

TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT CỦA POLY(N-VINYL-PYRROLDON - co - ACRYLAMIT)

Phan Minh Tân^{1,*}, Nguyễn Văn Khôi², Trần Vũ Thắng², Nguyễn Văn Mạnh²,
Hoàng Thị Phương²

¹Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Tiên Kiên, Lâm Thao, Phú Thọ

²Viện Hóa học, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: minhtanhc@gmail.com

Đến Tòa soạn: 19/1/2016; Chấp nhận đăng: 15/9/2016

TÓM TẮT

Phản ứng đồng trùng hợp của N-vinyl pyrrolidon (VP) và acrylamit (AM) được nghiên cứu bởi quá trình trùng hợp gốc tự do trong dung môi nước, sử dụng hệ khơi mào amoni persulfat/L-ascorbic axit (APS/As). Ảnh hưởng của nhiệt độ, nồng độ monome và nồng độ chất khơi mào tới độ chuyển hóa của copolyme đã được nghiên cứu. Điều kiện tối ưu để monome chuyển hóa thành copolyme là : nhiệt độ 40 °C, thời gian 240 phút, nồng độ (theo khối lượng) của monome là 40 % và nồng độ chất khơi mào 1,5 %. Đặc trưng tính chất của copolyme được nghiên cứu bởi các phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR), phân tích nhiệt vi sai quét (DSC), và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA).

Từ khóa: copolyme N-vinyl-pyrrolidon-co-acryamit, N-vinyl-pyrrolidon, acryamit, đồng trùng hợp.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, copolyme của N-vinyl-pyrrolidon với acrylamit được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như chất kết dính trong sơn, chất dẫn thuốc trong y học, hấp thụ kim loại nặng ...[1]. Trên thế giới đã có nhiều tác giả nghiên cứu quá trình đồng trùng hợp giữa hai monome này. Ali Akyüz và cộng sự [2] đã tiến hành tổng hợp acrylamit và N-vinyl pyrrolidon bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do trong môi trường nước tại 60°C, hằng số đồng trùng hợp của VP và AM được xác định bằng phương pháp Kelen-Tudos cho thấy AM có khả năng phản ứng mạnh hơn VP ($r_{AM} = 2,03$ và $r_{VP} = 0,09$). Quá trình tổng hợp copolyme VP-AM trong môi trường nước sử dụng chất khơi mào azobisisobutyronitrin (AIBN) tại các nhiệt độ khác nhau cũng đã được Massarat và cộng sự [3] công bố, sự ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp, tỉ lệ các monome tới tính chất nhiệt của sản phẩm đã được tác giả đưa ra. Lili Xu và cộng sự [4] đã tiến hành tổng hợp copolyme VP-AM bằng phương pháp trùng hợp gốc sử dụng tetrametylenediamit, kali pesunfat và 2,2'-azobis-dihydroclorit là chất khơi mào, phản ứng thực hiện 24 giờ trong môi trường nước.

Bài báo này trình bày quá trình đồng trùng hợp gốc N-vinylpyrrolidon với acrylamit sử dụng chất xúc tác APS/As trong dung môi nước đã được nghiên cứu. Các tính chất của copolyme VP-AM được nghiên cứu bởi phổ hồng ngoại (IR), phân tích nhiệt vi sai quét (DSC), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

N-vinylpyrrolidon (VP, Merck), acrylamit (AM, Merck), được chung cất dưới áp suất chân không để loại bỏ chất ức chế và bảo quản lạnh trước khi sử dụng. L-ascorbic axit $\geq 99,5\%$ (As - Merck), amoni persulfat (APS - Merck) $\geq 99,5\%$, dietyl ete $\geq 99,5\%$ (Trung Quốc), nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp tiến hành

Quá trình trùng hợp VP và AM được tiến hành trong bình cầu 3 cổ 250 ml được gắn với thiết bị hồi lưu, đường dẫn ống sục khí nitơ, thiết bị khuấy, nhiệt độ được điều khiển bằng thiết bị ổn nhiệt. Hỗn hợp dung dịch các monome (hỗn hợp VP: AM tỉ lệ mol 1:1 trong dung môi nước) được đưa vào bình phản ứng qua phễu nạp liệu.

