

CẮT MẠCH OXI HÓA CAO SU THIÊN NHIÊN DEPROTEIN HÓA BẰNG HYDROPEROXIT VÀ NATRI NITRIT

LÊ ĐỨC GIANG*, ĐINH MỘNG THẢO**, HOÀNG THỊ HƯƠNG**

TÓM TẮT

Cao su thiên nhiên lỏng có nhóm hydroxyl cuối mạch đã được điều chế bằng phản ứng cắt mạch oxi hóa cao su thiên nhiên deprotein hóa trong hỗn hợp toluen và nước ở 60°C trong 24 giờ, chất đồng thể tetrahydrofuran (THF) và chất khơi mào hydroperoxit/natri nitrit. Phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) đã xác định được khối lượng phân tử trung bình số, khối lượng phân tử trung bình khối và độ phân bố khối lượng phân tử của CSTNL lần lượt là $4,836 \times 10^3$ g/mol, $11,317 \times 10^3$ g/mol và 2,34. Cấu trúc hóa học của CSTNL được khẳng định bằng phương pháp phổ hồng ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Trong công trình này, chúng tôi cũng đã đề xuất cơ chế phản ứng cắt mạch và hydroxyl hóa cao su thiên nhiên tạo thành CSTNL trên cơ sở phân tích các dữ liệu và các công trình đã công bố.

Từ khóa: cao su thiên nhiên deprotein hóa, cao su thiên nhiên lỏng có nhóm hydroxyl cuối mạch, cắt mạch oxi hóa cao su thiên nhiên, phân hủy oxi hóa.

ABSTRACT

Oxidative depolymerization of deproteinized natural rubber using hydrogen peroxide and sodium nitrite as reagents

Hydroxyl terminated liquid natural rubber (HTLNR) was prepared by the depolymerization of deproteinized natural rubber (DPNR) in mixture of toluene and water at 60°C for 24 hours in the presence of hydrogen peroxide and sodium nitrite as an initiator and tetrahydrofuran (THF) as a homogenizing agent. GPC analysis revealed that the number-average molecular weight (M_n) and weight-average molecular weight (M_w) of HTLNR were found to be 4.831×10^3 g/mol and 11.317×10^3 g/mol, respectively, with polydispersity index (PDI) of 2.34. The chemical structure of HTLNR was determined by FTIR and $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopic analysis. Based on the analytical data the mechanism of depolymerization and hydroxylation of NR to form HTNR was also suggested.

Keywords: Deproteinized natural rubber (DPNR), hydroxyl terminated liquid natural rubber (HTLNR), depolymerization of natural rubber, oxidative degradation.

1. Mở đầu

Cao su thiên nhiên lỏng (CSTNL) là cao su thiên nhiên (CSTN) biến tính với có khối lượng phân tử khoảng 2000-20.000 đvC. CSTNL được sử dụng làm nguyên liệu để chế tạo keo dán, sơn, chất hóa dẻo trong công nghiệp cao su, vật liệu chống rung và

* PGS.TS, Trường Đại học Vinh; Email: leducgiang@gmail.com

** SV, Trường Đại học Vinh

chất chống thấm. Đặc biệt, CSTNL với nhóm chức cuối mạch được sử dụng làm chất tương hợp, chất biến tính cho các polyme blend và dùng để tổng hợp các copolyme khối. [6, 10, 11]

CSTNL được tổng hợp bằng phương pháp cắt mạch CSTN như cắt mạch nhiệt, cơ học, oxi hóa và quang hóa. Trong đó, phương pháp cắt mạch oxi hóa và quang hóa được sử dụng để tổng hợp CSTNL có chứa các nhóm chức ở cuối mạch [6]. Các tác nhân oxi hóa như phenylhydrazin- FeCl_2 [9], phenylhydrazin-oxi không khí, axit periodic [5], kali persulfat và propanal [1] đã được sử dụng để tổng hợp CSTNL và cao su thiên nhiên lỏng epoxy hóa từ latex của CSTN. Ravindran và cộng sự [10] đã tổng hợp được CSTNL có chứa nhóm hydroxyl cuối mạch bằng phương pháp phân hủy quang hóa dung dịch CSTN trong toluen ở nhiệt độ phòng với sự có mặt của hydro peroxit, tác nhân đồng thể là metanol và tetrahydrofuran (THF). Gần đây, Phạm Hữu Lí và cộng sự đã tổng hợp được CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch bằng phương pháp cắt mạch CSTN bởi tác nhân Fenton và Fenton quang hóa. [7]

Trong công trình này, chúng tôi đã tổng hợp được CSTNL có nhóm hydroxyl ở cuối mạch bằng phương pháp cắt mạch oxi hóa CSTN đã tách loại protein bằng hydro peroxit và natri nitrit; cấu trúc hóa học của CSTNL đã được khảo sát bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân; khối lượng phân tử và độ phân bố khối lượng phân tử được xác định bằng phương pháp sắc kí thẩm thấu gel (GPC) và đã đề nghị cơ chế của phản ứng cắt mạch và hydroxyl hóa tạo thành CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch.

2. Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Latex cao su thiên nhiên với hàm lượng cao su khô 30% về khối lượng ($M_n \sim 7,8 \times 10^6$ g/mol, pH $\sim 9,8$) được ổn định bằng amoniac được cung cấp bởi Công ty TNHH Đầu tư và Phát triển Đông Dương (Việt Nam).

Toluen, tetrahydrofuran (THF), natri dodexyl sunfat (SDS; 99%), metanol (Sigma-Aldrich, USA), hydroquinon, hydro peroxit, natri nitrit, ure, axit formic (Merck, Germany).

2.2. Chế tạo CSTN deprotein hóa và CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch

CSTN deprotein hóa được chế tạo bằng phương pháp xử lí latex CSTN với 0,2% ure và 1,0% natri dodexyl sunfat ở 30°C trong 60 phút theo quy trình của Kawahara và cộng sự [4]. Sau đó, latex cao su được đông tụ bằng metanol, rửa sạch sản phẩm nhiều lần bằng nước cất và sấy khô trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi.

Hòa tan 5,0 g CSTN deprotein hóa trong 100ml toluen trong 5 ngày. Cho 100 ml dung dịch đó vào bình cầu đáy tròn, 3 cổ, dung tích 250ml, được lắp ống sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế và đặt trên máy khuấy từ. Sau đó, 20 ml THF, dung dịch hydro peroxit

(0,1 mol), natri nitrit (0,1 mol) và 20 ml dung dịch axit formic 5% lần lượt được cho vào bình cầu. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ ở 60°C trong 24 giờ. Sau đó, thêm 2 ml dung dịch hydroquinon 0,5% vào để tắt mạch phản ứng. Hỗn hợp được phân thành hai lớp, tách lớp toluen ở trên và kết tủa bằng metanol thu được chất lỏng nhớt. Sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 70°C trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc hóa học của CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch được khảo sát bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Phổ hồng ngoại được đo trên máy Shimadzu Irprestige-21 (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội; phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ được đo trong dung môi CDCl_3 trên máy ADVANCE 125 MHz và ADVANCE 500 MHz (Bruker, Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

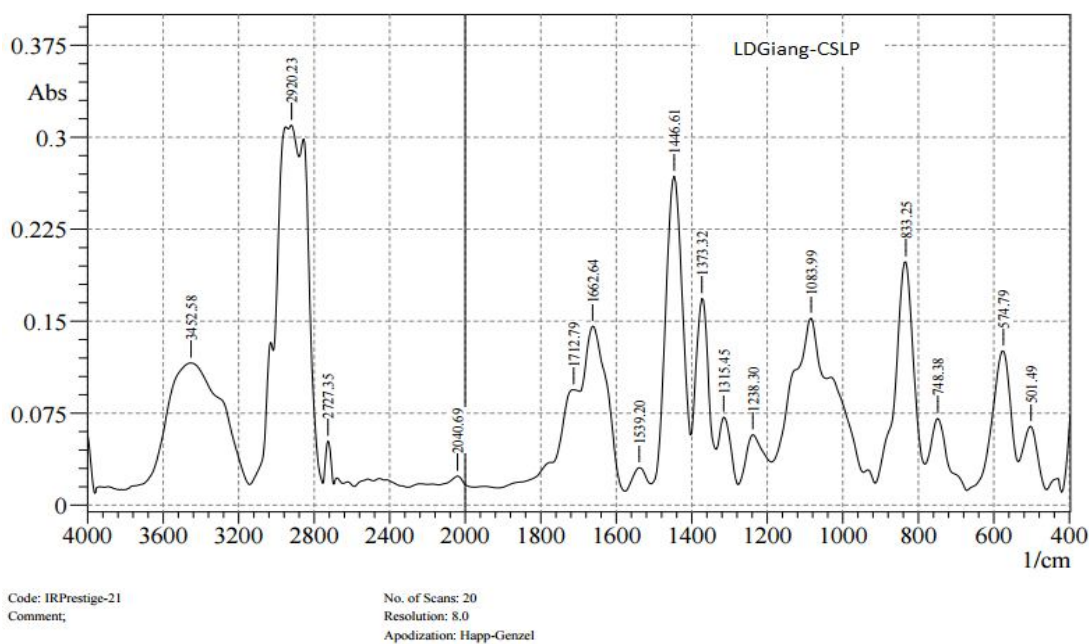
Khối lượng phân tử trung bình số, khối lượng phân tử trung bình khối và độ phân bố khối lượng phân tử của CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) với detector khúc xạ kế vi sai RID-10A (Shimadzu, Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội. Các phép đo được thực hiện ở 30°C sử dụng THF làm dung môi với tốc độ 1,0 ml/phút, chất chuẩn là polystyren với khối lượng phân tử khoảng từ $2,95 \times 10^3$ g/mol đến $4,22 \times 10^4$ g/mol.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc hóa học của cao su thiên nhiên lỏng

