nhiên bởi phenylhydrazin/ $\text{Fe}^{2+}$  và oxi không khí theo quy trình được mô tả trong công trình đã công bố [6].

- Ancol isoamylic, ceri amoni nitrat, axit 3-clo perbenzoic, phenylhydrazin,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , điclotetan và metanol được cung cấp bởi hãng Merk (Đức).

### 2.2. Thí nghiệm

#### 2.2.1. Điều chế cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa

Cho 1,0 gam axit 3-clo perbenzoic hoà tan trước trong điclotetan vào dung dịch cao su thiên nhiên lỏng có nhóm phenylhydrazon cuối mạch (khối lượng phân tử trung bình số  $\overline{Mn}$  ~9.600) trong dung môi điclotetan (nồng độ 5,0 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 30 °C trong 4 giờ. Sau phản ứng, lọc và loại dung môi bằng máy cất quay chân không. Sản phẩm được kết tủa trong metanol, rửa nhiều lần bằng metanol, sau đó sấy ở 60 °C trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi.

- Khối lượng phân tử trung bình số ( $\overline{Mn}$ ) của cao su thiên nhiên lỏng và cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa (CSTNL-E) được xác định bằng phương pháp áp suất thẩm thấu hơi (*Vapor pressure osmometry*) trên máy Knauer-VPO-K7000 (Đức), sử dụng toluen làm dung môi và chất chuẩn là polystiren.

#### 2.2.2. Phản ứng của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa với ancol isoamylic

Hoà tan 3,64 g CSTNL-E trong 80 ml điclotetan rồi cho vào bình cầu hai cổ dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ, trong đó bình cầu được lắp ống sinh hàn và có cảm nhiệt kế. Sau đó thêm vào dung dịch 2,24 g ancol isoamylic và 0,14 g ceri amoni nitrat (chất xúc tác). Phản ứng được thực hiện ở 30 °C trong thời gian 48 giờ. Lọc tách dung dịch và kết tủa bằng metanol sau đó rửa sạch sản phẩm bằng nước và sấy khô ở 60 °C đến khối lượng không đổi (hiệu suất phản ứng 45 %).

### 2.3. Phương pháp xác định hàm lượng mol nhóm epoxy

Hàm lượng mol nhóm epoxy trong CSTNL-E được xác định dựa và số liệu phổ  $^1\text{H-NMR}$ . Phản ứng epoxy hoá cao su dẫn tới sự chuyển dịch lớn của tín hiệu proton nhóm metyl, làm mất tín hiệu proton olefin (5,14 ppm) và xuất hiện tín hiệu proton nhóm metin (2,70 ppm) do proton liên kết trực tiếp với vòng oxiran. Do sự xen phủ một phần của tín hiệu nhóm metyl nên hàm lượng nhóm epoxy được xác định dựa vào tỉ số của diện tích hợp nhất của tín hiệu các proton olefin và metin theo biểu thức [7]:

$$\% \text{ mol epoxy} = \frac{A_{2,70}}{A_{5,14} + A_{2,70}} \cdot 100\%$$

## 2.4. Phương pháp khảo sát cấu trúc hóa học và độ bền nhiệt

Cấu trúc hóa học của polime được khảo sát bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  ghi trên máy ADVANCE 125 MHz của hãng Bruker (Đức) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^{13}\text{C}$  đo trên máy ADVANCE 500 MHz, dung môi  $\text{CDCl}_3$  tại Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

