



DOI:10.22144/ctujos.2024.473

TỔNG HỢP NHỰA NHIỆT DẸO SINH HỌC POLYESTER BẰNG NHỰA THÔNG MALEIC

Huỳnh Đại Phú^{1,2*}, Nguyễn Quang Vinh¹ và Mai Hữu Xuân³

¹Khoa Công nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polymer, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): hdphu@hcmut.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 22/06/2024

Sửa bài (Revised): 30/07/2024

Duyệt đăng (Accepted): 15/10/2024

Title: Synthesis of Bio-based Thermoplastics from Rosin-Maleic Anhydride Adduct

Author(s): Huỳnh Đại Phú^{1,2*}, Nguyễn Quang Vinh¹ and Mai Hữu Xuân³

Affiliation(s): ¹Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam; ²Research Center of Polymer Materials, Ho Chi Minh City University of Technology, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam; ³Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện nhằm mục đích tổng hợp nhựa polyester nhiệt dẻo thông qua việc tổng hợp mono chloride nhựa thông maleic (RMA-Cl) bằng phản ứng giữa nhựa thông maleic (RMA) với SOCl_2 . Sau đó, RMA-Cl được phản ứng với 1,6-Hexandiol (HDO) (ở tỉ lệ đương lượng 2:3) để tạo thành polyester nhiệt dẻo sinh học với chỉ số acid nhỏ hơn 30. Cấu trúc của sản phẩm được phân tích bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR), và cộng hưởng từ hạt nhân (¹H-NMR). Kết quả cho thấy đã tổng hợp thành công nhựa nhiệt dẻo sinh học polyester. Loại nhựa này mang nhiều khả năng ứng dụng trong tương lai vì thay thế nhựa có nguồn gốc từ dầu mỏ và có nguồn gốc thiên nhiên.

Từ khóa: Mono chloride của nhựa thông maleic, nhựa thông maleic, polyester nhiệt dẻo sinh học

ABSTRACT

This study aims to synthesize thermoplastic polyester by preparing the mono chloride maleic rosin (RMA-Cl) by the reaction between Rosin-Maleic Anhydride Adduct (RMA) and SOCl_2 . Then RMA-Cl will be reacted with 1,6-Hexanediol (HDO) (at 2:3 molar ratio) to create bio-based thermoplastic polyester with an acid number lower than 30. The structure of the synthesized product was evaluated using some analysis methods such as Fourier-Transform Infrared (FTIR) and Hydro-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR). These results demonstrated that the bio-based polymer was successfully synthesised. The properties of the bio-based resin hold significant potential for future applications as a substitute for petroleum-based plastics.

Keywords: Bio-based thermoplastic polyester, maleated rosin, rosin-maleic anhydride adduct

1. GIỚI THIỆU

Đồ gia dụng và bao bì từ nhựa mang lại nhiều tiện lợi cho cuộc sống con người vì giá thành rẻ, đa dạng về hình dạng, màu sắc và có độ bền khác nhau. Do đó, chúng được sử dụng phổ biến trong xã hội hiện đại từ những vật dụng nhỏ hàng ngày như: túi nhựa, ống hút, hộp đựng thực phẩm,... cho đến những vật dụng sinh hoạt như thau, bồn,... Thế nhưng, đằng sau sự tiện dụng đó chính là một mối nguy hại cho môi trường (Thanh et al., 2023). Do tính chất khó phân hủy nên ngay cả khi được chôn lấp vào đất, chúng vẫn tồn tại hàng trăm năm làm thay đổi tính chất vật lý của đất, đồng thời gây ô nhiễm môi trường đất, ảnh hưởng đến sự phát triển của cây trồng, theo thời gian sẽ bị phân rã thành những mảnh nhựa với rất nhiều kích cỡ khác nhau như: micro, nano, pico... Những mảnh vi nhựa này sẽ lẫn vào đất, môi trường và không khí... khiến cho các loài sinh vật biển, chính con người ăn phải, đưa chúng vào cơ thể đe dọa đến sức khỏe. Còn riêng với những loại rác thải nhựa đột để xử lý, sinh ra các loại khí độc bao gồm khí dioxin, furan... ảnh hưởng rất lớn đến tuyến nội tiết, giảm khả năng miễn dịch, thậm chí gây ung thư (Thanh et al., 2023). Mặt khác, đa số các loại nhựa hiện nay được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu hoá thạch (dầu mỏ); các nguồn nguyên liệu này sẽ cạn kiệt trong tương lai và làm hạn chế sự phát triển bền vững (Rauilya & Ilshat, 2022).

