

**PHÁT TRIỂN POLYME CHỨC NĂNG CAO: NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG
ĐỒNG TRÙNG HỢP GHÉP CỦA STYREN VÀO CAO SU THIÊN NHIÊN ĐÃ
LOẠI PROTEIN**

Đến tòa soạn 4 – 9 – 2014

**Trần Anh Dũng, Nguyễn Thị Nhân, Trần Duy Hưng, Trần Hải Ninh,
Nguyễn Huy Tùng, Phan Trung Nghĩa, Trần Thị Thúy**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Kawahara Seiichi

Trường Đại học Bách khoa Nagaoka

SUMMARY

**DEVELOPMENT OF HIGH FUNCTIONAL POLYMER: STUDY ON GRAFT –
COPOLYMERIZATION REACTION OF STYRENE ONTO DEPROTEINIZED
NATURAL RUBBER**

Styrene – deproteinized natural rubber (DPNR) grafting copolymerization using emulsion polymerization with tetraethylenepentamine (TEPA) - tert-butyl hydroperoxide (TBHPO) as a redox initiator was investigated. The DPNR was prepared by adding SDS (sodium dodecyl sulfate) and urea into the high-ammoniated natural rubber (HANR) latex and followed by centrifugation. DPNR was successfully prepared with lowest nitrogenous content about 0.015 % w/w by centrifugation at 10000 rpm for three times repetition. Then ¹HNMR was used to confirm the graft copolymer. The thermal properties of DPNR and graft styrene copolymer were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA). The result demonstrates the ability of styrene grafting to improve the thermal stability of DPNR.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cao su thiên nhiên (Natural rubber - NR) là một trong những nguồn nguyên liệu có giá trị cao, nó được ứng dụng

rộng rãi trong các ngành công nghiệp, vận tải, y tế bởi tính đàn hồi siêu việt và tính chất cơ lý của nó. Ngày nay, lượng NR chỉ mới đáp ứng được 42% nhu cầu

của thể giới. Sản lượng NR của thể giới tăng trong giai đoạn 2000 đến 2012 từ 6,76 đến 11,38 triệu tấn và nhu cầu tiêu thụ cũng tăng từ 7,34 đến 10,92 triệu tấn. Do đó, NR là nguồn nguyên liệu quan trọng và nhu cầu thị trường của nó cũng tăng trưởng trong tương lai [1].

Mặc dù NR có nhiều tính chất siêu việt, nhưng lại có một số tính chất như chịu dầu và chịu thời tiết chưa tốt. Ngoài ra, liên kết cacbon-cacbon trên mạch chính của cao su kém ổn định khi bị phơi ngoài ánh sáng, ozone, tia tử ngoại, không khí. Sự bẻ gãy mạch tăng lên rất mạnh khi nhiệt độ tăng. Do đó, biến tính cao su là cần thiết để có được những tính chất đáp ứng được yêu cầu sử dụng. Có rất nhiều phương pháp biến tính cao su chẳng hạn như epoxi hóa, hydro hóa, và ghép. Monome styren, metyl meta acrylat, copolyme metyl meta acrylat – styren, dimetyl amino etyl acrylat và dimetyl amino etyl meta acrylat thường được sử dụng trong phản ứng đồng trùng hợp ghép lên cao su thiên nhiên [1, 2].

Một vấn đề nữa ảnh hưởng đến tính chất ứng dụng của cao su thiên nhiên đó là lớp vỏ protein bao bọc xung quanh hạt cao su. Chính lớp vỏ này gây nên mùi khó chịu của cao su khi bị vi khuẩn xâm nhập và gây dị ứng đối với da người khi sử dụng. Lớp vỏ protein này cũng gây cản trở tới phản ứng biến tính cao su thiên nhiên. Do đó, để mở rộng ứng dụng của cao su thiên nhiên trong các ngành y tế, y sinh, vật liệu chức năng

cao,... việc loại bỏ lớp vỏ protein ra khỏi cao su thiên nhiên là điều thực sự cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu các quá trình phản ứng đồng trùng ghép của styren lên mạch cao su thiên nhiên đã loại protein.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Mủ cao su được sử dụng cho nghiên cứu là mủ cao su thương mại của Việt Nam có hàm lượng protein cao (HANR – high ammoniac natural rubber). Hàm lượng chất rắn (DRC) trong cao su là 30%. Urê được cung cấp bởi hãng Nacalai Tesque - Nhật Bản. Natri Dodecyl Sunfonat (SDS) được cung cấp bởi hãng Chameleon Reagent - Nhật Bản.