Oxy được loại khỏi dung dịch monome trong bình phản ứng ngay trước khi tiến hành phản ứng trùng hợp bằng cách thổi khí nitơ trong suốt quá trình phản ứng, nâng nhiệt độ hỗn hợp monome đến nhiệt độ nghiên cứu, cho xúc tác APS/As tỉ lệ mol 1:1 vào hỗn hợp phản ứng. Sau những khoảng thời gian nhất định, dừng phản ứng và làm lạnh hỗn hợp phản ứng xuống nhiệt độ phòng.

Hiệu suất chuyển hóa thành copolyme VP-AM hỗn hợp phản ứng trên được kết tủa bằng lượng dư dietyl ete và được tinh chế bằng cách hòa tan trong etanol và kết tủa lại bằng dietyl ete nhiều lần. Sau đó lọc và sấy chân không tới khối lượng không đổi. Hiệu suất chuyển hóa được tính theo công thức (1):

$$H = \frac{m}{m_0} \times 100 \% \quad (1)$$

trong đó: H – hiệu suất chuyển hóa monome (%); m – khối lượng sản phẩm thực tế thu được (g); m_0 – khối lượng monome ban đầu (g).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

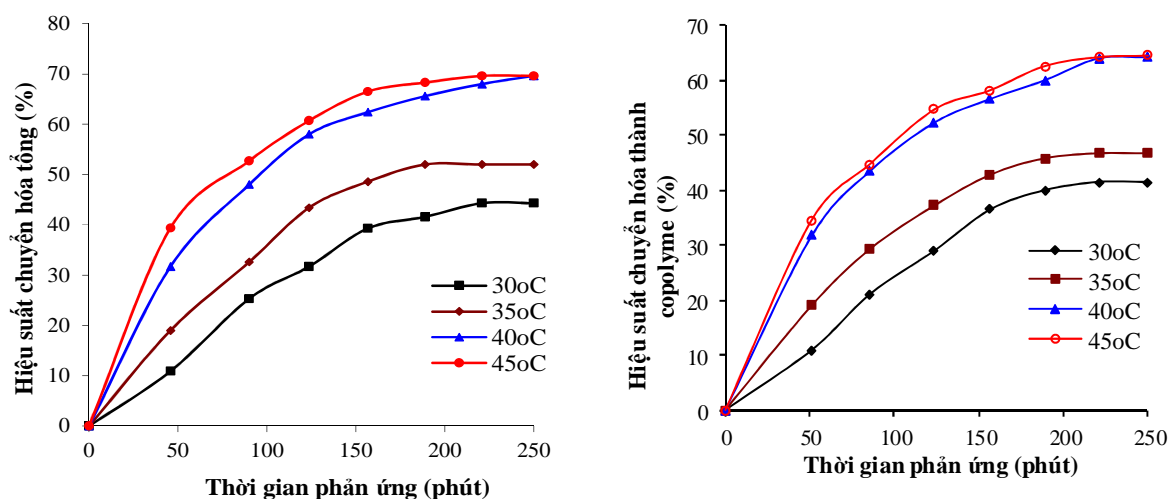
Phổ hồng ngoại được ghi trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR IMPACT Nicrolet 410 trong vùng $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ tại Phòng phổ hồng ngoại, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phân tích nhiệt vi sai quét (DSC) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các mẫu được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích nhiệt Shimadzu - Nhật Bản (Khoa Hoá học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội), trong môi trường khí trơ Argon, tốc độ nâng nhiệt $10 \text{ }^\circ\text{C/phút}$ (gia nhiệt từ nhiệt độ phòng tới $250 \text{ }^\circ\text{C}$ với nghiên cứu DSC và tới $600 \text{ }^\circ\text{C}$ với nghiên cứu TGA).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất của quá trình phản ứng

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới quá trình đồng trùng hợp VP và AM, phản ứng được tiến hành với các điều kiện nhiệt độ khác nhau thay đổi từ 30 – 45 °C tại nồng độ monome 30 %, nồng độ chất khơi mào 0,75 % khối lượng so với monome; tỉ lệ mol VP/AM = 1/1. Kết quả khảo sát hiệu suất chuyển hóa theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau được biểu diễn trên Hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng đến hiệu suất chuyển hóa.