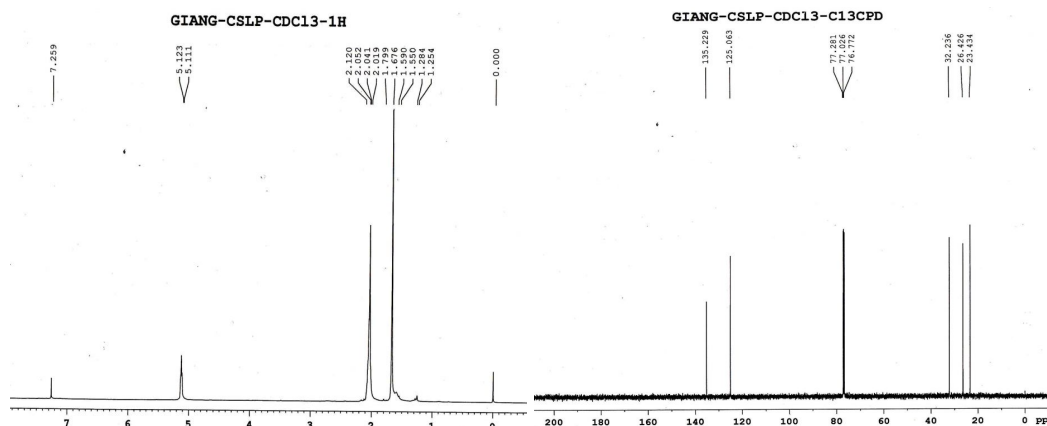
Trong phổ hồng ngoại của CSTNL (Hình 1) cho thấy các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc của *cis*-1,4-isopren trong CSTN như: Dao động hóa trị của liên kết C-H ở 2920cm^{-1} , dao động biến dạng của liên kết C-H ở 1446cm^{-1} ; đặc biệt các đỉnh phổ ở 1662cm^{-1} và ở 833cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết đôi C=C và dao động biến dạng của liên kết =C-H. Bên cạnh đó, còn xuất hiện dải phổ từ $3200\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm hydroxyl và đỉnh phổ ở 1373cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-OH. Điều đó cho thấy rằng đã có sự xuất hiện của nhóm hydroxyl bậc 1 trong CSTNL.

SHIMADZU



Hình 1. Phổ hồng ngoại của cao su thiên nhiên lỏng

Trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của CSTNL (Hình 2) xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-isopren của cao su thiên nhiên, đó là các pic ở $\delta = 1, 65\text{ppm}$, $2,05\text{ppm}$ và $5,12\text{ppm}$ lần lượt là độ chuyển dịch hóa học của proton trong nhóm metil (*s*, 3H), metilen (*brs*, 4H) và nhóm metin không no (*m*, 1H).



Hình 2. Phổ ^1H -NMR của CSTNL

Hình 3. Phổ ^{13}C -NMR của CSTNL

Từ phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của CSTNL (Hình 3) cho thấy các pic đặc trưng của 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc *cis*-1,4-isopren của CSTN: C₁ (32,22 ppm), C₂ (134,23 ppm), C₃ (124,45 ppm), C₄ (26,34 ppm) và C₅ (23,34 ppm). Ngoài ra, các pic với độ chuyển dịch hóa học ở 78,39 ppm, 76,98 ppm và 75,57 ppm là của các proton trong dung môi CDCl_3 chưa deuteri hóa.