Với những vấn đề trên, các loại nhựa (polymer) được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu sinh học (biobased)- chủ yếu là sản phẩm hoặc phụ phẩm từ các loại cây nông nghiệp hoặc công nghiệp như ngô củ cải đường, mía,..., hoặc các loại cây công nghiệp như thông,...) đã và đang được nghiên cứu để giúp giảm sự phụ thuộc vào nguồn tài nguyên hóa thạch đang hạn chế và tạo được loại polymer có khả năng phân hủy sinh học nhằm mục tiêu giải quyết các vấn đề trên. Trong tương lai, các loại polymer này sẽ trở nên phổ biến và dần thay thế các loại polymer tổng hợp từ nguồn nguyên liệu hoá thạch nhằm giải quyết vấn đề môi trường và phát triển bền vững (Arif, 2022; Rauilya & Ilshat, 2022).

Hiện nay, nhựa polyester sinh học đang được nghiên cứu rộng rãi bởi những khả năng của nó trong việc sử dụng thực vật sinh khối để sản xuất nhựa sinh học tạo thành (Zhang, 2021). Trong đó, có thể kể tới như việc nghiên cứu của Roorhi et al. (2018) về polyhydroxybutyrat (PHB) có khả năng phân hủy sinh học được ứng dụng trong cấy ghép y tế và hệ thống phân phối thuốc có kiểm soát hoặc là dù bằng nhựa polyester có những đặc tính tốt như có khả năng phân hủy sinh học nhưng thị phần của poly

(butylene succinate) và các polyester có khả năng phân hủy sinh học có liên quan vào cuộc sống hàng ngày dường như khá chậm chủ yếu do giá thành tương đối cao. Để vượt qua khó khăn này, các nhà khoa học đã nghiên cứu việc bổ sung tinh bột có thể phân hủy sinh học với chi phí thấp vào poly (butylene succinate-co-butylene adipate) như cách để sản xuất các hợp chất có khả năng phân hủy sinh học với khả năng cạnh tranh về chi phí, đồng thời duy trì các tính chất cơ học và khả năng xử lý tốt. Tiến sĩ Lee và các cộng sự đã tổng hợp một loạt các copolyester béo/thơm bằng cách đa tụ acid succinic, dimethyl terephthalate và 1,4- butanediol, đồng thời đánh giá các đặc tính vật liệu và khả năng phân hủy sinh học của chúng (Okada, 2002).

Xuất phát từ các vấn đề nêu trên, đề tài này tập trung nghiên cứu tổng hợp nhựa polyester sinh học từ nhựa thông maleic (Kay et al., 1984, 1990; Gafvert et al., 1995; Rauilya & Ilshat, 2022), nhằm tạo ra khả năng thay thế các sản phẩm có nguồn gốc từ nguồn hóa thạch đang cạn kiệt, góp phần giảm thiểu rác thải nhựa gây ô nhiễm môi trường. Sự hình thành nhựa nhiệt dẻo sinh học với chỉ số acid nhỏ hơn 30 đã được xác nhận thông qua phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton (¹H-NMR).