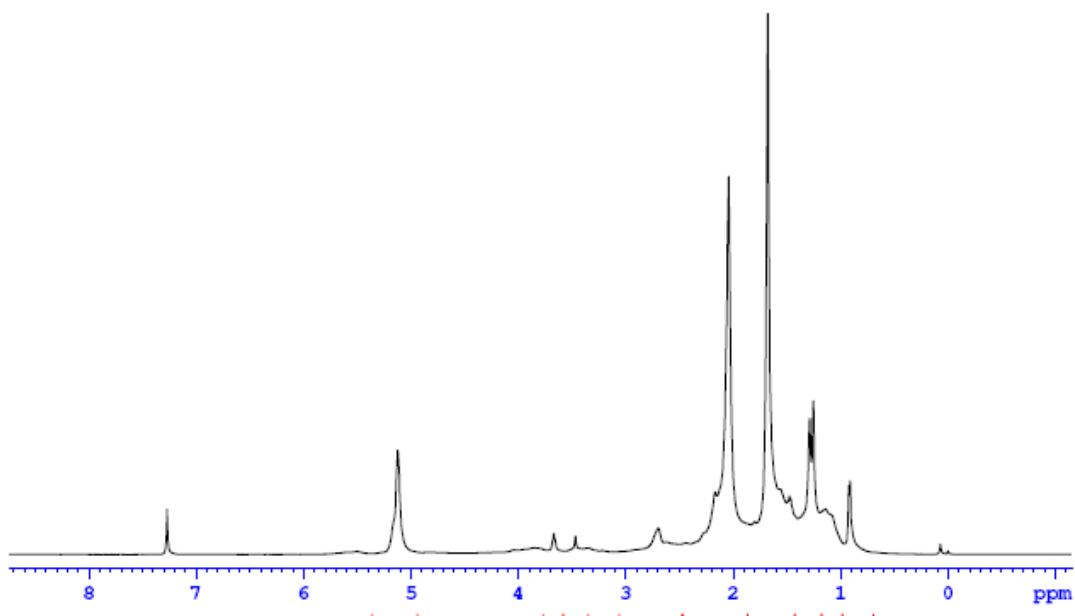
Độ bền nhiệt của polime được khảo sát theo phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng và được đo trên máy TGA/DTA Analyzer DTG 60H (Shimadzu, Nhật Bản) với tốc độ gia nhiệt  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ , nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến  $800^\circ\text{C}$  trong môi trường khí nitơ.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Khảo sát cấu trúc hóa học của các polime

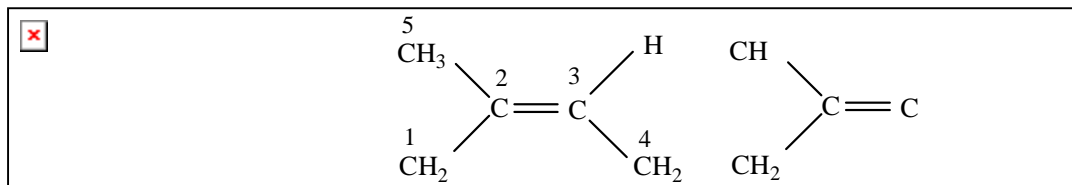
Trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của CSTNL-E, ngoài các đỉnh phổ với độ dịch chuyển hoá học đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren của CSTNL:  $\delta = 1,67$  ppm ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2,04$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5,13$  ppm (CH), còn quan sát thấy sự xuất hiện của đỉnh phổ với  $\delta = 2,70$  ppm. Theo các kết quả nghiên cứu đã công bố thì đỉnh phổ với  $\delta = 2,70$  ppm là của proton trong nhóm metin (CH) liên kết trực tiếp với vòng oxiran [7]. Dựa vào số liệu phổ  $^1\text{H-NMR}$  và dựa vào công thức ở mục 2.3. chúng tôi đã xác định được hàm lượng mol nhóm epoxy trong CSTNL là 25 %.

Trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  (Hình 1) của sản phẩm phản ứng giữa cao su thiên nhiên epoxy hoá với ancol isoamylic cũng cho các đỉnh phổ đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren của cao su thiên nhiên và cao su thiên nhiên epoxy hoá. Ngoài ra còn xuất hiện thêm các đỉnh phổ  $\delta = 3,67$  ppm và  $\delta = 3,47$  ppm là tín hiệu cộng hưởng của nhóm OH trong sản phẩm của phản ứng mở vòng epoxy;  $\delta = 1,27$  ppm là tín hiệu cộng hưởng của hai nhóm  $\text{CH}_3$  trong gốc isoamyl.

