

TỔNG HỢP CAO SU THIÊN NHIÊN LÔNG CÓ NHÓM HYDROXYL CUỐI MẠCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP FENTON QUANG HOÁ

1. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG FENTON QUANG HOÁ

Phạm Hữu Lý^{1,*}, Đỗ Thị Bích Thanh¹, Kim Thúy Hồng¹, Lê Quang Tuấn¹,
Phạm Tùng Sơn¹, Lê Đức Giang²

¹Viện Hóa học, Viện KHCNVN

²Đại học Vinh

*Liên hệ với tác giả: huulyp@yahoo.com

Đến Tòa soạn ngày: 12/11/1010; Nhận đăng ngày: 30/8/2011

1. MỞ ĐẦU

Cao su thiên nhiên lông (CSTNL) là một loại cao su thiên nhiên (CSTN) có trọng lượng phân tử trung bình (Mn) thấp (khoảng dưới 20.000), được điều chế từ dung dịch CSTN hoặc latex CSTN bằng một số phương pháp thích hợp. Đến nay, CSTNL chủ yếu được điều chế bằng 3 phương pháp chính [1]:

- (a) phương pháp ôxy hoá CSTN ở nhiệt độ và áp suất cao;
- (b) phương pháp ôxy hoá khử CSTN (Redox), và
- (c) phương pháp phân huỷ quang hoá CSTN.

Trong các phương pháp kể trên, hai phương pháp sau cùng (b) và (c) được nghiên cứu, phát triển và ứng dụng rộng rãi nhất hiện nay.

Phương pháp (b) còn gọi là phương pháp phenylhydrazine, do các nhà khoa học Pháp (R. Pautrat và cộng sự) phát minh [2 - 4], trong đó sử dụng hệ redox phenylhydrazine/ ôxy không khí để phân huỷ dung dịch CSTN hoặc latex CSTN tạo thành nhiều loại CSTNL có các nhóm chức phenylhydrazone (PhZ), có trọng lượng phân tử trung bình (Mn) nằm trong khoảng từ 3.000 đến 20.000; hệ số đa phân tán khá rộng (khoảng 1,8 - 3,2) và chỉ số nhóm định chức PhZ trung bình ~1,6 - 1,8. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp (b) là sử dụng phenylhydrazine, một hợp chất độc hại ảnh hưởng đến sức khoẻ và môi trường.

Phương pháp phân huỷ quang hoá (c) do nhà khoa học Ấn Độ (T. Ravindran và cộng sự) phát minh [5 - 6], trong đó ánh sáng tử ngoại và hydrogen peroxide (H₂O₂) được dùng để phân huỷ dung dịch CSTN tạo thành các loại CSTNL có các nhóm chức hydroxyl cuối mạch (CSTNL-OH), có Mn nằm trong khoảng 3.000 - 20.000; hệ số đa phân tán khoảng 1,8 - 2,0 và chỉ số nhóm định chức hydroxyl trung bình ~1,8 - 2,0. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp (c) là thời gian phản ứng dài, không kinh tế.

Gần đây, các phương pháp oxy hoá tiên tiến (*Advanced Oxidation Process-AOPs*) được đặc biệt quan tâm nghiên cứu và phát triển, bao gồm: O_3/UV ; H_2O_2/UV ; $O_3/H_2O_2/UV$; $H_2O_2/Fe(II)$; TiO_2/UV ; and $TiO_2/H_2O_2/UV$. Quá trình xúc tác phân huỷ H_2O_2 tạo thành các gốc tự do hydroxyl bằng $FeSO_4$ gọi là phản ứng Fenton. Khi kết hợp $H_2O_2 / Fe(II)$ và ánh sáng (UV) thì đây là phương pháp Fenton quang hoá (*Photo Fenton Process*). Hiện nay, phương pháp này được đặc biệt quan tâm nghiên cứu phát triển và được coi là một trong các phương pháp AOPs có hiệu quả cao nhất trong việc phân huỷ các loại chất độc hại khó bị phân huỷ [7 - 9]. Đặc điểm quan trọng nhất của phương pháp này là phản ứng xảy ra nhanh ở ngay nhiệt độ và áp suất thường, ít sản phẩm phụ, quy trình tương đối đơn giản, không sử dụng các hoá chất độc hại, đặc biệt là sử dụng ánh sáng mặt trời là nguồn năng lượng rẻ tiền nên có thể giảm giá thành sản phẩm.