Kết quả cho thấy rằng khi tăng nhiệt độ thì hiệu suất chuyển hóa tăng mạnh ở giai đoạn đầu (90 phút đầu) sau đó tăng chậm và không đổi sau 240 phút đối với tất cả các điều kiện thí nghiệm và sản phẩm thu được chủ yếu là các copolyme, hiện tượng này là do ban đầu các gốc tự do còn linh động dễ phản ứng, khi mạch phân tử phát triển dài hơn thì độ nhớt dung dịch tăng làm giảm hiệu suất chuyển hóa. Ngoài ra, việc tăng nhiệt độ từ 30 - 40 °C cũng làm tăng hiệu suất phản ứng hình thành copolyme. Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nhiệt độ (từ 40 – 45 °C) thì hiệu suất phản ứng giảm là do tốc độ của các phản ứng thứ cấp tăng (chuyển mạch, ngắt mạch), quá trình này được làm rõ hơn qua độ suy giảm \bar{M}_w và PDI (Bảng 1).

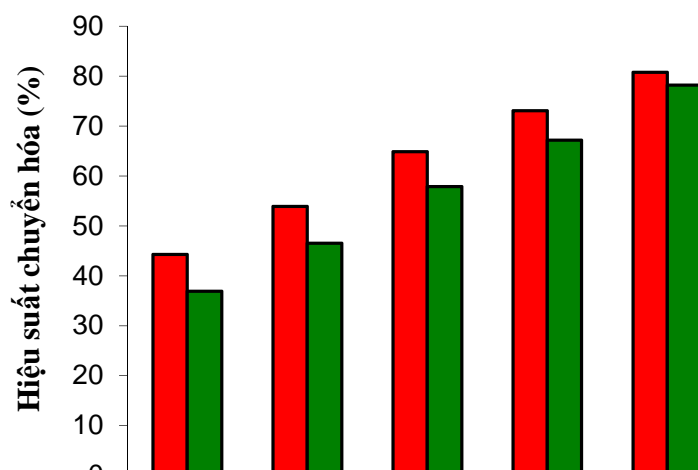
Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến \bar{M}_w và PDI của copolyme (VP-AM).

Nhiệt độ (°C)	30	35	40	45
\bar{M}_w (g/mol)	57300	55400	53300	50500
PDI	1,63	1,65	1,66	1,71

Từ các kết quả thu được, lựa chọn nhiệt độ phản ứng 40 °C và thời gian phản ứng là 240 phút để thực hiện cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào, quá trình phản ứng được thực hiện với các nồng độ chất khơi mào tỉ lệ mol APS/As (1/1) thay đổi trong khoảng 0,50÷1,75 % khối lượng so với monome, tại nhiệt độ phản ứng là 50 °C, thời gian phản ứng 240 phút, nồng độ monome 30 %, tỉ lệ mol VP/AM = 1/1. Sản phẩm được đánh giá thông qua hiệu suất chuyển hóa, \bar{M}_w và độ phân tán KLPT. Kết quả khảo sát được trình bày trong Hình 2 và Bảng 2.



(Hiệu suất chuyển hóa tổng - T%, Hiệu suất chuyển hóa thành copolymer - R%)

Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào tới hiệu suất chuyển hóa.

Kết quả cho thấy: Khi tăng nồng độ chất khơi mào thì hiệu suất chuyển hóa tăng là do tăng nồng độ chất khơi mào thì tốc độ phản ứng tăng, làm tăng tốc hiệu suất chuyển hóa. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ chất khơi mào thì tốc độ phản ứng ngắt mạch cũng tăng theo dẫn tới làm giảm \bar{M}_w của copolymer và độ phân tán khối lượng phân tử tăng, điều này được chỉ ra tại Bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào tới \bar{M}_w và PDI của copolymer (VP-AM).

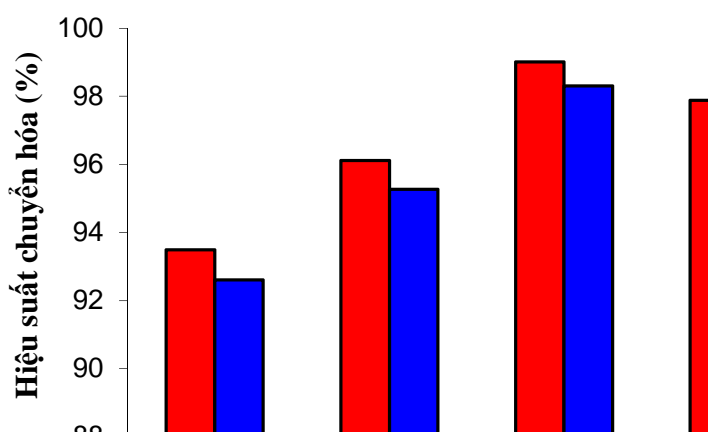
Nồng độ chất khơi mào (%)	\bar{M}_w (g/mol)	PDI
0,50	53300	1,66
0,75	49800	1,68
1,00	48600	1,69
1,25	47500	1,71
1,50	46100	1,72
1,75	43900	1,77

