

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG COPOLYMER GHEP CARBOXYMETHYL CELLULOSE-POLYACRYLONITRILE TỪ CÂY LỤC BÌNH (*Eichhornia crassipes*)

Nguyễn Cao Hiên*, Nguyễn Văn Phúc, Tân Văn Hậu

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

*Email: hiennc@cntp.edu.vn

Ngày nhận bài: 21/3/2018; Ngày chấp nhận đăng: 16/8/2018

TÓM TẮT

Đồng trùng hợp ghép acrylonitrile (AN) lên carboxymethyl cellulose (được điều chế từ cây lục bình) trong môi trường nước và trong khí quyển nitơ được nghiên cứu với việc sử dụng chất khơi mào potassium persulfat (KPS). Phản ứng được dừng lại bằng cách thêm hydroquinone. Hỗn hợp sản phẩm được lọc và rửa để tách loại monomer dư và các tạp chất khác. Để loại bỏ homopolymer, sản phẩm được chiết soxhlet với ethanol trong 24 giờ, sau đó sấy ở 60 °C đến khối lượng không đổi. Sự tồn tại của sản phẩm ghép được xác nhận qua phổ hồng ngoại (IR), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất ghép (G_E) và tỷ lệ ghép (G_Y) gồm: khối lượng monomer, nồng độ chất khơi mào và thời gian phản ứng đã được nghiên cứu. Việc tối ưu hóa các thông số cho sản phẩm với hiệu suất ghép đạt 97,17% và tỷ lệ ghép đạt 696,48%.

Từ khóa: Carboxymethyl cellulose, acrylonitrile, potassium persulfat, copolymer ghép, cây lục bình.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cellulose là một trong những polysaccharide phổ biến nhất trong tự nhiên được phát hiện, sử dụng và nghiên cứu từ rất sớm. Cellulose có giá thành thấp, có thể tái sinh, có khả năng phân hủy sinh học và là vật liệu thô hữu cơ nhiều nhất trên thế giới. Tuy nhiên, bên cạnh những ưu điểm, cellulose tự nhiên cũng có tồn tại một số nhược điểm như: tính chất cơ lý, khả năng chống chịu tác động của vi khuẩn, chống chịu ma sát, khả năng trao đổi ion và hấp thụ kim loại nặng còn thấp, điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng của cellulose. Vì vậy, đã có những nghiên cứu biến tính cellulose nhằm nâng cao khả năng sử dụng của chúng, như: tạo liên kết các phân tử cellulose với ether hoặc ester, phân hủy mạch cellulose...

Gần đây, phương pháp được đặc biệt quan tâm là tạo nhánh trên phân tử polymer nhờ quá trình đồng trùng hợp ghép cellulose (hoặc sản phẩm biến tính sơ cấp của cellulose) với các vinylmonomer. Sản phẩm ghép được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực xử lý môi trường, phân bón, hóa chất nông nghiệp. Năm 2008, Khullar *et al.* đã ghép thành công acrylonitrile lên cellulose từ tre với hiệu suất đạt 97% [1]. Năm 2012, Mohammad Sadeghi *et al.* trùng hợp ghép Methacrylamide lên carboxymethyl cellulose với tỷ lệ ghép đạt 632% [2].

Trong nghiên cứu này, copolymer ghép carboxymethyl cellulose-polyacrylonitrile (CMC-PAN) được tổng hợp từ xác cây lục bình (thực vật hoang dại rất phổ biến), qua đó giới thiệu một số kết quả thu được khi nghiên cứu phản ứng đồng trùng hợp ghép acrylonitrile lên CMC với tác nhân khơi mào KPS, góp phần tạo ra vật liệu mới từ cellulose.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Vi sợi cellulose được chế tạo từ xác cây lục bình, sodium hydroxide (Merck), monochloroacetic acid (Merck), acrylonitrile (Merck), potassiumi persulfat (Merck), hydroquinol, ethanol, dimethylsunfoxit (DMSO).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp CMC

Cho 6,4 g vi sợi cellulose (dạng bột) + 200 mL ethanol + 40 mL dung dịch NaOH 30% vào bình phản ứng. Tiến hành kiềm hóa trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 80 °C khuấy liên tục. Sau khi kiềm hóa cellulose, cho tiếp vào bình 1,5 g monochloroacetic acid và tiếp tục khuấy trong 3 giờ [3].