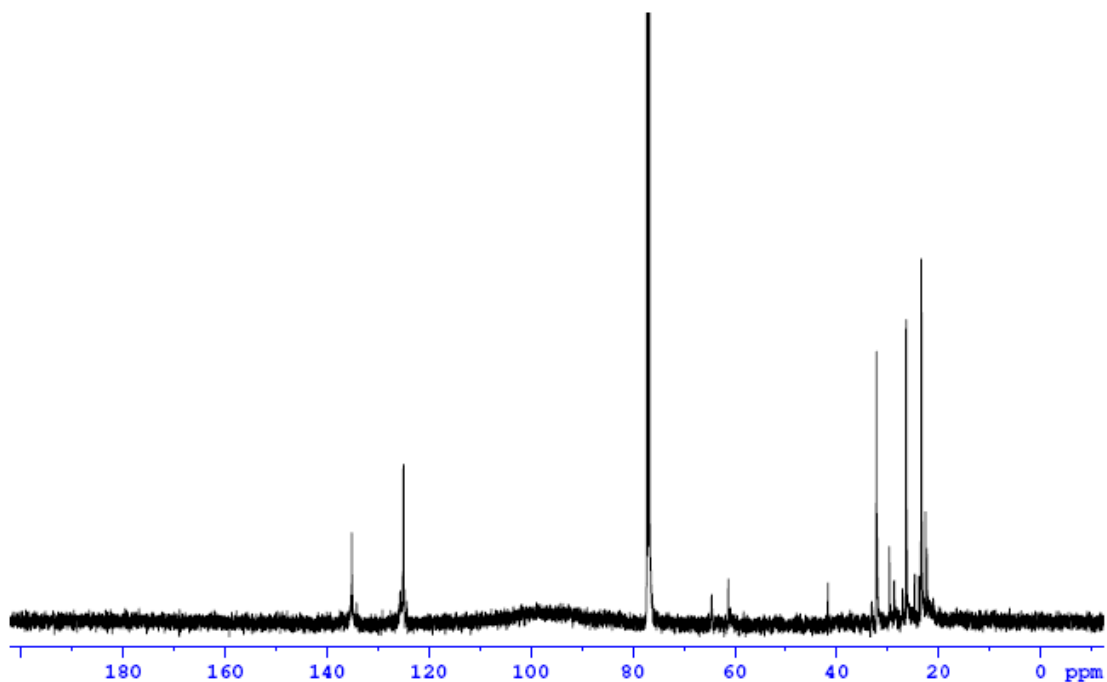


Hình 1. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  sản phẩm phản ứng giữa CSTNL-E và ancol isoamylic.

Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  và DEPT của CSTNL-E với độ chuyển dịch hoá học của 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren của CSTNL:  $\delta = 32,2$  ppm ( $\text{C}_1$ ),  $\delta = 135,0$  ppm ( $\text{C}_2$ ),  $\delta = 125,1$  ppm ( $\text{C}_3$ ),  $\delta = 26,4$  ppm ( $\text{C}_4$ ),  $\delta = 23,4$  ppm ( $\text{C}_5$ ).