Hiệu suất chuyển hóa chỉ tăng khi nồng độ chất khơi mào tăng đến một giá trị nhất định, cụ thể ta thấy khi tăng nồng độ chất khơi mào lên 1,75 % thì hiệu suất chuyển hóa đạt thấp hơn so với nồng độ chất khơi mào 1,5 %, điều này có thể lí giải là do tốc độ phản ứng ban đầu lớn, phản ứng xảy ra hiện tượng cục bộ làm ảnh hưởng khả năng phản ứng của các monome. Với nồng độ

chất khơi mào là 1,50 % cho giá trị hiệu suất và \bar{M}_w là phù hợp. Lựa chọn nồng độ chất khơi mào cho là 1,50 % cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ monome

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ monome, phản ứng được thực hiện với các nồng độ monome khác nhau thay đổi từ 30 – 45 % tại nhiệt độ 50 °C, thời gian phản ứng 240 phút, nồng độ chất khơi mào 1,5 % khối lượng so với monome, tỉ lệ mol VP/AM = 1/1. Sản phẩm được đánh giá thông qua hiệu suất chuyển hóa, \bar{M}_w và độ phân tán KLPT. Kết quả được trình bày trong Hình 3 và Bảng 3.



(Hiệu suất chuyển hóa tổng - T%, Hiệu suất chuyển hóa thành copolyme - R%)

Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ monome tới hiệu suất chuyển hóa của phản ứng VP với AM.

Kết quả cho thấy rằng khi tăng nồng độ monome từ 30 - 40 % thì hiệu suất chuyển hóa tổng cũng như hiệu suất chuyển hóa thành copolyme tăng, điều này có thể giải thích là do khi tăng nồng độ monome làm tăng sự va chạm giữa các phân tử monome và gốc tự do và làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, khi nồng độ monome tăng lên 45 % thì hiệu suất chuyển hóa giảm là do nồng độ monome cao làm tăng các phản ứng thứ cấp, độ nhớt của dung dịch tăng nhanh cản trở sự di chuyển của gốc tự do cản trở quá trình phát triển mạch và ưu tiên quá trình ngắt mạch xảy ra, phản ứng xảy ra cục bộ, khó khống chế nhiệt. Điều này được thể hiện rõ hơn qua sự ảnh hưởng của nồng độ monome tới \bar{M}_w và PDI của copolyme.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ monome tới \bar{M}_w và PDI của (VP-AM).

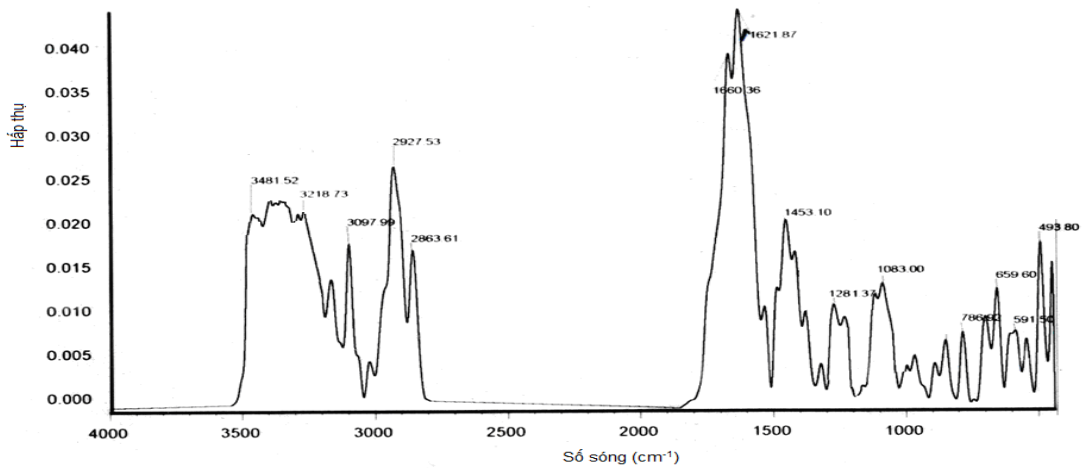
Nồng độ monome (%)	\bar{M}_w (g/mol)	PDI
30	49000	1,70
35	51200	1,72
40	53400	1,75
45	51200	1,78

Từ kết quả thu được, lựa chọn nồng độ monome 40 % là phù hợp.

