

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG TỔNG HỢP VÀ TRÙNG HỢP KHƠI MÀO BẰNG TIA TỬ NGOẠI CỦA DẦU VỎ HẠT ĐIỀU ACRYLAT HÓA

Lê Xuân Hiền\*, Mạc Văn Phúc, Đỗ Minh Thành

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

\*Email: [hien-vktn@hn.vnn.vn](mailto:hien-vktn@hn.vnn.vn)

Đến Tòa soạn: 19/2/2013; Chấp nhận đăng: 30/8/2013

## TÓM TẮT

Đã nghiên cứu phản ứng tổng hợp và trùng hợp khơi mào bằng tia tử ngoại của dầu vỏ hạt điều acrylat hóa (DVHĐA). Đã xác định được rằng phản ứng acrylat hóa dầu vỏ hạt điều (DVHĐ) bằng glyxydyl metacrylat (GMA) xảy ra nhanh chóng trong điều kiện đương lượng mol của DVHĐ và GMA, có mặt benzyltrietyl amoni clorit với hàm lượng 0,8 % tổng khối lượng của DVHĐ và GMA, nhiệt độ phản ứng 100 °C. Các nhóm epoxy trong hệ phản ứng hầu như chuyển hóa hoàn toàn sau 150 phút phản ứng trong điều kiện nêu trên. Tuy nhiên, cần phải dùng phản ứng trước thời gian nêu trên để tránh tạo gel trong khối phản ứng.

Nhờ tác dụng hóa dẻo của mạch hydrocacbon trong DVHĐ, các nhóm acrylat trong DVHĐA có thể trùng hợp nhanh chóng, đạt đến mức chuyển hóa 100 % khi trong hệ có một lượng nhỏ chất khơi mào quang I.184 và được chiếu tia tử ngoại.

Phản ứng đồng trùng hợp của các nhóm acrylat và các liên kết đôi của DVHĐ cũng xảy ra trong quá trình trùng hợp quang của hệ.

*Từ khóa:* dầu vỏ hạt điều, acrylat hóa, trùng hợp quang.

## 1. MỞ ĐẦU

Khai thác, sử dụng có hiệu quả dầu vỏ hạt điều (DVHĐ), một sản phẩm phụ của công nghiệp chế biến hạt điều, từ lâu đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu [1 - 9]. Có thành phần chính là cacdanol [1, 6, 7], dầu vỏ hạt điều tách bằng phương pháp nhiệt có thể biến đổi theo nhiều hướng, tạo nên các sản phẩm có ứng dụng trong một số lĩnh vực [2, 4 - 9]. Trong đó, phản ứng mở vòng nhóm epoxy của nhóm hydroxyl phenol trong DVHĐ và dẫn xuất tạo nên các dẫn xuất của DVHĐ có nhóm epoxy, acrylat sử dụng trong một số lĩnh vực cũng đã được thông báo [8, 9].

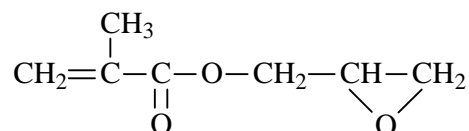
Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp DVHĐ acrylat hóa từ DVHĐ tách bằng nhiệt thương phẩm, glyxydyl metacrylat và phản ứng trùng hợp khơi mào bằng tia tử ngoại của sản phẩm acrylat hóa.

## 2. THỰC NGHIỆM

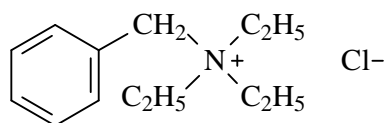
### 2.1. Nguyên liệu, hóa chất

– Dầu vỏ hạt điều (DVHĐ): Sử dụng loại thương phẩm trên thị trường Việt Nam, là một hỗn hợp của cacdanol và sản phẩm trùng hợp nhiệt (dime, trime) của cacdanol.

– Glyxydyl metacrylat (GMA): của hãng Merk (Đức), có công thức như sau:



– Xúc tác: Benzyltrietyl amoni clorit (BAC): của hãng Merk (Đức), có công thức như sau:



– Chất khơi mào quang dạng gốc I.184 của hãng Ciba (Thụy Sĩ).