2.2.2. Trùng hợp ghép acrylonitrile với CMC

Cho CMC thu được ở trên vào bình cầu ba cổ chứa sẵn dung dịch $K_2S_2O_8$ có nồng độ nhất định, sục khí nitơ để đuổi oxy và khuấy trong 1 giờ, ở nhiệt độ cố định 30 °C, theo tỷ lệ rắn/lỏng là 1/30 (g/mL). Sau đó thêm monomer (acrylonitrile) vào hỗn hợp, tiếp tục sục khí nitơ và khuấy ở nhiệt độ, thời gian nhất định. Tại những thời điểm xác định, phản ứng được dừng lại bằng cách thêm 1 mL dung dịch hydroquinone 1% [4].

Sản phẩm ghép acrylonitrile được kết tủa trong ethanol, lọc lấy kết tủa, rửa sạch bằng nước cất. Để loại bỏ homopolymer khỏi copolymer, sản phẩm ghép được chiết soxhlet với ethanol trong 24 giờ, sau đó kết tủa lại trong ethanol và sấy khô ở nhiệt độ 60 °C đến khối lượng không đổi thu sản phẩm copolymer ghép.

Tỷ lệ ghép (G_Y) là tỷ lệ % khối lượng acrylonitrile ghép vào phân tử sợi CMC so với khối lượng CMC ban đầu; hiệu suất ghép (G_E) là tỷ lệ % khối lượng của acrylonitrile phản ứng ghép vào CMC so với khối lượng acrylonitrile phản ứng, được tính theo công thức:

$$GY = \frac{m1-m0}{m0} \times 100\%$$

$$GE = \frac{m1-m0}{m2} \times 100\%$$

Trong đó: m_0 : khối lượng (g) của CMC ban đầu;

m_1 : khối lượng (g) của polymer ghép;

m_2 : khối lượng (g) của acrylonitrile phản ứng.

2.2.3. Phương pháp phân tích cấu trúc hóa học của copolymer ghép

Cấu trúc hóa học của polymer được khảo sát bằng phổ hồng ngoại IR (Equinox 55-Bruker, Đức). Hình thái học của copolymer được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM-JEOL-JSM-7401F).

2.2.4. Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình đồng trùng hợp ghép

Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép: Đồng trùng hợp ghép với các khoảng thời gian khác nhau từ 90 đến 180 phút.

Ảnh hưởng hàm lượng chất khơi mào đến quá trình ghép: Khối lượng chất khơi mào thay đổi từ 0,5 đến 1,2 g.

Ảnh hưởng của khối lượng monomer đến quá trình ghép: Khối lượng monomer thay đổi từ 0,5 đến 1,2 g.

Để đánh giá chính xác và toàn diện hơn về ảnh hưởng của từng yếu tố nồng độ chất khơi mào, monomer và thời gian phản ứng cũng như ảnh hưởng đồng thời của các yếu tố này đến hiệu suất ghép và tỷ lệ ghép, phương pháp quy hoạch thực nghiệm theo mô hình trực giao bậc 2 của Box-Wilson đã được áp dụng [5]. Hàm mục tiêu được tối ưu hóa bằng phần mềm quy hoạch thực nghiệm Design Expert (DX7) theo phương trình hồi quy bậc 1 [6]:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i Z_i + \sum_{i=1}^k x \sum_{j=1}^k b_{ij} Z_i Z_j$$

Trong đó: Y là giá trị mục tiêu (G_Y và G_E , đơn vị %); Z_i và Z_j là các yếu tố ảnh hưởng độc lập được mã hóa ($i \neq j$); b_0 , b_i và b_{ij} là các hệ số của phương trình; và k là số các yếu tố ảnh hưởng ($k = 3$). Ở đây, các mức giới hạn đối với yếu tố ảnh hưởng theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm được trình bày ở Bảng 1.