Một số tác giả đã ứng dụng phương pháp Fenton quang hoá để phân huỷ một số loại polyme như các loại copolyme khối giữa acrylamit và axit acrylic [10], polycloropren [11], aminosilicon [12], CSTN và polycloropren cũng như các loại vật liệu blend trên cơ sở CSTN [13], polyvinyl alcohol (PVA) [14], polyethyleneglicol (PEG), polyacrylamit (PAM), and polyvinylpyrrolidon (PVP) [15], polyacrylamit [16]... Tuy nhiên, đến nay chưa có công trình nào nghiên cứu phương pháp Fenton quang hoá để tổng hợp CSTNL.

Công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu phát triển phương pháp Fenton quang hoá để tổng hợp CSTNL-OH có Mn khoảng 3.000 - 4000 dùng để biến tính nhựa epoxy. Đây là vấn đề nghiên cứu mới có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao đối với Việt Nam và thế giới.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hoá chất

CSTN crep được tách ra từ latex CSTN Việt Nam (hàm lượng cao su khô 30%). Các dung môi: toluen, metanol, tetrahydrofuran (THF) của Trung Quốc được chưng cất lại trước khi sử dụng. Các hoá chất khác: H_2O_2 30% (Sigma-Aldrich), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ACS reagent), hydroquinon (Merk), chất chống oxi hoá Santowite MK (Aldrich).

2.2. Dụng cụ, thiết bị

Bình cầu thuỷ tinh 3 cổ, ống sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, máy quay cát chân không, máy đo pH, máy điều nhiệt (Cộng hoà liên bang Đức).

2.3. Thí nghiệm

Dung dịch CSTN ($M_v \sim 780.000$) trong toluen được cho vào bình cầu thuỷ tinh 3 cổ dung tích 1 lít có lắp ống sinh hàn hồi lưu, phễu nhỏ giọt và nhiệt kế. Cho thêm một thể tích xác định dung môi đồng thể THF, sau đó hỗn hợp $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ trong H_2O_2 được cho từ từ vào bình. Khuấy đều hỗn hợp và sau mỗi khoảng thời gian xác định mẫu được lấy ra, thêm hydroquinon, chất chống oxi hoá rồi lọc và cất loại dung môi ở áp suất thấp. Sau đó hoà tan cạn trong toluen và kết tủa nhiều lần trong metanol, rửa nhiều lần bằng nước cho đến khi pH ~ 7 . Sản phẩm được sấy khô trong chân không ở $60^\circ C$ đến khối lượng không đổi.

Thí nghiệm được tiến hành với sự thay đổi của pH lần lượt là 1, 2, 3 và 4 (pH của dung dịch được ổn định bằng dung dịch đệm xitrat và được kiểm tra bằng máy đo pH). Tỷ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} được thay đổi trong khoảng từ 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 2,5 tại pH ~ 3 . Nồng độ cao su

thiên nhiên (g/100 ml toluen) được thay đổi trong khoảng từ 2%, 3%, 4%, 5% và 6% tại pH ~ 3, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} bằng 1,5. Nhiệt độ được thay đổi từ 25, 30, 35, 40 và 45 phút. Thời gian phản ứng 100 giờ, khoảng thời gian lấy mẫu là 20 giờ.

Trọng lượng phân tử trung bình theo độ nhớt (Mv) được xác định theo phương pháp độ nhớt đã được mô tả chi tiết trong tài liệu [17].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

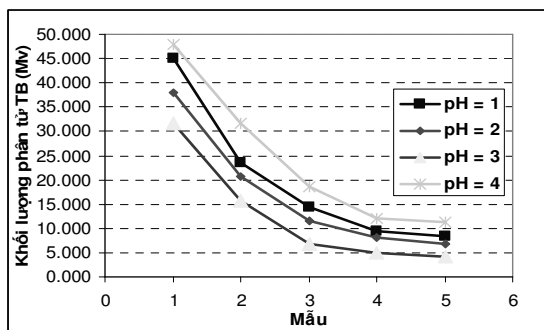
3.1. Ảnh hưởng của pH đến phản ứng phân huỷ CSTN

Ảnh hưởng của pH đến phản ứng phân huỷ CSTN được khảo sát qua sự biến đổi Mv của sản phẩm theo thời gian phản ứng. Phản ứng được thực hiện khi pH lần lượt là 1, 2, 3 và 4, nhiệt độ ~30 °C, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} là 2, nồng độ cao su 5%. Kết quả được trình bày trong bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Sự biến đổi Mv theo thời gian ở pH = 1, 2, 3 và 4

pH	Mv	Mẫu 1 20 giờ	Mẫu 2 40 giờ	Mẫu 3 60 giờ	Mẫu 4 80 giờ	Mẫu 5 100 giờ
pH ~ 1	780.000	45.100	23.500	14.500	9.300	8.300
pH ~ 2	780.000	42.000	20.800	11.400	8.100	6.900
pH ~ 3	780.000	38.600	19.700	9.500	6.400	5.100
pH ~ 4	780.000	48.000	31.600	18.700	13.100	11.200