### 2.2. Tổng hợp DVHĐ acrylat hóa

Phản ứng acrylat hóa DVHĐ được tiến hành trong điều kiện đương lượng mol của cacdanol và GMA, có mặt 0,8 % trọng lượng xúc tác BAC. DVHĐ, GMA và xúc tác BAC được đưa vào bình cầu ba cổ có gắn thiết bị khuấy và sinh hàn. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 100 °C. Các mẫu của hỗn hợp phản ứng được lấy ra theo các khoảng thời gian xác định để phân tích phổ hồng ngoại.

### 2.3. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều dầu vỏ hạt điều acrylat hóa (DVHĐA), I.184 theo tỉ lệ trọng lượng DVHĐA/I.184 = 100/1.

### 2.4. Khâu mạch quang

Khâu mạch quang được thực hiện trên máy chiếu tia tử ngoại FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Máy có đèn thủy ngân áp suất trung bình với cường độ ánh sáng 250 mW/cm<sup>2</sup>. Khi tốc độ băng chuyển 5 mét/phút, mỗi lần chiếu qua đèn tương ứng với thời gian 1,2 giây chiếu.

### 2.5. Phân tích hồng ngoại

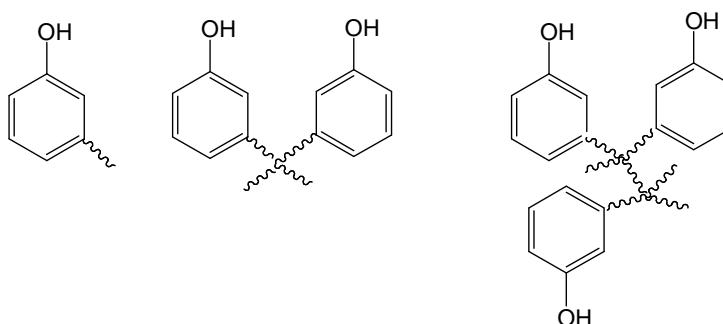
Phân tích hồng ngoại nguyên liệu và hỗn hợp của phản ứng theo thời gian được thực hiện trên máy FT-IR, NEXUS 670, Nicolet của Mỹ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu được tạo màng trên viên KBr.

Biến đổi các nhóm định chức được xác định dựa vào sự thay đổi của cường độ hấp thụ đặc trưng của chúng. Sự biến đổi này được xác định một cách định lượng bằng phương pháp nội chuẩn theo cường độ của hấp thụ tại 1591 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của vòng benzen, không thay đổi trong quá trình phản ứng.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