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Nhựa thông maleic (RMA) hàng công nghiệp được mua từ Công ty Hóa phẩm Tùng Việt, 1,6-Hexandiol (HDO) hàng công nghiệp được mua từ công ty hóa chất TNJ. SOCl₂, Ethanol (CH₃CH₂OH) được mua từ Mackilin, Trung Quốc. Dimethylformamide (DMF), Triethylamin, Chloroform và Toluene được mua từ Merck, Đức. Natri Hydroxide (NaOH) độ tinh khiết >96% được mua từ Xilong, Trung Quốc. Tất cả các hóa chất đều được xem xét kỹ hạn sử dụng, nguồn gốc trước khi sử dụng.

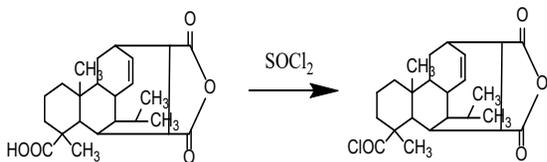
2.2. Tiến hành thí nghiệm

2.2.1. Tổng hợp monoacid chloride của nhựa thông maleic

Phản ứng tổng hợp RMA-Cl được trình bày ở Hình 1.

Trước tiên, 20 g RMA được hòa tan với 30 ml ethanol, sau đó cho vào bình cầu 3 cổ 200 ml, lắp hệ thống đun hồi lưu, gia nhiệt tại 70°C. Tiếp theo, 7,14g SOCl₂ được cho vào bình cầu và thực hiện phản ứng trong 5 giờ ở nhiệt độ 70°C. Sau khi kết

thức phản ứng, hỗn hợp được hoà tan với 90 ml toluen (để tạo hệ đẳng phí với ethanol), dùng cô quay chân không để bốc hơi hệ dung môi và lõi cuốn SOCl_2 dư ra ngoài.

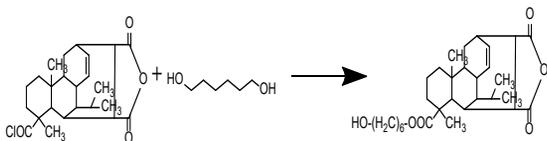


Hình 1. Phản ứng tổng hợp RMA-Cl

Sản phẩm thô đặc được hoà tan trong 60 ml chloroform, kết tủa trong 200 ml n-hexan để làm sạch. Sản phẩm kết tủa được sấy ở 80°C trong 8 giờ, thu được MRA-Cl sạch.

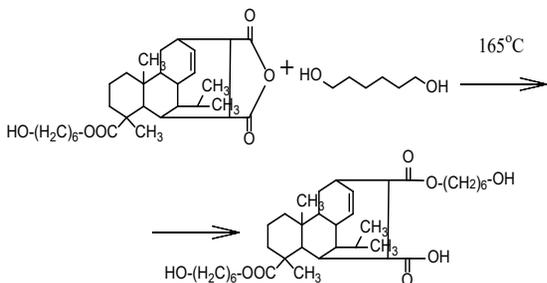
2.2.2. Tổng hợp nhựa polyester nhiệt dẻo sinh học

Đầu tiên, 7,736 g RMA-Cl được hòa tan trong 30 ml DMF và đưa vào trong bình cầu ba cổ 250 ml. Sau đó, dung dịch H₂O (3,272 g H₂O trong 20 ml DMF) và 1,867 g triethylamine được cho vào bình cầu. Hệ thống được lắp theo dạng tổng hợp hoàn lưu, nạp khí trơ (nitơ), thực hiện giai đoạn 1 của phản ứng ở nhiệt độ 35°C trong 3 giờ (Hình 2).



Hình 2. Phản ứng tổng hợp nhựa polyester nhiệt dẻo sinh học, giai đoạn 1

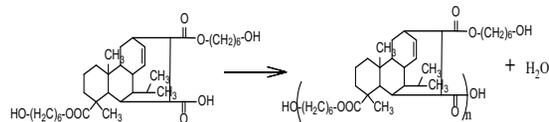
Sau khi hoàn thành giai đoạn đầu, hệ được gia nhiệt và khuấy ở nhiệt độ 165°C trong 5 giờ để thực hiện phản ứng mono ester (Hình 3).