Quá trình tối ưu hóa hàm mục tiêu được thực hiện qua việc vẽ đồ thị dạng bề mặt, phân tích phương sai (analysis of variance - ANOVA) và phân tích phương trình hồi quy.

Bảng 1. Giá trị của các yếu tố ảnh hưởng tại các giới hạn thực nghiệm

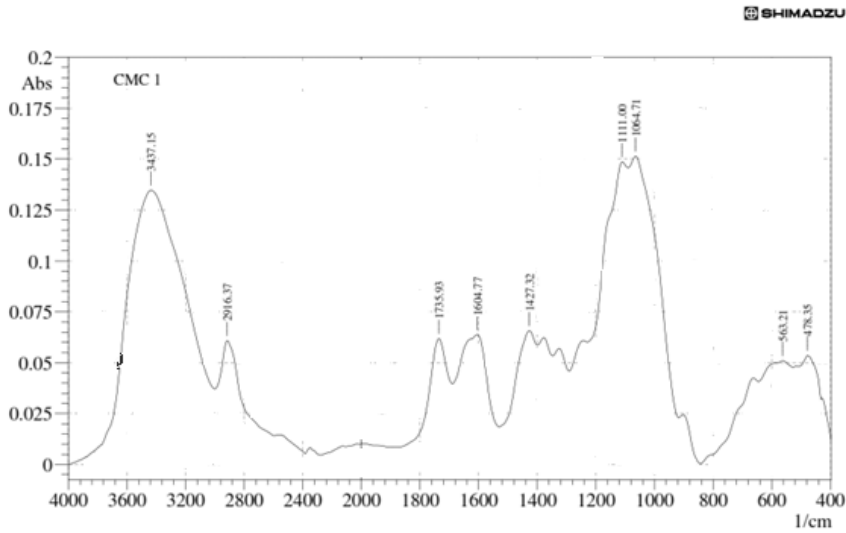
Yếu tố ảnh hưởng	Ký hiệu	Mức giới hạn				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Khối lượng chất khơi mào (g)	Z_1	0,26	0,5	0,85	1,2	1,44
Khối lượng monomer (g)	Z_2	0,26	0,5	0,85	1,2	1,44
Thời gian ghép (phút)	Z_3	59,32	90	135	180	210,68

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc và hình thái sản phẩm

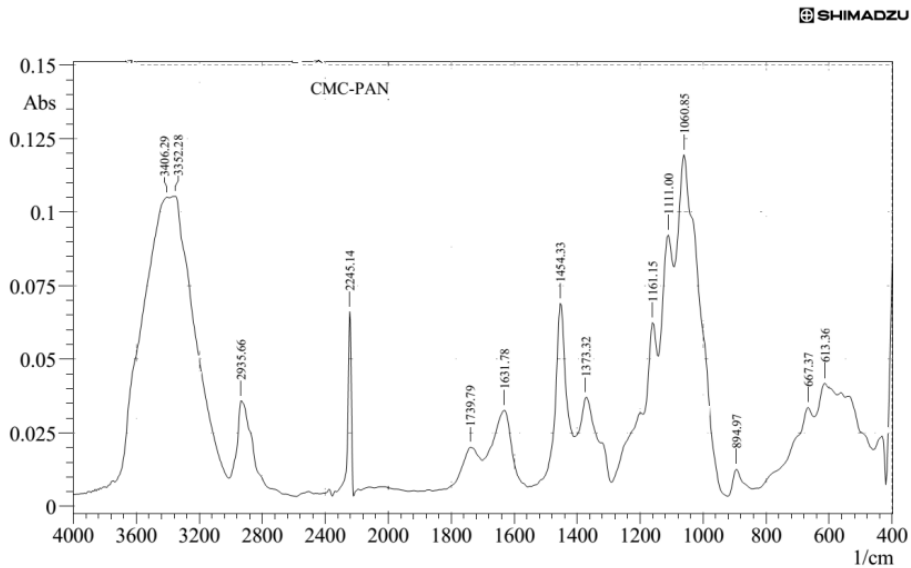
3.1.1. Các phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của O-carboxymethyl cellulose được mô tả trên Hình 1. Quan sát phổ IR của O-carboxymethyl cellulose cho thấy có tất cả các dải hấp thụ quan trọng nhất đặc trưng cho cellulose ban đầu như 3200-3600, 2961, 1635, 1074, 607 cm^{-1} . Dải hấp thụ 3300-3500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm hydroxyl (OH). Điều đó cho thấy, trong phân tử O-carboxymethyl cellulose đang còn các nhóm OH chưa bị acetyl hóa. Tuy nhiên ở đây, vùng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O-H trong các nhóm hydroxyl (OH) không rộng như trong phổ hồng ngoại của cellulose (vùng 3200-3600 cm^{-1}) mà đã hẹp lại rất nhiều (3300-3500 cm^{-1}). Đặc biệt, sự xuất hiện của một đỉnh hấp thụ mới với cường độ mạnh ở 1735 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết đôi C=O trong nhóm -C(=O)O-. Các dữ liệu đó đã chứng minh rằng, phản ứng giữa các nhóm hydroxyl bậc 1 trong phân tử cellulose với monochloroacetic acid tạo thành O-carboxymethyl cellulose.