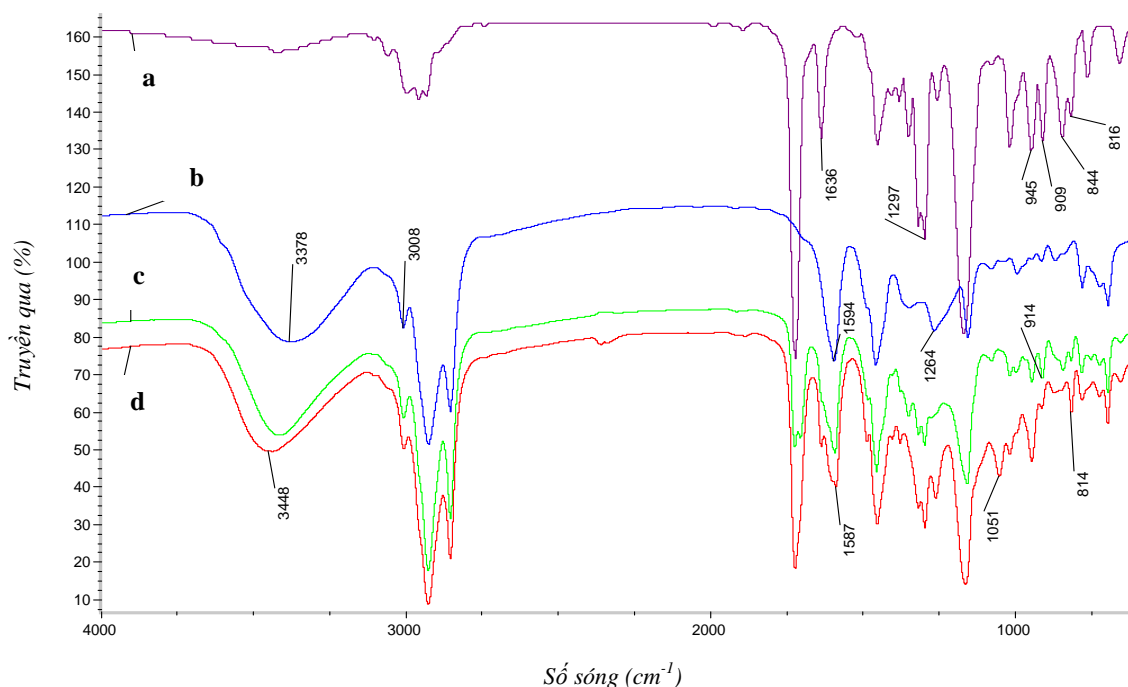
#### 3.1. Tổng hợp DVHĐA từ DVHĐ và GMA

Các kết quả phân tích sắc kí khí tính năng cao (HPLC) kết hợp khối phổ cho thấy thành phần chính của DVHĐ tách bằng nhiệt sử dụng trong công trình nghiên cứu này là một hỗn hợp của caddanol và các sản phẩm dime hóa, trime hóa của caddanol. Công thức hóa học của các chất này được giả thiết như sau:



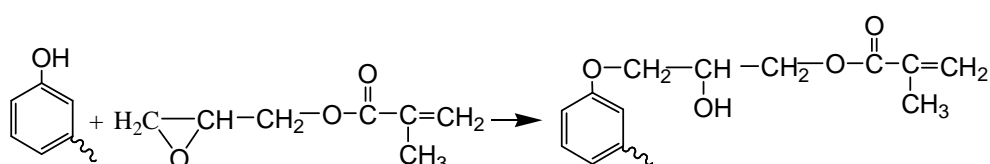
Phổ hồng ngoại của DVHĐ, GMA và hỗn hợp DVHĐ, GMA, BAC trước và sau 1 giờ phản ứng ở 100 °C được trình bày trên hình 1.

Từ hình 1 có thể thấy trên phổ hồng ngoại của DVHĐ có các hấp thụ tại 3378  $\text{cm}^{-1}$ , 3008  $\text{cm}^{-1}$ , 2926 và 2855  $\text{cm}^{-1}$ , 1594  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm hydroxyl phenol, liên kết đôi (của vòng benzen, trên mạch hydrocacbon ở vị trí meta trong vòng thơm), nhóm  $-\text{CH}_2-$ , vòng benzen. Trên phổ hồng ngoại của GMA có các hấp thụ tại 1722  $\text{cm}^{-1}$ , 909 và 844  $\text{cm}^{-1}$ , 1051  $\text{cm}^{-1}$ , 1636 và 816  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm carbonyl, nhóm epoxy, nhóm ete và liên kết đôi acrylat.



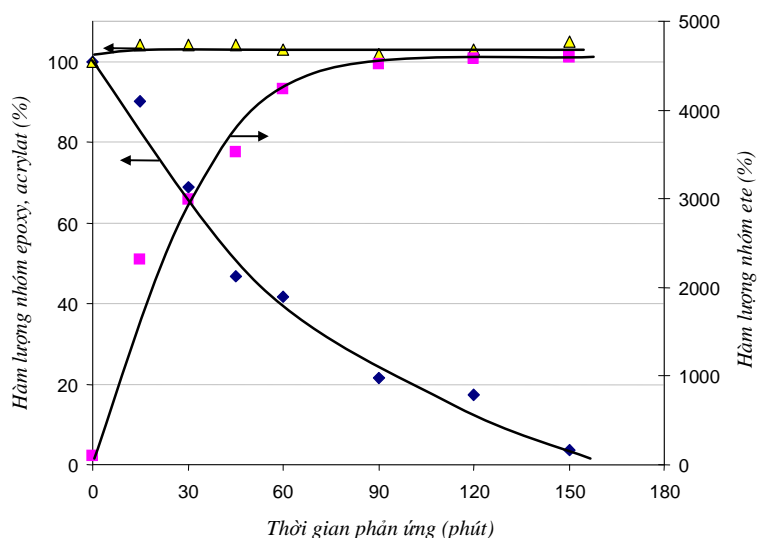
Hình 1. Phổ hồng ngoại của GMA (a), DVHĐ (b) và hỗn hợp DVHĐ, GMA, BAC trước (c) và sau 60 phút phản ứng ở 100 °C (d).