Như vậy, các dữ liệu phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (^1H -NMR và ^{13}C -NMR) của CSTNL cho thấy CSTNL điều chế được có chứa nhóm hydroxyl cuối mạch và có cấu trúc *cis*-1,4-isopren của CSTN.

3.2. Khối lượng phân tử và độ phân bố khối lượng phân tử

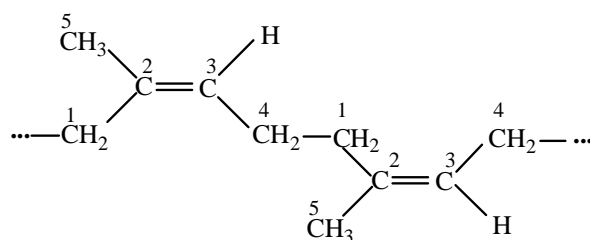
Khối lượng phân tử trung bình số (M_n), khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) và độ phân bố khối lượng phân tử của CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch được xác định bằng phương pháp sắc kí thẩm thấu gel (GPC) với detector khúc xạ kế vi sai RID-10A (Shimadzu, Nhật Bản). Kết quả phân tích cho thấy khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối của CSTNL tổng hợp được lần lượt là $4,836 \times 10^3$ g/mol và $11,317 \times 10^3$ g/mol, với độ phân bố khối lượng là 2,34 (Bảng 1).

Bảng 1. Khối lượng phân tử và độ phân bố khối lượng phân tử của CSTNL

Khối lượng phân tử trung bình số (g/mol)	Khối lượng phân tử trung bình khối (g/mol)	Độ phân bố khối lượng phân tử
$4,836 \times 10^3$	$11,317 \times 10^3$	2,34

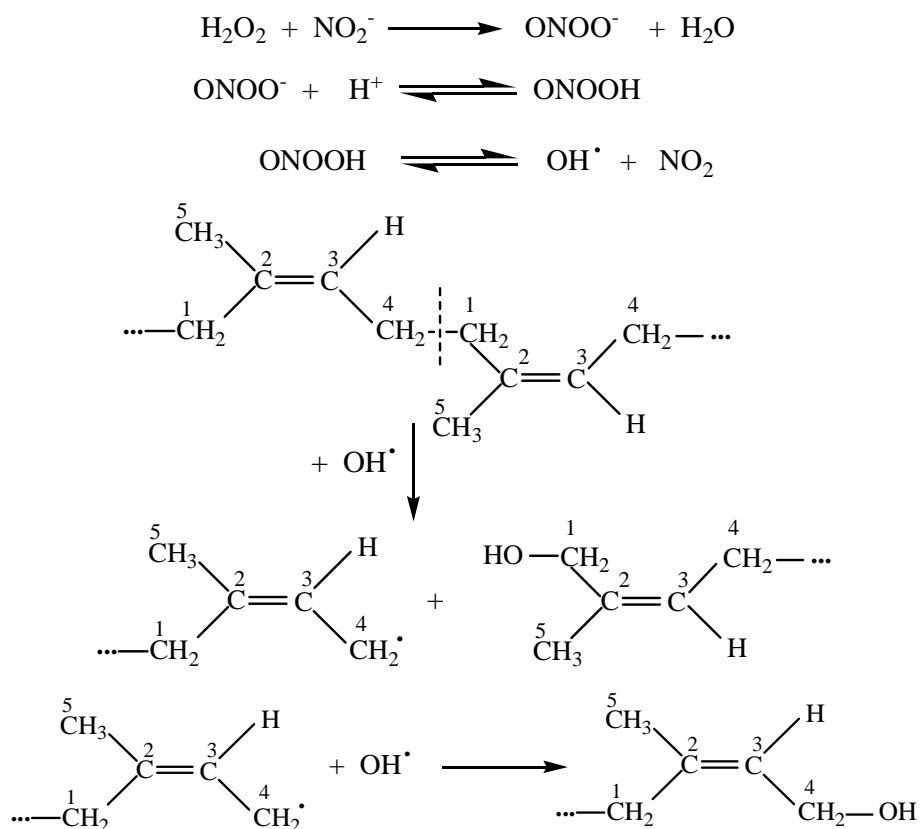
3.3. Cơ chế phản ứng cắt mạch và hydroxyl hóa

Trong phân tử CSTN, do cấu trúc dạng *cis* và mạch cacbon rất dài nên liên kết σ giữa các nhóm metilen (liên kết C1-C4) kém bền, dễ bị đứt dưới tác dụng của lực cơ học, nhiệt độ, gốc tự do hoặc bức xạ.