Hình 3. Phản ứng tổng hợp nhựa polyester nhiệt dẻo sinh học, giai đoạn mono ester

Sau giai đoạn mono ester, gia nhiệt hệ phản ứng lên 200°C, lắp đặt hệ thống lõi cuốn hơi nước bằng xylene nhằm tách nước ra khỏi hệ phản ứng để tăng hiệu suất cho giai đoạn tạo polymer bằng phản ứng đa tụ (Hình 4). Trong quá trình phản ứng, chỉ số acid

(CA) của hỗn hợp được phân tích liên tục và phản ứng được xem là kết thúc khi CA đạt cân bằng (CA = 24).



Hình 4. Phản ứng tổng hợp nhựa polyester nhiệt dẻo sinh học, giai đoạn đa tụ

Khi kết thúc phản ứng, làm nguội hỗn hợp phản ứng về 100°C, sau đó dùng nước lạnh (5°C) để rửa, lắng, chiết tách hỗn hợp nhiều lần để làm sạch các thành phần không phản ứng (quá trình lặp lại 3 lần). Sản phẩm sau rửa được sấy chân không trong 9 giờ ở nhiệt độ 90°C. Sau đó, sản phẩm này được tinh chế thêm bằng cách hòa tan trong DMF, kết tủa lại bằng methanol và sấy khô trong chân không trong 9 giờ ở nhiệt độ 90°C.

2.3. Phương pháp phân tích

2.3.1. Chuẩn chỉ số acid

Giấy cellophane (loại giấy trung tính chịu nhiệt và không tan trong bất kỳ dung môi nào nào) được dùng để chứa mẫu, cân chính xác 0,1 g mẫu. Sau đó, mẫu được hoà tan trong 20÷25 ml dung môi acetone trong bình tam giác, cho vài giọt phenolphthalein. KOH được dùng để chứa trong buret chuẩn độ dung dịch mẫu vừa pha, khi dung dịch chuyển sang hồng nhạt bền trong 10÷15 giây thì dừng.

2.3.2. Các phương pháp phân tích mẫu

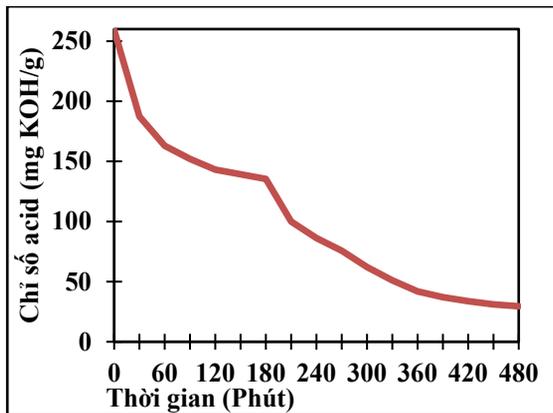
RMA-Cl và Polyester nhiệt dẻo được phân tích cấu trúc bằng ATR-FTIR và ¹H-NMR. ATR-FTIR được thực hiện trên máy Nicolet 6700 (Thermo), 0,5 mg mẫu được hòa tan trong 1 mg CDCl₃ và ¹H-NMR được thực hiện trên máy Avance III 500 MHz (Bruker).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chỉ số acid

Sự thay đổi chỉ số acid theo thời gian của phản ứng tổng hợp polyester nhiệt dẻo sinh học được biểu diễn ở Hình 5.