Phổ hồng ngoại của hỗn hợp DVHĐ, GMA và BAC trước khi tiến hành phản ứng acrylat hóa có các đỉnh hấp thụ nêu trên của các hợp phần với chuyển dịch không nhiều của đỉnh hấp thụ đặc trưng cho một số nhóm định chức trong hỗn hợp phản ứng so với phổ của từng hợp chất riêng rẽ. Ví dụ, đỉnh hấp thụ của nhóm acrylat trên phổ hồng ngoại của GMA là  $816\text{ cm}^{-1}$ , còn trong phổ của hỗn hợp là  $814\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh hấp thụ của nhóm epoxy trên phổ hồng ngoại của GMA là  $909\text{ cm}^{-1}$ , còn trên phổ của hỗn hợp phản ứng là  $914\text{ cm}^{-1}$ ... Tuy nhiên, trên phổ hồng ngoại của hỗn hợp DVHĐ, GMA và BAC sau 60 phút phản ứng hầu như không còn các đỉnh hấp thụ tại  $914\text{ cm}^{-1}$  và  $845\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm epoxy, cường độ hấp thụ tại  $1051\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm ete tăng lên đáng kể trong khi cường độ hấp thụ tại 2926 và 2855,  $1594\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $-\text{CH}_2-$  và vòng benzen hầu như không thay đổi. Cần chú ý hấp thụ đặc trưng cho nhóm hydroxyl tuy không thay đổi nhiều về cường độ nhưng thay đổi về dạng và có sự chuyển dịch của đỉnh hấp thụ về phía số sóng lớn hơn (từ  $3378\text{ cm}^{-1}$  chuyển đến  $3430\text{ cm}^{-1}$ ). Điều này có thể giải thích bằng phản ứng mở vòng nhóm epoxy trong GMA của hydroxyl phenol, tạo liên kết ete và nhóm hydroxyl ancol mới theo sơ đồ:



Từ các kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại nêu trên đã lựa chọn các hấp thụ tại  $914\text{ cm}^{-1}$ ,  $1051\text{ cm}^{-1}$  và  $814\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm epoxy, liên kết ete, liên kết đôi acrylat để xác định định lượng biến đổi của các nhóm định chức này dựa vào hấp thụ nội chuẩn tại  $1594\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho vòng benzen.

Biến đổi của các nhóm định chức nghiên cứu trong quá trình acrylat hóa DVHĐ bằng GMA ở  $100^\circ\text{C}$  được trình bày trên hình 2.