Hình 1. Phổ IR của carboxymethyl cellulose

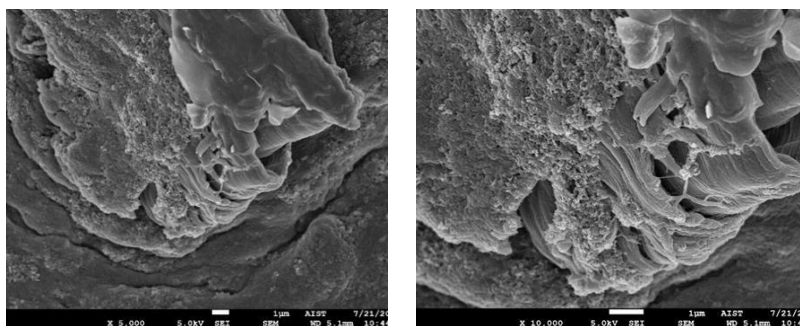
Phổ hồng ngoại của copolymer ghép CMC với acrylonitrile được mô tả trên Hình 2. Dữ liệu IR cho thấy ngoài các dải hấp thụ đặc trưng cho carboxymethyl cellulose: 3200-3600, 2935, 1738, 1631, 1060 cm^{-1} còn xuất hiện đỉnh hấp thụ mạnh ở 2245 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm CN trong copolymer ghép CMC-PAN



Hình 2. Phổ IR của copolymer CMC-PAN (carboxymethyl cellulose-polyacrylonitrile)

3.1.2. Ảnh SEM

Hình thái học bề mặt của copolymer ghép được mô tả trên Hình 3. Ảnh SEM chụp bề mặt CMC-PAN cho thấy các hạt PAN kết tụ trên bề mặt các bó sợi CMC với kích thước nhỏ làm cho bề mặt trở nên xốp hơn, đối với phần lignin còn lại trên bề mặt sợi thực vật không xuất hiện các hạt PAN kết tụ.



Hình 3. Ảnh SEM chụp bề mặt của CMC-PAN

3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến tỷ lệ ghép và hiệu suất của phản ứng trùng hợp ghép

Phản ứng trùng hợp ghép được thực hiện ở các điều kiện khác nhau về nồng độ chất khơi mào, monomer và thời gian phản ứng theo mô hình thực nghiệm trực giao bậc 2 của Box-Wilson. Kết quả thu được ở Bảng 2 cho thấy hiệu suất G_E dao động trong khoảng 61,68-97,17% và tỷ lệ ghép G_Y nằm trong khoảng 142,42-665,71%. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu hiện nay trên thế giới về phản ứng trùng hợp vinylmonomer lên cellulose [1, 2, 7, 8].