Đồ thị ở Hình 5 cho thấy chỉ số acid ở hệ đều giảm dần theo thời gian phản ứng, điều này chứng tỏ phản ứng polyester hóa có hiệu quả. Đặc biệt, chỉ số acid các mẫu giảm mạnh trong 30 phút đầu tiên của phản ứng và thấp dần ở các giờ tiếp theo. Điều này có thể giải thích là do ở giai đoạn đầu là phản ứng tạo monoester 1 của diol và của nhóm acyl chloride, lúc này tốc độ phản ứng xảy ra nhanh, làm chỉ số acid giảm nhanh.



Hình 5. Biểu đồ chỉ số acid của phản ứng polyester hoá giữa H₂O và RMA-Cl

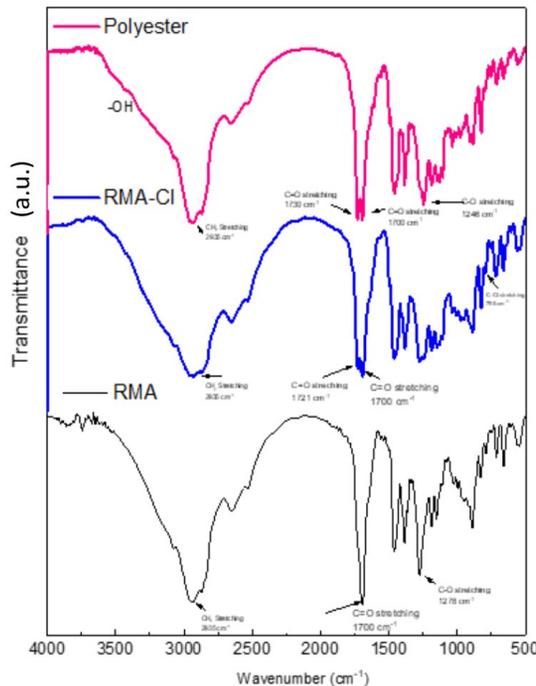
Hơn nữa, chỉ số acid của phản ứng giảm mạnh sau 180 phút, sau đó thì chỉ số acid giảm và thấp dần ở thời gian tiếp theo. Điều này được giải thích là do phản ứng tạo monoester 2 giữa maleic anhydride và nhóm diol, lúc này khi gia nhiệt lên 165°C, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh, làm chỉ số acid giảm nhanh. Càng về sau, các monoester tham gia phản ứng trùng ngưng và tách ra H₂O càng nhiều, nồng độ tác chất càng giảm làm giảm tốc độ phản ứng nên chỉ số acid giảm chậm và có xu thế đạt cân bằng ở 30.

Chỉ số acid đo được của các mẫu giảm và không còn thay đổi sau khoảng 8 giờ phản ứng, tức là ở đó phản ứng xảy ra tối đa có thể với điều kiện phản ứng như trên.

3.2. Phân tích cấu trúc

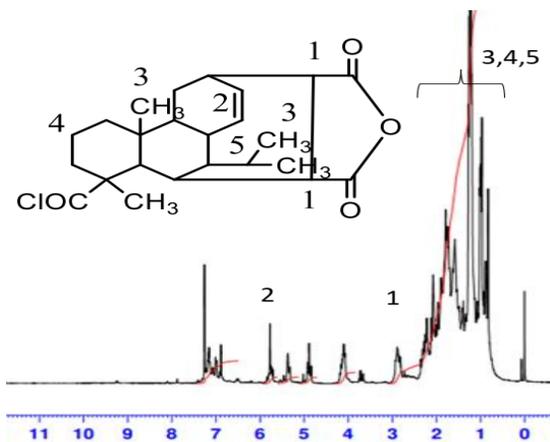
Để theo dõi sự thay đổi cấu trúc của các sản phẩm trong các bước tổng hợp, các mẫu RMA, RMA-Cl và polyester nhiệt dẻo được phân tích bằng phương pháp phân tích ATR-FTIR trên máy Nicolet 6700 (Thermo) (Hình 6).