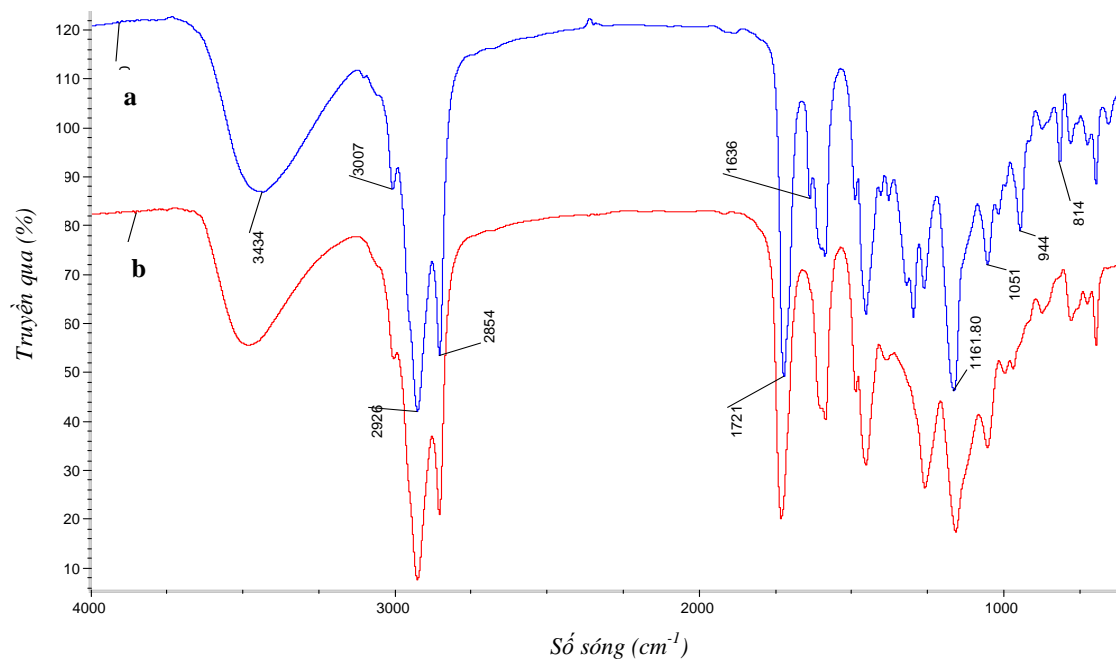
Hình 2. Biến đổi nhóm epoxy (◆), liên kết ete (■) và liên kết đôi acrylat (▲) trong quá trình phản ứng acrylat hóa DVHĐ bằng GMA ở  $100^\circ\text{C}$ .

Từ hình 2 có thể thấy phản ứng acrylat hóa DVHĐ bằng GMA ở  $100^\circ\text{C}$  khi có mặt BAC xảy ra nhanh chóng. Sau 150 phút phản ứng nhóm epoxy của GMA đã chuyển hóa hầu như hoàn toàn, tương ứng với lượng nhóm ete tạo thành nhiều nhất trong hệ phản ứng. Trong khi đó hàm

lượng liên kết đôi acrylat trong hệ hầu như không thay đổi. Tuy nhiên, ở thời điểm 150 phút phản ứng hệ bắt đầu tạo gel, dấu hiệu của phản ứng trùng hợp các liên kết đôi acrylat. Để tránh tạo gel trong hệ phản ứng cần dừng phản ứng acrylat hóa trước thời điểm 150 phút. Vì DVHĐ là hỗn hợp của cacdanol và các dime, trime của cacdanol nên dầu vỏ hạt điều acrylat hóa cũng là hỗn hợp các hợp chất tương ứng, có một, hai hay ba nhóm acrylat trong phân tử.

### 3.2. Phản ứng trùng hợp khơi mào bằng tia tử ngoại của hệ DVHĐA/I.184 = 100/1

Phổ hồng ngoại của hệ DVHĐA/ I.184 = 100/1 trước và sau 24 giây chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3.



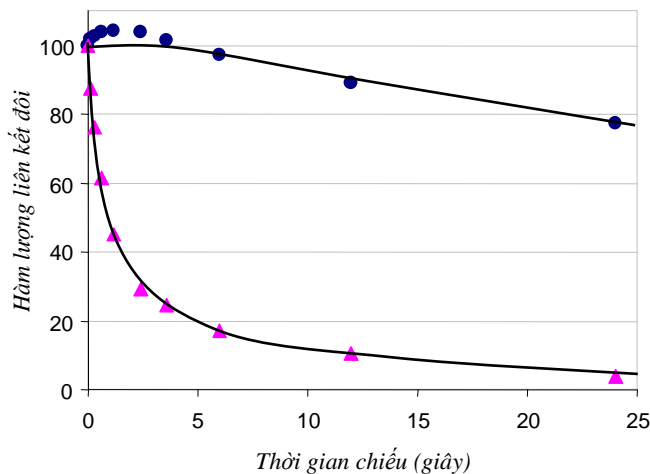
Hình 3. Phổ hồng ngoại của hệ DVHĐA/ I.184 = 100/1 trước (a) và sau 24 giây chiếu tia tử ngoại (b).