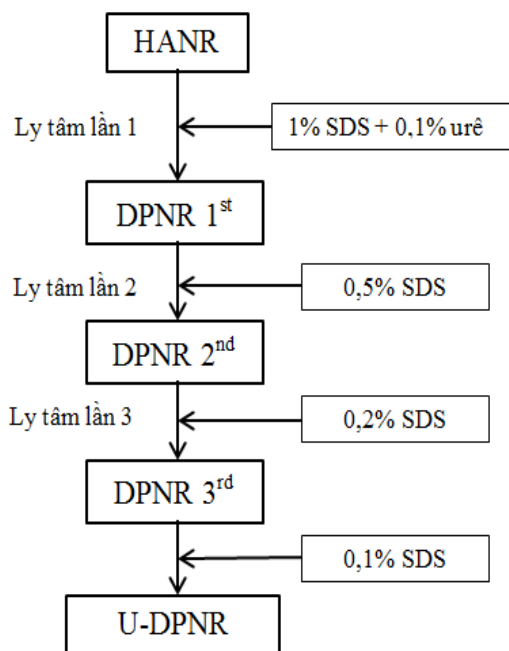
Nước cất dùng cho nghiên cứu là nước cất deion.

Các hóa chất sử dụng cho phản ứng đồng trùng hợp ghép như monome styren (S) có nồng độ là 95%, chất khơi mào oxy hóa khử gồm hai cấu tử TEPA (tetra etylen pentamin) và TBHPO (tert butyl hydro peroxit) đều được cung cấp bởi Sigma Adrich.

Các dung môi và hóa chất khác đều là hóa chất tinh khiết được cung cấp bởi Merck.

2.2. Chuẩn bị cao su cho phản ứng đồng trùng hợp ghép

2.2.1. Sơ đồ quy trình tách protein khỏi cao su.

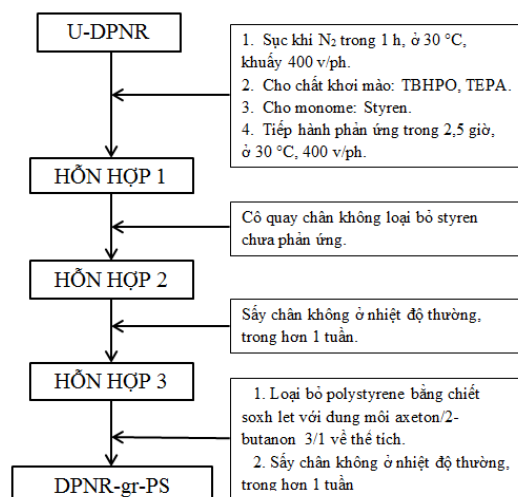


Hình 1. Sơ đồ quá trình thực hiện tách protein ra khỏi cao su bằng phương pháp ử urê

Cao su đã tách protein (Deproteinized Natural Rubber – DPNR) để chuẩn bị cho phản ứng đồng trùng hợp ghép được thực hiện theo phương pháp ử urê (U-DPNR) [4], được chỉ ra theo sơ đồ 1 (hình 1).

2.2.2. Sơ đồ quá trình đồng trùng hợp

Quá trình đồng trùng hợp được thực hiện theo sơ đồ 2 (hình 2) với các bước sau: Đầu tiên mẫu U-DPNR được đưa vào bình phản ứng thủy tinh 500 ml với hệ thống khuấy cơ học. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 400 vòng/phút dưới điều kiện sục nitơ trong 1h để đuổi hết oxy hòa tan trong mẫu cao su.



Hình 2. Sơ đồ quá trình ghép styren vào DPNR

2.3. Đặc trưng hóa

Hàm lượng nitơ trong cao su được xác định bằng phương pháp Kjeldahl theo phương pháp xác định của Viện nghiên cứu cao su Malayxia [3]. Hàm lượng nitơ liên hệ với hàm lượng protein theo hệ số là 6,25, hệ số này được sử dụng để xác định hàm lượng protein từ hàm lượng nitơ.

Phổ ¹HNMR được ghi lại trên máy JEOL JNM-ECA400II với mẫu được hòa tan trong dung môi CDCl₃.