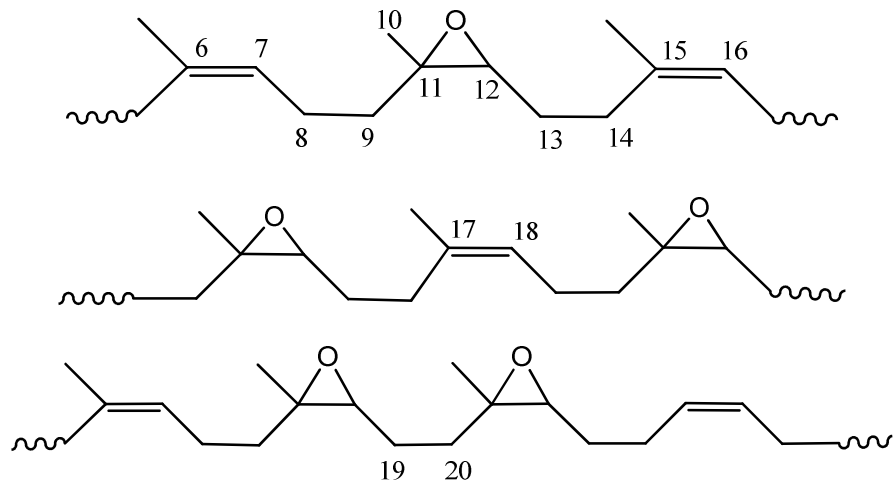


Ngoài ra trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của CSTNL-E còn xuất hiện thêm nhiều đỉnh phổ do sự epoxy hoá các liên kết đôi trong CSTNL:  $\delta = 134,3$  ppm ( $\text{C}_6$ ),  $\delta = 125,7$  ppm ( $\text{C}_7$ ),  $\delta = 23,9$  ppm ( $\text{C}_8$ ),  $\delta = 33,2$  ppm ( $\text{C}_9$ ),  $\delta = 22,3$  ppm ( $\text{C}_{10}$ ),  $\delta = 64,5$  ppm ( $\text{C}_{11}$ ),  $\delta = 60,8$  ppm ( $\text{C}_{12}$ ),  $\delta = 27,1$  ppm ( $\text{C}_{13}$ ),  $\delta = 28,7$  ppm ( $\text{C}_{14}$ ),  $\delta = 135,7$  ppm ( $\text{C}_{15}$ ),  $\delta = 124,5$  ppm ( $\text{C}_{16}$ ),  $\delta = 134,7$  ppm ( $\text{C}_{17}$ ),  $\delta = 124,9$  ppm ( $\text{C}_{18}$ ),  $\delta = 26,2$  ppm ( $\text{C}_{19}$ ),  $\delta = 29,7$  ppm ( $\text{C}_{20}$ ) [8].



Hình 2. Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  sản phẩm phản ứng giữa CSTNL-E và ancol isoamylic.

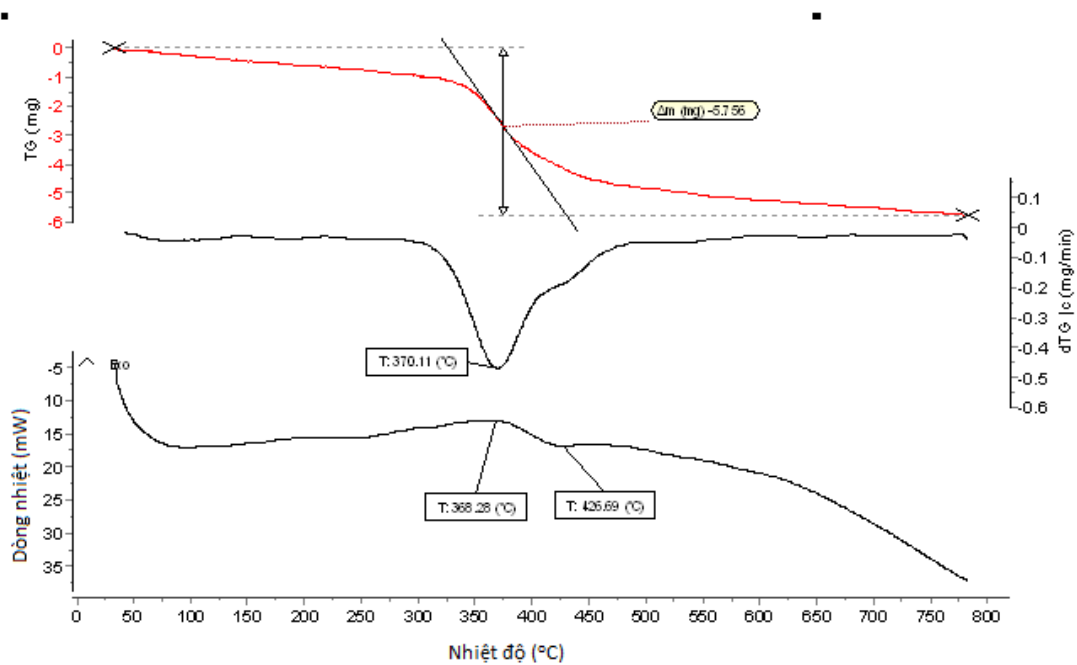
Trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  (Hình 2) kết hợp với phổ  $^{13}\text{C-DEPT}$  của sản phẩm phản ứng giữa cao su thiên nhiên epoxy hoá với ancol isoamylic chúng tôi nhận thấy ngoài những đỉnh phổ đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren chưa bị epoxy hoá và các đỉnh phổ của cacbon trong cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá còn xuất hiện thêm một số đỉnh phổ của các nguyên tử cacbon trong gốc isoamyl:  $\delta = 24,7$  ppm,  $\delta = 23,8$  (hai nhóm metyl),  $\delta = 22,4$  ppm (nhóm metilen) và  $\delta = 21,0$  ppm (nhóm metin).