Từ hình 3 có thể thấy cường độ hấp thụ đặc trưng cho liên kết đôi acrylat tại 814 cm⁻¹ giảm mạnh, cường độ hấp thụ đặc trưng cho liên kết đôi trên mạch hydrocarbon của DVHĐ tại 3007 cm⁻¹ giảm trong khi cường độ các hấp thụ đặc trưng cho nhóm -CH₂- và nhóm carbonyl trong hệ hầu như không thay đổi sau 24 giây chiếu tia tử ngoại.

Biến đổi hàm lượng liên kết đôi acrylat, liên kết đôi trên mạch hydrocarbon của dầu trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ có tỷ lệ trọng lượng DVHĐA/ I.184 = 100/1 được trình bày trên hình 4.

Hình 4 cho thấy một lượng chất khơi mào quang theo cơ chế gốc nhỏ, có khối lượng 1 % so với DVHĐA trong hệ, đã khơi mào cho phản ứng trùng hợp nhóm acrylat xảy ra nhanh chóng. Sau 1,2 giây chiếu tia tử ngoại đã có gần 60 % nhóm acrylat chuyển hóa. Sau 5 giây chiếu tia tử ngoại lượng nhóm acrylat chuyển hóa đạt trên 80 %. Nhờ tác dụng hóa dẻo của gốc hydrocarbon trong cacdanol, mạch phát triển vẫn linh động khi nhiều nhóm acrylat đã chuyển hóa. Nhờ vậy, phản ứng trùng hợp các nhóm acrylat trong hệ có thể tiếp tục cho đến khi các liên kết đôi acrylat trong hệ chuyển hóa hầu như hoàn toàn, sau 25 giây chiếu. Tương tự như quá trình trùng hợp khơi mào bằng tia tử ngoại của các hệ có cả liên kết đôi acrylat và liên kết đôi trên mạch

hydrocacbon khác, phản ứng trùng hợp của liên kết đôi acrylat hoạt tính đã thúc đẩy các liên kết đôi trên mạch dầu tham gia, dẫn đến quá trình đồng trùng hợp. Màng phủ từ trạng thái lỏng, dính đã chuyển sang trạng thái rắn, khô.



Hình 4. Biến đổi hàm lượng liên kết đôi acrylat (▲), liên kết đôi (●) trên mạch hydrocacbon của dầu trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ có tỷ lệ trọng lượng DVHĐA/ I.184 = 100/1 trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

#### 4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu phổ hồng ngoại của dầu vỏ hạt điều, glyxydyl metacrylat, hỗn hợp của chúng với xúc tác trước và sau phản ứng acrylat hóa cũng như phổ hồng ngoại của hỗn hợp dầu vỏ hạt điều acrylat hóa với chất khơi mào quang I.184 trước và sau khi chiếu tia tử ngoại, đã lựa chọn được các hấp thụ tại  $909 - 914 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1051 \text{ cm}^{-1}$ ,  $816 - 814 \text{ cm}^{-1}$  và  $3008 - 3007 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm epoxy, ete, liên kết đôi acrylat và liên kết đôi trên mạch dầu để khảo sát biến đổi của các nhóm định chức này theo hấp thụ nội chuẩn tại  $1594 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho vòng benzen.

Phản ứng acrylat hóa trong điều kiện đương lượng mol dầu vỏ hạt điều và glyxydyl metacrylat, hàm lượng xúc tác benzyltrietyl amonium clorit 0,8% trọng lượng dầu và glyxydyl metacrylat ở  $100^\circ\text{C}$  sau 150 phút xảy ra gần như hoàn toàn. Tuy nhiên, để tránh phản ứng trùng hợp liên kết đôi acrylat cần dừng phản ứng acrylat hóa trước thời điểm này.