Bảng 2. Bảng quy hoạch thực nghiệm và kết quả thực nghiệm thu được

STT	Z_1	Z_2	Z_3	G_E (%)	G_Y (%)
1	-1	-1	-1	66,56	202,95
2	+1	-1	-1	75,39	239,00
3	-1	+1	-1	70,82	232,91
4	+1	+1	-1	86,12	148,78
5	-1	-1	+1	97,17	205,87
6	+1	-1	+1	86,12	242,00
7	-1	+1	+1	61,68	226,83
8	+1	+1	+1	73,11	416,05
9	-1,68	0	0	79,12	211,76
10	+1,68	0	0	68,83	278,95
11	0	-1,68	0	86,57	170,59
12	0	+1,68	0	69,74	779,41
13	0	0	-1,68	62,67	142,42
14	0	0	+1,68	89,80	377,14
15	0	0	0	86,17	660,61
16	0	0	0	86,62	665,71
17	0	0	0	86,56	663,64

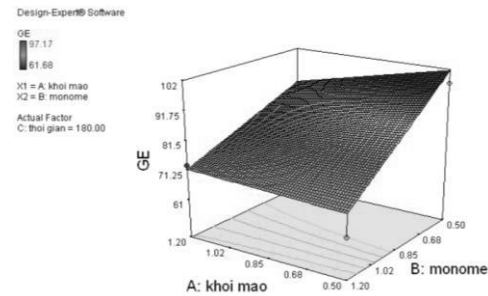
3.2.1. Tối ưu hóa hiệu suất ghép

Phân tích sự phù hợp và ý nghĩa của mô hình được đánh giá qua phân tích ANOVA. Sự có nghĩa của các hệ số hồi quy được kiểm định bởi chuẩn F, với các giá trị $p < 0,05$ cho biết các hệ số hồi quy có ý nghĩa.

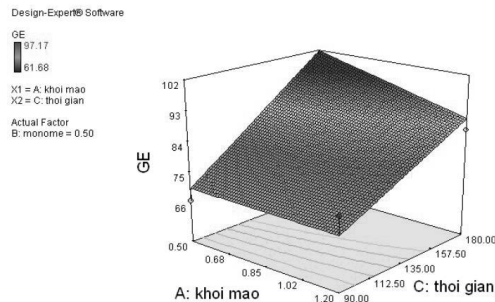
Kết quả phân tích ANOVA các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất ghép (G_E) cho thấy giá trị “Model- F-value” là 4,06, nên mô hình hoàn toàn có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 97,48%. Các yếu tố khối lượng monomer, thời gian phản ứng, tương quan giữa thời gian phản ứng và khối lượng monomer đều có giá trị $p < 0,05$ cho biết từng yếu tố này cũng tương tác với nhau và đều có ý nghĩa. Điều này được minh họa rõ hơn khi quan sát bề mặt đáp ứng ở Hình 4. Ở đây, miêu tả ảnh hưởng của từng cặp hai yếu tố lên kết quả của hàm mục tiêu và yếu tố còn lại được giữ cố định ở mức giới hạn gốc.

Từ các giá trị phân tích có nghĩa trên, phần mềm DX7 đã đưa ra được mô hình tương quan theo mức độ thực của các biến độc lập (nhân tố). Phương trình hồi quy theo mức độ thực của các biến độc lập như sau:

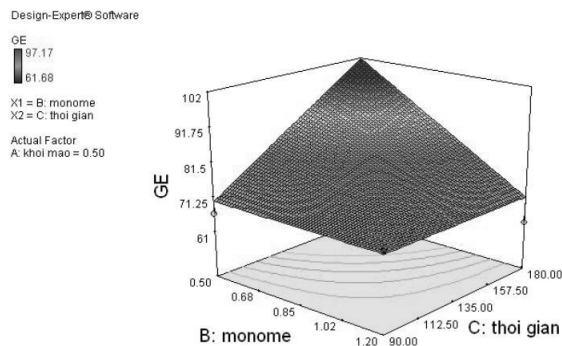
$$G_E (\%) = 15,7801 + 1,8440Z_1 + 29,9831Z_2 + 0,6940Z_3 + 29,5408Z_1Z_2 - 0,1885Z_1Z_3 - 0,5039Z_2Z_3 \quad (1)$$