Các dữ liệu phổ  $^1\text{H-NMR}$  và  $^{13}\text{C-NMR}$  ở trên đã xác nhận phản ứng giữa cao su thiên nhiên epoxy hoá và ancol isoamylic đã xảy ra ở nhóm epoxy và sự có mặt của gốc isoamyl cùng với nhóm hydroxyl trong sản phẩm tạo thành.

### 3.2. Khảo sát độ bền nhiệt của các polime

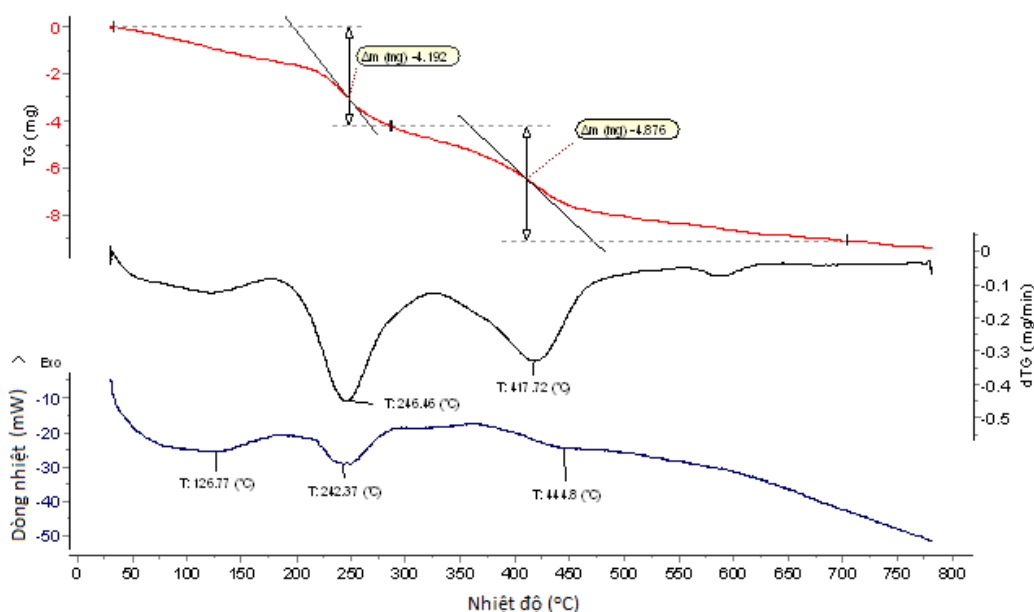
Theo giản đồ TGA của CSTNL-E (Hình 3) ta thấy đã xảy ra một quá trình giảm nhiệt độ rõ rệt tại  $370,1^\circ\text{C}$  và khối lượng hao hụt là  $2,46\text{ mg}$  ( $42,38\%$ ). Khi quan sát giản đồ vi phân dTGA ta thấy giá trị ở  $370,1^\circ\text{C}$  tương ứng với sự giảm khối lượng xảy ra nhanh với tốc độ  $0,468\text{ mg/phút}$ .



Hình 3. Giản đồ TGA của CSTNL-E.

Trên giản đồ DTA (Hình 3) cho thấy có một quá trình thu nhiệt ở nhiệt độ 368,3 °C và một quá trình tỏa nhiệt ở nhiệt độ 426,7 °C. Dựa vào số liệu và giản đồ ta thấy rằng trên 196,6 °C thì CSTNL-E bắt đầu bị phân hủy và tại nhiệt độ 368,3°C CSTNL-E phân hủy mạnh.

Từ giản đồ TGA (Hình 4) của sản phẩm phản ứng giữa CSTNL-E với ancol isoamylic ta thấy trong vùng nhiệt độ khảo sát có xảy ra hai quá trình giảm khối lượng rõ rệt ở 246,5 °C và 417,7 °C với sự thay đổi khối lượng xảy ra với nhiều bước kế tiếp, không tách rời khỏi nhau. Tỷ lệ hao hụt khối lượng tương ứng ở hai nhiệt độ này là 2,95 mg và 6,7 mg. Giai đoạn sau ứng với độ giảm khối lượng có thể do sự phân hủy của polime. Trên giản đồ DTA ta thấy có hai quá trình tỏa nhiệt ở 242,4 °C và 444,8 °C. Như vậy, polime sản phẩm có độ bền nhiệt thấp hơn so với CSTNL-E.