Nhờ khả năng hóa dẻo của mạch hydrocacbon trong dầu, có thể đạt chuyển hóa nhóm acrylat gần 100 % trong phản ứng trùng hợp khơi mào bằng tia tử ngoại của hệ trên cơ sở dầu vỏ hạt điều acrylat hóa và chất khơi mào quang I.184. Quá trình trùng hợp của hệ có sự tham gia của cả liên kết đôi acrylat và liên kết đôi trên mạch dầu.

**Lời cảm ơn.** Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Phiên, Lê Thanh Long, Phạm Ngọc Lân, Raubach H. - Thành phần và cấu tạo của vỏ hạt đào lộn hột Việt Nam, Tạp chí Hóa học **26** (9) (1988) 1-4.
2. Võ Phiên, Lê Thanh Long, Ngô Kế Thế và cộng sự - Polyme trên cơ sở cardanol. 1. Cardanol formandehyt và cardanol – epoxy, Tạp chí Hóa học **19** (2) (1981) 3-9.

3. Võ Phiên, Lê Thanh Long, Raubach H. - Các quy luật động học phản ứng cộng hợp giữa axit anacardic với các hợp chất epoxy có mặt của xúc tác muối amôn bậc 4. Bậc phản ứng và phương trình động học, Tạp chí Hóa học **25** (2) (1987) 18-22.
4. Võ Phiên, Nguyễn Thị Việt Triều, Lê Thanh Long, Phạm Thúy Hồng, Đặng Đức Lương - Xác định cấp chịu nhiệt của dây emay được bọc màng cách điện trên cơ sở cardanol biến tính, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **30** (4) (1992) 33-38.
5. Võ Phiên, Lê Thanh Long, Nguyễn Thị Việt Triều, Hoàng Ngọc Tảo, Phạm Thúy Hồng - Polyme trên cơ sở cardanol. (VII). Sơn dùng cho dây men điện tử trên cơ sở nhựa polyvinyl forman biến tính với nhựa fenol-cardanol-formandehyt, Tạp chí Hóa học **31** (1) (1993) 1-4.
6. Kattimuttathu I. Suresh and Vadi S. Kishanprasad - Synthesis, structure and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes, Ind. Eng. Chem. Res. **44** (13) (2005) 4504-4512.
7. Menon A.R.R., Pillai C.K.S., and Nando G.B. - Modification of natural rubber with phosphatic plasticizers: a comparison of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer with 2 – ethyl hexyl diphenyl phosphate, Eur. Polym. J. **34** (7) (1998) 923-929.
8. Ranjana Yadar and Deepak Srivastava - Studies on cardanol - based epoxidized novolac resin and its blends, Chemistry and Chemical Technology **2** (3) (2008) 173-184.
9. Guilherme M.R et al. - Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate, Carbohydrate Polymers **61** (4) (2005) 464-471.

#### ABSTRACT

##### STUDY OF THE REACTIONS OF SYNTHESIS AND UV – INITIATED PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLATED CASHEW NUT SHELL OIL

Le Xuan Hien\*, Mac Van Phuc, Do Minh Thanh

*Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

\*Email: [hien-vktn@hn.vnn.vn](mailto:hien-vktn@hn.vnn.vn)

The reactions of synthesis and UV- Initiated photopolymerization of acrylated cashew nut shell oil have been studied.

It was found that the reaction of acrylation of cashew nut shell oil by glycidyl methacrylate in equivalent molar condition of the compounds, in presence of the benzyltriethyl ammonium chlorid with the mass content 0.8 % of the oil and glycidyl methacrylate at 100 °C occurred rapidly. The epoxy groups of the systems was almost completely converted after 150 min of reaction. However, one has to stop the reaction earlier in order to avoid the gel formation.

Thanks to the plastisizing effect of the hydrocarbon chain in the oil the acrylate groups in the acrylated cashew nut shell oil can be polymerized fast, reaching almost 100 % conversion. The photopolymerization process involved the copolymerization of the double bonds of the oil chains and acrylate groups.

**Keywords:** cashew nut shell oil, acrylated, photopolymerization.