3.4. Đặc trưng hóa lí của copolyme (VP-AM)

3.4.1. Phổ hồng ngoại (IR)

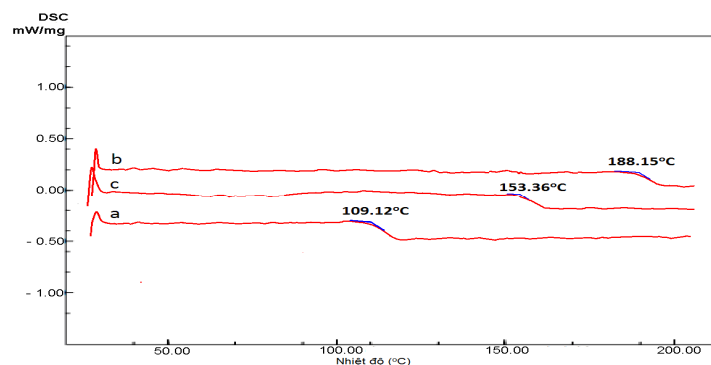
Phổ hồng ngoại của copolyme (VP-AM) được trình bày trong Hình 4.



Hình 4. Phổ hồng ngoại của copolyme (VP-AM).

Kết quả cho thấy, phổ IR của copolyme VP-AM xuất hiện tất cả các pic đặc trưng của các đơn vị mắt xích VP và Am, trong đó không thấy xuất hiện vị trí pic nổi bật C=C cho thấy sự đồng trùng hợp VP và AM đã xảy ra. Do sự tương tác của các nhóm chức liền kề trong đại phân tử polyme nên vị trí các pic có sự dịch chuyển nhỏ không đáng kể. Như sự xuất hiện hai pic dao động liền kề tại 1660 ($\nu_{C=O}$ trong AM) và 1621 ($\nu_{C=O}$ trong VP), bên cạnh đó dao động hóa trị của liên kết N-H cho xuất hiện pic dao động đặc trưng tại 3481 cm⁻¹, dao động hóa trị của liên kết C-H cho pic tại 2927 cm⁻¹, dao động của liên kết C-N cho xuất hiện pic hấp thụ tại 1281 cm⁻¹ và dao động của CH₂ trong vòng cho pic hấp thụ tại 1453 cm⁻¹.

3.4.2. Phân tích nhiệt vi sai (DSC)



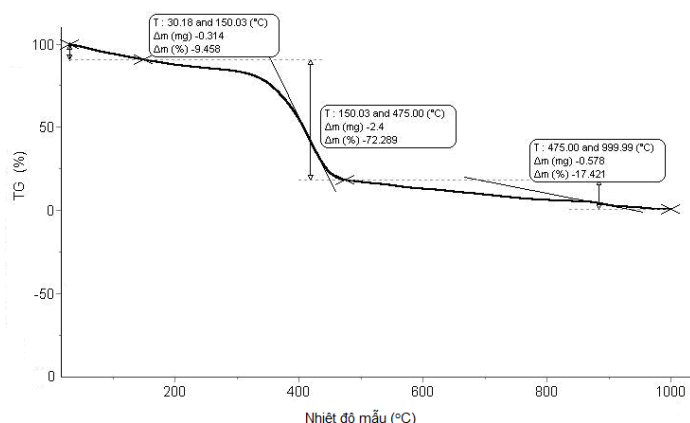
Hình 5. Giải đồ DSC của homopolyme VP (a); homopolyme AM (b) và copolyme (VP-AM) với tỉ lệ VP/AM 1:1 (c).

Giản đồ phân tích nhiệt DSC của sản phẩm homopolyme VP, homopolyme AM và copolyme (VP-AM) được trình bày trong Hình 5.

Từ giản đồ phân tích nhiệt DSC của copolyme (VP-AM) (Hình 5c) thấy rằng trên giản đồ chỉ xuất hiện một điểm $T_g = 153,36\text{ }^\circ\text{C}$ và giá trị nhiệt độ thủy tinh hóa của copolyme nằm ở giữa giá trị nhiệt độ thủy tinh hóa của homopolyme VP (Hình 5a) và homopolyme AM (Hình 5b). Kết quả trên cho thấy quá trình trùng hợp theo cơ chế gốc tự do bằng phương pháp trùng hợp dung dịch đã được thực hiện.