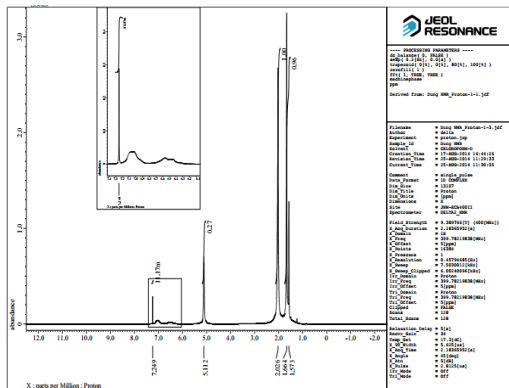
Nhiệt độ hóa thủy tinh (Glass transition temperature – T_g) của cao su trước khi tách protein NR, sau khi tách protein DPNR và sau khi đồng trùng hợp ghép với styrene DPNR-gr-PS (cao su đã tách protein được đồng trùng hợp ghép với styrene) được xác định bằng phương pháp quét nhiệt vi phân (Differential scanning calorimetry – DSC) sử dụng thiết bị DSC 7020 Exstar. Mẫu được làm lạnh tới – 90°C sử dụng nitơ lỏng và

tăng nhiệt độ tới 160 °C với tốc độ tăng nhiệt là 10°C/phút.

Phân tích nhiệt (Thermal Gravimetric Analysis - TGA) được thực hiện với thiết bị Shimadzu DTG-60H với tốc độ tăng nhiệt là 10°C/phút trong môi trường khí argon với nhiệt độ khoảng 30-800°C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

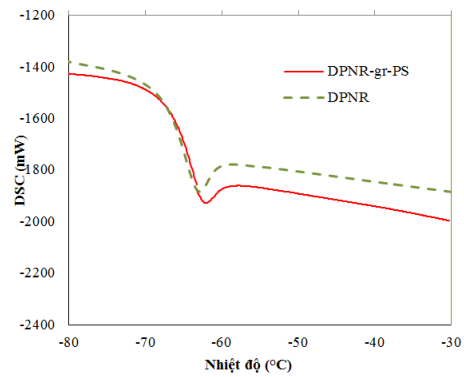
3.1. Chứng minh phản ứng đồng trùng hợp ghép



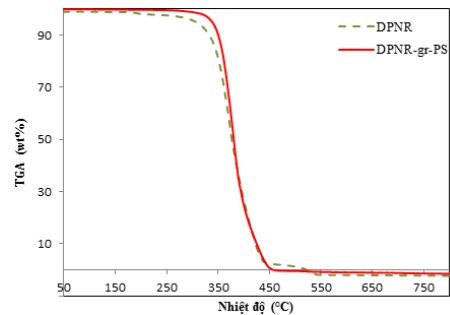
Hình 3. Phổ ^1H NMR của DPNR-g-S

Phản ứng đồng trùng hợp ghép của styren vào DPNR được chứng minh bởi phổ cộng hưởng từ proton ^1H NMR (hình 3). Pic ở 1,67; 2,03 và 5,12 chỉ ra proton tương ứng ở nhóm metyl, metylen và metin chưa bão hòa. Mặt khác, ở phổ ^1H NMR của DPNR-gr-PS chỉ ra các pic mới ở 6,5-7 ppm của proton thuộc nhóm phenyl. Cường độ của pic này phụ thuộc vào lượng styren đã được ghép vào mạch.

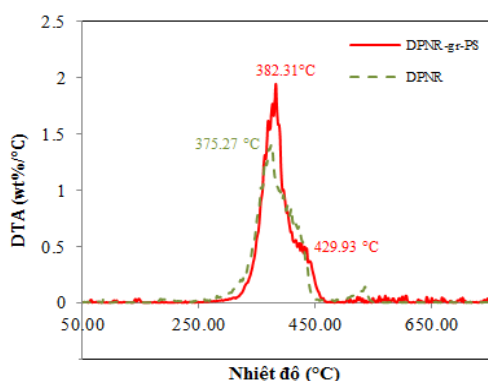
3.2. Phân tích nhiệt



Hình 4. DSC của DPNR và DPNR-gr-PS
Tính chất nhiệt của DPNR và DPNR-gr-PS được nghiên cứu bởi DSC. Nhiệt độ hóa thủy tinh T_g của DPNR là $-63,05\text{ }^\circ\text{C}$ trong khi DPNR-gr-PS là $-61,94\text{ }^\circ\text{C}$. Có sự dịch chuyển nhẹ T_g của DPNR và DPNR-gr-PS mà nguyên nhân là sự tạo liên kết ngang hay sự tăng tương tác phân tử giữa các nhóm phân cực của cao su đã được ghép styren.