Các kết quả trên cho thấy ở cả 4 mẫu, Mv của CSTN ban đầu giảm nhanh theo thời gian, sau đó giảm chậm dần và sau 60 giờ, Mv giảm không đáng kể. Khi tăng pH thì tốc độ phân huỷ CSTN cũng tăng lên và đạt giá trị lớn nhất ở pH ~ 3. Tuy nhiên, tại pH ~ 4 tốc độ phân huỷ lại giảm đi một cách rõ rệt.



Hình 1. Sự biến đổi Mv theo thời gian tại pH = 1, 2, 3 và 4

Sở dĩ như vậy vì trong phản ứng Fenton, độ phân huỷ và nồng độ Fe^{2+} ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng và hiệu quả phân huỷ CSTN. Nguyên nhân vì trong môi trường axit, sự khử

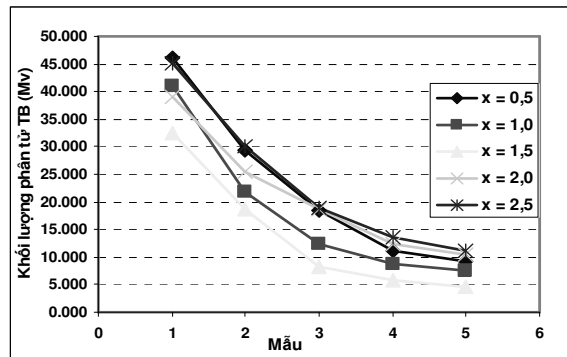
$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ do H_2O_2 theo phản ứng (2) xảy ra dễ dàng, thuận lợi cho quá trình tạo gốc hydroxyl tự do HO^\cdot theo phản ứng (1), trong khi ở môi trường pH cao, quá trình kết tủa ion Fe^{3+} tạo thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ xảy ra nhanh hơn quá trình khử ở phản ứng (2) làm giảm nguồn tạo ra ion Fe^{2+} và trở thành yếu tố hạn chế tốc độ phản ứng.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ đến phản ứng phân huỷ CSTN

Để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ đến phản ứng chúng tôi đã tiến hành 5 mẫu thí nghiệm với các tỉ lệ mol tương ứng là $x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ và $3,0$ tại $\text{pH} \sim 3$ (theo kết quả khảo sát ở trên).

Bảng 2. Sự biến đổi M_v theo thời gian phản ứng khi $x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ và $2,5$

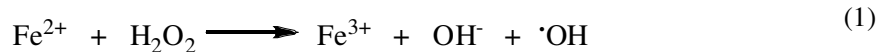
Tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	M_v	Mẫu 1 20 giờ	Mẫu 2 40 giờ	Mẫu 3 60 giờ	Mẫu 4 80 giờ	Mẫu 5 100 giờ
0,5	780.000	46.100	29.300	18.500	11.100	9.300
1,0	780.000	36.000	21.800	12.500	8.700	7.600
1,5	780.000	32.600	18.600	8.300	5.400	4.300
2,0	780.000	38.600	19.700	9.500	6.400	5.100
2,5	780.000	45.000	30.200	19.000	13.000	11.200



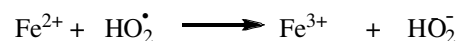
Hình 2. Sự biến đổi M_v theo thời gian phản ứng tại $x = 0,5; 1; 1,5; 2,0$ và $2,5$

Kết quả (bảng 2, hình 2) cho thấy, ở cả 5 mẫu thí nghiệm M_v của CSTN giảm dần thời gian phản ứng: ban đầu giảm nhanh, sau đó giảm chậm dần và sau 60 giờ phản ứng M_v giảm không đáng kể. Khi tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ là 1,5 thì M_v của CSTN giảm nhanh nhất, sau 60 giờ thì $M_v < 10.000$ và đạt giá trị 4.500 sau 100 giờ phản ứng.