Hình 4. Giản đồ TGA của sản phẩm phản ứng giữa CSTNL-E và ancol isoamylic.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong công trình này, chúng tôi đã điều chế được CSTNL-E với hàm lượng mol nhóm epoxy là 25 % (được xác định bằng số liệu phổ  $^1\text{H-NMR}$ ) bằng phản ứng của cao su thiên nhiên lỏng có nhóm phenylhidrazon cuối mạch với axit 3-clo perbenzoic; đã sử dụng ancol isoamylic để mở vòng epoxy của CSTNL-E (xúc tác ceri amoni nitrat), nghiên cứu cấu trúc hóa học của các polime bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$  chứng minh đã xảy ra phản ứng mở vòng epoxy và sự xuất hiện của nhóm hydroxyl cùng nhóm isoamyl trong sản phẩm; khảo sát độ bền nhiệt của các polime điều chế được bằng phương pháp TGA cho thấy sản phẩm phản ứng giữa CSTNL-E với ancol isoamylic có độ bền nhiệt thấp hơn CSTNL-E.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Nguyen Viet Bac and Chu Chinh Huu - Synthesis and application of epoxidized natural rubber, J. Macromol. Sci., Part A, Pure Appl. Chem. A **33** (12) (1996) 1949-1955.

- 2 Azanam S. H., Kohjiya S. - Preparation and properties of epoxidized natural rubber network crosslinked by ring opening reaction, *Polymer gels and networks* 2 (1994) 219-227.
- 3 Chonlada Amornchaiyapitak, Wirach Taweepreda, Pramuan Tangboriboonrat - Modification of epoxidised natural rubber film surface by polymerisation of methyl methacrylate, *European Polymer Journal* **44** (2008) 1782–1788.
- 4 Lê Xuân Hiền, Thái Doãn Tĩnh, Văn Thị Tuyết Minh, Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu phản ứng của cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa với axit-3,5-đinitrobenzoic, *Tạp chí Hóa học* **44** (3) (2004) 265-269.
- 5 Deronuet D. , Brosse J. C., Challioui A. - 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 Hà Thúc Huy, Nguyễn Tuyết Nga, Lê Quang Hồng, Chu Phạm Ngọc Sơn - Phản ứng giảm cấp latex cao su thiên nhiên với sự có mặt của phenylhydrazin – Fe<sup>2+</sup>, *Tạp chí Hóa học* **28** (2) (1990) 22-26.
- 7 Burfield D. R., Lim K. L., 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.
- 8 Lê Đức Giang, Phạm Hữu Lý - Epoxy hoá cao su thiên nhiên lỏng có nhóm hydroxyl ở cuối mạch bằng axit 3-cloperbenzoic, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **49** (1) (2011) 49-54.

#### ABSTRACT

#### THE STUDY OF REACTION BETWEEN ISOAMYL ALCOHOL AND EPOXIDIZED LIQUID NATURAL RUBBER

Le Duc Giang

*Faculty of Chemistry, Vinh University, 182 Le Duan, Vinh city, Nghe An province*

Email: [Leducgiang@gmail.com](mailto:Leducgiang@gmail.com)

Epoxidized liquid natural rubber with 25 % mol epoxide content was prepared by reacting phenylhydrazone terminated liquid natural rubber with 3-chloroperbenzoic acid. The reaction between isoamyl alcohol and epoxidized liquid natural rubber catalysed by cerium ammonium nitrate was achieved in dichloromethane solution at 30 °C. Structure of polymers was determined by <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR, thermal stability of polymers also was investigated by thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that the epoxide ring opening epoxidized units lead to the formation of hydroxyl and isoamyl groups and thermal stability of product is lower than epoxidized liquid natural rubber.

*Keywords:* liquid natural rubber, epoxidized liquid natural rubber, isoamyl alcohol.