3.4.3. Phân tích nhiệt trọng lượng TGA của copolyme (VP-AM)

Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của copolyme (VP-AM) (1:1) được trình bày trong Hình 6.



Hình 6. Giản đồ TGA của copolyme VP-AM.

Trên giản đồ TGA của copolyme cho thấy xuất hiện 3 giai đoạn mất khối lượng:

Nhiệt độ từ 30 °C đến 150 °C ở đây chủ yếu là quá trình bay hơi của H₂O.

Nhiệt độ từ 159 °C đến 475 °C ở đây chủ yếu là quá trình nhiệt phân hủy các nhóm chức còn lại có chứa trong copolyme (VP-AM): CO, NH₂ tạo thành NH₃ và CO₂, quá trình phân hủy đạt 72,269%.

Quá trình nhiệt phân phân hủy copolyme (VP-AM) đạt gần như hoàn toàn (99,168 %) trong khoảng nhiệt độ từ trên 475 °C.

4. KẾT LUẬN

Quá trình đồng trùng hợp N-vinyl pyrrolidon và acrylamit sử dụng chất khơi mào là hệ oxi hóa khử APS/As đã được nghiên cứu bằng phương pháp trùng hợp dung dịch.

Điều kiện tối ưu cho quá trình đồng trùng hợp thu được là: nhiệt độ phản ứng là 40 °C thời gian phản ứng 240 phút, nồng độ chất khơi mào 1,5 %, nồng độ monome 40 %. Với các điều kiện này, hiệu suất chuyển hóa tạo thành copolyme là 98 %.

Các tính chất của copolyme được nghiên cứu bởi phổ hồng ngoại (IR), phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) cho nhiệt độ thủy tinh hóa $T_g = 153,36\text{ }^\circ\text{C}$ và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) xuất hiện ba giai đoạn mất khối lượng.

Lời cảm ơn. Chúng tôi xin trân thành cảm ơn Đề án Phát triển ngành Công nghiệp môi trường Việt Nam đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2015 - Bộ Công Thương đã tài trợ kinh phí cho chương trình nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bernabe´ L. Rivas, Eduardo D. Pereira, Ignacio Moreno-Villoslada - Water-soluble polymer–metal ion interactions, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 173–208.
2. Ali Akyüz, Ahmet Paril and Ahmet Giz - Reactivity ratios of acrylamide–vinyl pyrrolidone copolymerization system obtained by sequential sampling, *Journal of Applied Polymer Science* **100(5)** (2006) 3822–3827.
3. Massarat B. S. Osman, Amira Z. Dakroury, and Samia M. Mokhtar - Study on acrylamide-vinyl pyrrolidone copolymer, *Polyme Bulletin* **28** (1992) 181-188.
4. Lili Xu, Lixia Che, Jing Zheng, Guangsu Huang, Xiaorong Wu, Pengdao Chen, Liyu Zhang and Qiaoman Hu - Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer, *RSC Advances* **4** (2014) 33269-33278.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(N-VINYL-PYRROLDONE - co - ACRYLAMIDE)

Phan Minh Tân^{1,*}, Nguyen Van Khoi², Tran Vu Thang², Nguyen Van Manh², Hoang Thi Phuong²

¹*Viet Tri University of Industry, Tien Kien, Lam Thao, Phu Tho*

²*Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

*Email: *minhtanhc@gmail.com*

Copolymers of N-vinyl pyrrolidone (VP) and vinyl acryamide (Am) were prepared by free radical polymerization in a solution of water, using L- Ascorbic acid (As) and ammonium persulfate (APS) as an initiator. Effects of temperature, monomer and initiator concentration on monomer conversion into copolymer were studied. The monomer conversion into copolymer is highest at the following conditions: reaction temperature of 40 °C, reaction time of 240 min, monomer concentration of 40 % and initiator concentration 1.5 % (w/w). Properties of the copolymers were characterized by IR spectroscopy method, and also DSC and TGA analyses.

Keywords: copolymer N-vinyl-pyrrolidone-co-acryamide, N-vinyl-pyrrolidone, acryamide, copolymerization.