Khi tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ nhỏ thì tốc độ phản ứng tuân theo phương trình động học bậc 2 nhưng khi tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ tăng lên thì phản ứng động học tiến gần tới bậc không. Như vậy, khi tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ thấp thì cả hai phản ứng sau sẽ xảy ra:



Tuy nhiên, khi tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ cao thì sẽ xảy ra các phản ứng phụ sau:



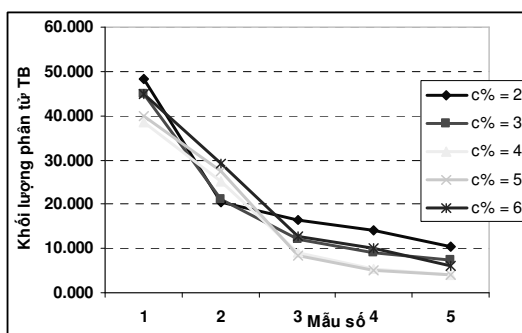
Cơ chế phản ứng thay đổi và phản ứng không phụ thuộc vào lượng H_2O_2 . M_v của CSTN giảm nhanh khi tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ nhưng trở nên chậm hơn khi tỉ lệ mol trên 2,0. Nếu lượng H_2O_2 quá cao, khi phân huỷ sẽ tạo bọt khí oxi làm cho quá trình phân huỷ xảy ra khó hơn. Vì vậy, tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ bằng 1,5 đã được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ CSTN

Dựa vào kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH và tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ở trên, chúng tôi đã tiến hành khảo sát với nồng độ % CSTN ($C = \text{g}/100 \text{ ml}$ toluen) lần lượt là 2%, 3%, 4%, 5% và 6% tại pH ~ 3, tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ là 1,5, ở nhiệt độ 30 °C. Kết quả được tập hợp trong bảng 3 và hình 3.

Bảng 3. Sự biến đổi M_v theo thời gian phản ứng khi $C = 2, 3, 4, 5$ và 6%

Nồng độ ($C = \text{g}/100\text{ml}$)	KLPTTB	Mẫu 1 20 giờ	Mẫu 2 40 giờ	Mẫu 3 60 giờ	Mẫu 4 80 giờ	Mẫu 5 100 giờ
2	780.000	32.300	24.500	16.500	14.100	10.300
3	780.000	34.000	21.000	12.000	9.200	7.400
4	780.000	38.600	25.200	9.000	5.300	4.000
5	780.000	32.600	18.600	8.300	5.400	4.300
6	780.000	45.000	29.200	12.600	10.200	6.000



Hình 3. Sự biến đổi M_v theo nồng độ của dung dịch CSTN

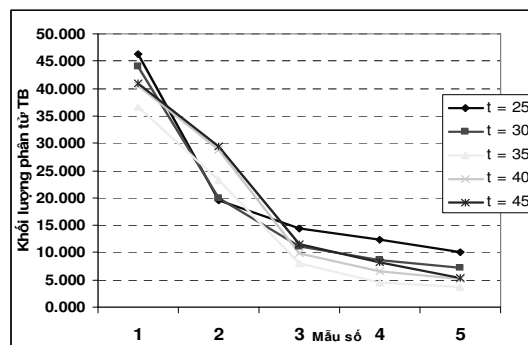
Kết quả trên cho thấy, khi nồng độ CSTN tăng thì độ nhớt của dung dịch tăng nên Mv giảm chậm ở thời gian đầu, sau đó giảm nhanh theo thời gian do Mv giảm đã là giảm độ nhớt của dung dịch. Sau 80 giờ phản ứng, Mv giảm không đáng kể và khả năng phân huỷ tốt nhất là tại nồng độ 5%.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Dựa vào kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} và nồng độ CSTN ở trên, chúng tôi đã tiến hành khảo sát với nhiệt độ 25°C, 30°C, 35°C, 40°C và 45°C tại pH ~ 3, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} là 1,5, nồng độ CSTN là 5%. Kết quả được trình bày trong bảng 4 và hình 4:

Bảng 4. Sự biến đổi M_v theo thời gian phản ứng khi $t = 25, 30, 35, 40$ và 45 (°C)

Nhiệt độ (°C)	KLPTTB	Mẫu 1 20 giờ	Mẫu 2 40 giờ	Mẫu 3 60 giờ	Mẫu 4 80 giờ	Mẫu 5 100 giờ
25	780.000	46.300	21.600	14.500	12.300	10.000
30	780.000	32.600	18.600	8.300	5.400	4.300
35	780.000	31.200	16.800	8.100	4.500	3.800
40	780.000	40.500	18.900	10.800	6.500	5.100
45	780.000	41.000	17.500	11.600	8.200	6.800