Hình 6 cho thấy mẫu nhựa thông maleic có đỉnh ở vị trí 1700 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=O có trong mẫu, phổ rộng thể hiện nhóm -COOH xuất hiện trong cấu trúc của RMA. Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của các đỉnh ở vị trí 2935 cm⁻¹ là dao động kéo giãn của các nhóm -CH₂- và đỉnh ở vị trí 1278 cm⁻¹ là dao động kéo giãn của liên kết C-O trong mẫu RMA. Đỉnh ở vị trí 1565 cm⁻¹ là dao động kéo giãn của liên kết C=C có trong mạch RMA.

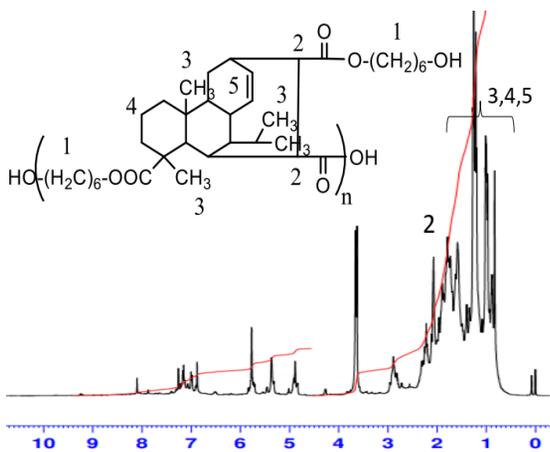


Hình 6. Phổ FTIR giữa RMA, RMA-Cl và Polyester nhiệt dẻo

RMA-Cl sau phản ứng, ta có thể thấy rõ trong phổ có xuất hiện đỉnh đặc trưng (-C=O) cho liên kết C=O của acyl chloride ở bước sóng 1721 cm⁻¹. Điều đó chứng minh phản ứng giai đoạn 1: Tổng hợp RMA-Cl giữa RMA và SOCl₂ đã diễn ra và có sự xuất hiện của nhóm chức (-COCl). Tuy nhiên, sự xuất hiện của đỉnh ở vị trí 1700 cm⁻¹ là đặc trưng cho C=O của nhóm -COOH cho thấy quá trình phản ứng diễn ra không hoàn toàn, vẫn còn lượng dư RMA. Ngoài ra, đỉnh ở vị trí 1278 cm⁻¹ là dao động kéo giãn của liên kết C-O có cường độ nhỏ hơn, điều đó cho thấy phản ứng tổng hợp RMA-Cl giữa RMA và SOCl₂ đã diễn ra thuận lợi. Nhựa nhiệt dẻo polyester sau phản ứng có sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng cho các nhóm liên kết ester gồm dao động kéo giãn của liên kết -C=O tại vị trí 1730 cm⁻¹ và =C-O- ở vị trí 1278 cm⁻¹. Sự xuất hiện cho thấy phản ứng polyester hóa giữa RMA-Cl và H₂O đã diễn ra và có sự xuất hiện của nhóm chức (-COO). Bên cạnh đó, nhóm -OH được tìm thấy tại vị trí đỉnh 3443 cm⁻¹, cường độ của dải hydroxyl bị che khuất và rất nhỏ. Sự xuất hiện của nhóm -OH cho thấy phản ứng diễn ra không hoàn toàn, vẫn còn lượng dư H₂O với nhóm chức (-OH) trong mạch. Cấu trúc của các sản phẩm cũng được phân tích bằng phương pháp phân tích NMR trên máy Avance III 500 MHz (Bruker) (Hình 7, và 8)



Hình 7. Phổ ¹H-NMR của RMA-Cl



Hình 8. Phổ ¹H-NMR của polyester nhiệt dẻo

Phổ ¹H-NMR ở Hình 7 cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng cho từng nhóm có mặt trong cấu trúc của mẫu RMA-Cl được tổng hợp từ RMA/SOCl₂ ở tỷ lệ 1:4 ứng với độ chuyển dịch hóa

học sau: đỉnh ở vị trí 1 tại $\delta = 2,89$ ppm; đặc trưng cho H trong liên kết -CH₂-CH₂- nối với nhóm maleic anhydride. Đỉnh ở vị trí 2 tại $\delta = 5,37$ ppm đặc trưng cho H trong liên kết C=C và đỉnh ở vị trí 3,4,5 tại $\delta = 0,69 - 2,35$ ppm đặc trưng cho H trong các liên kết methyl, methylene và methine trong RMA-Cl.