Đây chính là cơ sở của phản ứng cắt mạch làm giảm khối lượng phân tử của CSTN để tạo thành CSTNL đã được thảo luận trong nhiều công trình nghiên cứu trước đây [7, 10].

Trên cơ sở phản ứng tạo thành gốc hydroxyl từ phản ứng của hydro peroxit với natri nitrit trong môi trường axit [2, 5] và phản ứng cắt mạch CSTN bởi các tác nhân khác [7, 10], chúng tôi đề nghị cơ chế phản ứng cắt mạch CSTN deprotein hóa bởi hydro peroxit và natri nitrit trong môi trường axit tạo thành CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch như sau:



Sơ đồ 1. Cơ chế phản ứng cắt mạch và hydroxyl hóa CSTN

4. Kết luận

Bằng phương pháp cắt mạch CSTN deprotein hóa trong dung dịch toluen, với tác nhân oxi hóa là hydro peroxit và natri nitrit trong môi trường axit, đã điều chế được CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch với $M_n \sim 4,836 \times 10^3$ g/mol, $M_w \sim 11,317 \times 10^3$ g/mol và độ phân bố khối lượng phân tử $\sim 2,34$. Phản ứng được thực hiện ở 60°C trong 24 giờ với chất đồng thể là tetrahydrofuran. Cấu trúc hóa học của CSTNL đã được khảo sát bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Các dữ liệu phân tích thu được xác nhận đã xảy ra phản ứng cắt mạch oxi hóa CSTN tạo thành CSTNL có nhóm hydroxyl cuối mạch. Cơ chế phản ứng cắt mạch và hydroxyl hóa đã được đề nghị trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đã công bố.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chaikumpollert O., Sae-Heng K., Wakisaka O., Mase A., Yamamoto Y., Kawahara S. (2011), "Low temperature degradation and characterization of natural rubber", *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, pp.1989-1995.
2. Kennett E.C., Davies M.J. (2007), "Degradation of matrix glycosaminoglycans by peroxy nitrite/ peroxy nitrous acid: Evidence for a hydroxyl-radical-like mechanism". *Free Radic. Biol. Med.* **42**, pp. 1278-1289.
3. Kodama S., Nishi K., Furukawa M. (2003), "Preparation of low molecular weight natural rubber by ozonolysis of high ammonia latex". *J. Rubb. Res.*, **6**, pp.153-163.
4. Kawahara S, Klinklai W, Kuroda H, Isono Y. (2004), "Removal of proteins from natural rubber with urea", *Polym Adv Technol.*, **15**, pp.181-184.
5. Lehnig M. (1999), "Radical mechanisms of the decomposition of peroxy nitrite and the peroxy nitrite-CO₂ adduct and of reactions with L-tirosine and related compounds as studied by 15N chemically induced dynamic nuclear polarization". *Arch. Biochem. Biophys.* **368**, pp. 303-318.
6. Nor H.M., Ebdon J.R. (1998), "Telechelic liquid natural rubber: A review", *Prog. Polym. Sci.*, **23**, pp.143-177.
7. Pham H.L, Do B. T., Pham T. S., Le D. G. (2013), "Synthesis and characterisation of hydroxyl-terminated liquid natural rubber by photo-Fenton reaction", *ASEAN J. Sci. Technol. Dev.*, **30**, pp.29-36.
8. Phinyocheep P., Phetphaisit C.W., Derouet D., Campistron, I., Brosse, J.C. (2005), "Chemical degradation of epoxidized natural rubber using periodic acid: Preparation of epoxidized liquid natural rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, pp.6-15.
9. Huy H.T., Nga, N.T., Hong L.Q., Chu P.N.S. (1996), "Depolymerization of natural rubber latex using phenylhydrazine-FeCl₂ system", *Pure Appl. Chem*, **33**, pp.1923-1930.
10. Ravindran, T., Nayar M.R.G, Francis D.J. (1988), "Production of hydroxyl-terminated liquid natural rubber—Mechanism of photochemical depolymerization and hydroxylation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, pp.1227-1239.
11. Zainol I., Ahmad M.I., Zakaria F.A., Ramli, A., Marzuki, H.F.A., Aziz, A.A. (2006), "Modification of epoxy resin using liquid natural rubber", *Mater. Sci. Forum*, **517**, pp. 272-274.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 03-12-2015; ngày phản biện đánh giá: 06-3-2016;
ngày chấp nhận đăng: 17-3-2016)