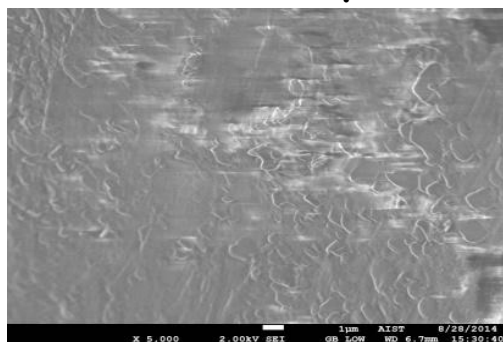


Hình 5. TGA của DPNR và DPNR-gr-S
Đường cong phân tích nhiệt TGA và DTA của DPNR và DPNR-gr-PS được chỉ ra ở hình 5 và 6. Trong hình 5 và 6 cho thấy nhiệt độ phân hủy duy nhất của DPNR là $375,27\text{ }^\circ\text{C}$ trong khi đó DPNR-gr-PS có hai nhiệt độ phân hủy ở $382,31\text{ }^\circ\text{C}$ và sau đó ở $429,93\text{ }^\circ\text{C}$. Điều này chỉ ra rằng việc đồng trùng hợp ghép của styrene vào DPNR cải thiện sự ổn định nhiệt của cao su.



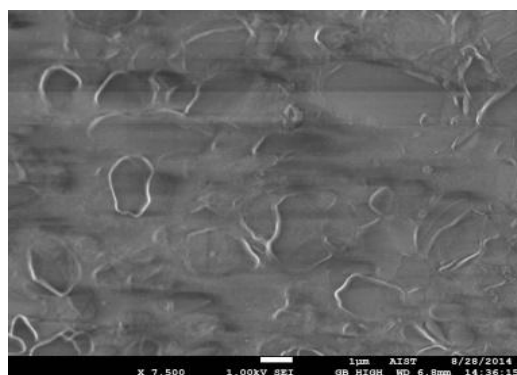
Hình 6. DTA của DPNR và DPNR-g-S

3.2. Phân tích hình thái học



Hình 7. Ảnh SEM của DPNR

Ảnh SEM của DPNR và DPNR-gr-PS hình 7 và hình 8 cho thấy một kích thước đường kính lớn hơn của copolyme ghép so với DPNR. Đó có thể do các phân tử styren được ghép trên bề mặt của các hạt cao su như là một loại lõi-vỏ.



Hình 8. Ảnh SEM của DPNR-g-S

4. KẾT LUẬN

Quá trình đồng trùng hợp ghép của styrene vào DPNR đã được thực hiện

thành công trong hệ latex. Bằng việc phân tích phổ ^1H NMR đã cung cấp bằng chứng chắc chắn rằng styrene được ghép vào mạch DPNR. Các phân tử styrene được ghép trên bề mặt của các hạt cao su như là một loại lõi-vỏ và có đường kính lớn hơn so với DPNR. Sự gia tăng nhiệt độ phân hủy nhiệt của copolymer ghép chỉ ra rằng việc ghép styrene lên cao su cải thiện sự ổn định nhiệt của DPNR.

LỜI CẢM ƠN

“Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2013.41”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pinyo Wongthong, Charoen Nakason, Qinmin Pan, Garry L (2013). Rempel and Suda Kiatkamjornwong, Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride, European Polymer Journal, p 4036-4045.
2. Torpong Sittiphan, Pattarapan Prasassarakich and Sirilux Poompradub, Styrene grafted natural rubber reinforced by in situ silica generated via sol-gel technique, Materials Science and Engineering B 181, p39-45 (2014)
3. Rubber Research Institute of Malaysia. SMR Bulletin No. 17; (1973)
4. Kawahara S, Klinklai W, Kuroda H, Isono Y (2004). Removal of proteins from natural rubber with urea. Polymers for Advanced Technologies 15(4) p181–184.