Phổ đo ¹H-NMR ở Hình 8 cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng cho từng nhóm có mặt trong cấu trúc của mẫu polyester được tổng hợp từ HDO/RMA-Cl ứng với độ chuyển dịch hóa học như đỉnh ở vị trí 1 tại $\delta = 3,66$ ppm; đặc trưng cho H trong liên kết -CH₂-O- và đỉnh ở vị trí 2 tại $\delta = 2,07$ ppm đặc trưng cho H trong -CH₂-COO. Từ đó ta có thể thấy việc thành công trong tổng hợp polyester nhựa nhiệt dẻo.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công polyester nhiệt dẻo sinh học từ 1,6- hexanediol (HDO) và monoacid chloride của nhựa thông maleic (RMA-Cl) với hiệu suất là 71,25% sau 8 giờ phản ứng. Đồng thời, trong cấu trúc nhựa thông vẫn còn nôi đôi chưa bão hòa nhưng bị cản trở về mặt không gian, việc nghiên cứu này sẽ được tiếp tục trong các nghiên cứu tiếp theo. Ngoài ra, việc khám phá và tối ưu hóa thêm polyester nhiệt dẻo từ nhựa thông maleic hứa hẹn sẽ giải quyết các thách thức kỹ thuật đa dạng trong nhiều ngành công nghiệp, mở đường cho các giải pháp vật liệu bền bỉ và tiết kiệm chi phí.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Arif, Z. U., Khalid, M. Y., Sheikh, M. F., Zolfagharian, A., & Bodaghi, M. (2022). Biopolymeric sustainable materials and their emerging applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4), 108-159. Doi: 10.1016/j.jece.2022.10815
- Gafvert, L., Shao, A.-T., Karlberg, U., & Nilsson, U. (1995). Maleopimaric acid - A contact allergen in fumaric acid-modified rosin used for paper size. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 10(2), 139- 144. Doi: 10.3183/npptrj-1995-10-02-p139-144
- Okada, M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science*, 27(1), 87-133. Doi: 10.1016/S0079-6700(01)00039-9
- Raulya, M., & Ilshat, S. (2022). Maleated rosin-derived advanced materials: preparation, properties and application, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(10), 1-20. Doi: 10.1007/s13738-022-02542-7
- Ray, S.S., Kundu, A. K., & Maiti, S. (1990). Polymers from renewable resources—13. Polymers from rosin acrylic acid adduct, *Eur. Polym. J.*, 26(4), 471-474. Doi: 10.1016/0014-3057(90)90055-9
- Ray, S. S., Kundu, A. K., Maiti, S., Ghosh, M., & Maiti, S. (1984). Polymers from renewable resources, part 7. Synthesis and properties of polyamideimide from rosin-maleic anhydride adduct, *Angew. Makromol. Chem.*, 122(1), 153-167. Doi: 10.1002/apmc.1984.051220116

Thanh, N. T., Lavane, K., & Ngan, N. V. C. (2023). Potential For Recycling Single-Use Plastic Waste - Case Study in Can Tho City, Vietnam. *International Journal of Membrane Science and Technology*, 10, 1184-1194. Doi: 10.15379/ijmst.v10i1.2823

Zhang, Q., Song, M., Xu, Y., Wang, W., Wang, Z., & Zhang, L. (2021). Bio-based polyesters: Recent progress and future prospects. *Prog. Polym. Sci.*, 120, 101-430. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101430