Hình 3. Sự biến đổi M_v theo thời gian phản ứng của các mẫu

Kết quả trên cho thấy, ở nhiệt độ thấp, Mv giảm chậm ở thời gian đầu và giảm nhanh ở thời gian cuối, trong khi đó ở nhiệt độ cao Mv lại biến đổi ngược lại. Điều đó có thể giải thích là khi tăng nhiệt độ tốc độ phản ứng tăng đồng thời lại làm tăng khả năng phân huỷ của H_2O_2 . Vì vậy, khả năng phân huỷ CSTN tạo thành CSTNL-OH tốt nhất tại 35°C.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số điều kiện phản ứng Fenton quang hóa như pH, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} , nồng độ CSTN, nhiệt độ đến quá trình tổng hợp CSTNL-OH. Kết quả cho thấy tại pH ~3 và khi tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} ~ 1,5, nồng độ CSTN 5%, nhiệt độ 35 °C thì quá trình phân

huỷ CSTN đạt hiệu quả cao nhất, M_v của CSTNL-OH thu được sau 80 giờ phản ứng là khoảng 4.500 và sau 100 giờ là khoảng 3.800.

Lời cảm ơn. Các tác giả của đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 104.04.70.09 xin chân thành cảm ơn Quỹ Nafosted (Bộ Khoa học và Công nghệ) đã tài trợ kinh phí giai đoạn 2010-2011 cho công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Mohd Nor, J. R. Ebdon, Prog. Polym. Sci. **23** (1998) 143-177.
2. R. Pautrat - Caoutchoucs et Plastiques **600** (1980) 91.
3. J. C. Brosse, G. Boccaccio and J. Marteau - Development of LNR: Proceedings of a UNIDO Sponsored Workshop in Abijan 20-24th, Jan, 1986, p. 12-23.
4. R. Pautrat R., L. Leveque - Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber, Proceedings of a Symposium Sponsored by the UNIDO, Phuket Thailand, May, 14-15th, 1981, p. 207-213.
5. Ravindran T., R. M. Gopinathan Nayar, D. Francis - Makromol.Chem.Rapid Commun., **7**(3) (1986) 159-163.
6. Ravindran T., R. M. Gopinathan Nayar, D. Francis - J. Appl. Polym. Sci. **35** (1988) 1227-1239.
7. H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K.Ohta, Y. Yobiko - Chemosphere **63** (2006) 592-599.
8. G. Yang, X. Zhao, Xiao-Jing Suna, X. Lu - Journal of Hazardous Materials **B126** (2005) 112-118.
9. H. Zhang, H. Choi, Ch. Huang - Journal of Hazardous Materials **B125** (2005) 166-174
10. C. Mai, A.Majcherczyk, W. Schormann, A. Huttermann - Polym. Deg. Stab. **75** (2002) 107-112.
11. A. R. Freitas, G. J. Vidotti, A. F. Rubira, E. C. Muniz - Polym. Deg. Stab. **87** (2005) 425-432.
12. A. C. S. C. Teixeira, R. G. Guardani, A. M. Braun, E. Oliveros, C. A. O. Nascimento - Chem. Eng. Proc. **44** (2005) 923-931.
13. A. R. Freitas, G. J. Vidotti, A. F. Rubira, E. C. Muniz - Polym. Deg. Stab. **93** (2008) 601-607.
14. J. A. Giroto, R. Guardani, A. C. S. C. Teixeira, C. A. O. Nascimento - Chem. Eng. Proc., (2006) 523-532.
15. J. A. Giroto, A. C. S. C. Teixeira, C. A. O. Nascimento, and R. Guardani - Photo-Fenton removal of water-soluble polymers, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **47** (12) (2008) 2361-2369.
16. Liu T. You, H. Chen Q. - Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO₂ catalyst, Journal of Hazardous Materials **162** (2) (2009) 860-865.
17. Briston G. M. - J. Polym. Sci. (1963) 2261.

SUMMARY

Some reaction conditions of the Photo Fenton process to prepare hydroxyl-terminated liquid natural rubber (LNR-OH), such as pH, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio, reaction time, reaction temperature, initial concentration of natural rubber (NR) have been investigated in detail. It was shown that at pH ~ 3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio $\sim 1,5$, concentration of NR $\sim 5\%$, T ~ 35 °C the Photo Fenton process took place the best resulting in the formation of LNRs-OH, that have $M_v \sim 4,500$ and 3,800 after 80 h and 100 h, respectively.

Keywords. liquid natural rubbers, Fenton reaction, hydroxyl-terminated liquid natural rubbers