(a) Dưới tác động của khối lượng monomer tương tác với khối lượng chất khơi mào



(b) Dưới tác động của thời gian phản ứng tương tác với khối lượng chất khơi mào



(c) Dưới tác động của thời gian phản ứng tương tác với khối lượng monomer

Hình 4. Đồ thị bề mặt đáp ứng của hiệu suất ghép

Đồ thị cho thấy hiệu suất ghép giảm mạnh khi hàm lượng monomer giảm từ 0,85 g xuống 0,5 g và thời gian phản ứng từ 90 phút đến 135 phút. Từ phương trình (1) thu được, phân tích tối ưu hóa nhằm xác định điều kiện để có hiệu suất ghép lớn nhất. Kết quả tối ưu hóa cho các phương án với mức độ mong muốn (Bảng 3). Các phương án cho độ mong muốn tương đương nhau với giá trị hiệu suất ghép có thể đạt được là 97,17%.

Bảng 3. Các phương án tối ưu cho hiệu suất ghép

STT	Chất khơi mào (g)	Monomer (g)	Thời gian (phút)	G _E (%)	Mức độ mong muốn
1	0,76	0,50	179,99	97,17	100
2	0,54	0,58	179,43	97,17	100
3	0,51	0,51	168,71	97,17	100

3.2.2. Tối ưu hóa tỷ lệ ghép

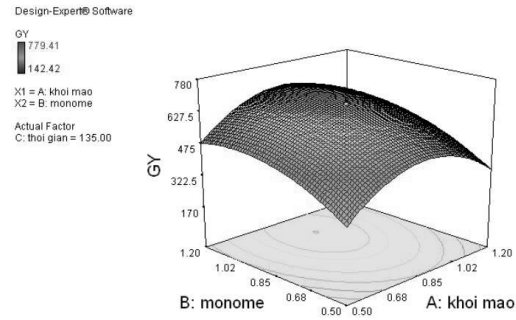
Từ các số liệu thu được, mô hình tương quan giữa tỷ lệ ghép (G_Y) với khối lượng chất khơi mào, khối lượng monomer, thời gian phản ứng được xây dựng và thể hiện ở phương trình (2). Kết quả phân tích thống kê ANOVA cho thấy, mô hình tương quan có ý nghĩa thống kê (p = 0,0012). Các hệ số trong mô hình bao gồm các hệ số tuyến tính, hệ số tương tác và hệ số bậc 2. Phương trình hồi quy theo mức độ thực của các biến độc lập như sau:

$$G_Y (\%) = -2087,2627 + 1996,3501Z_1 + 1070,7396Z_2 + 18,5165Z_3 + 33,5816Z_1Z_2 + 2,1701Z_1Z_3 + 2,0260Z_2Z_3 - 1327,7224Z_1^2 - 664,9324Z_2^2 - 0,0778Z_3^2 \quad (2)$$

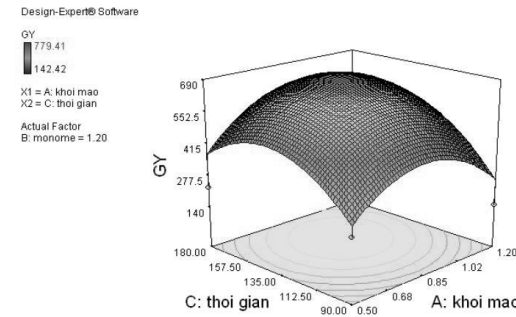
Kết quả phân tích ANOVA các yếu tố ảnh hưởng đến tỷ lệ ghép cho thấy giá trị “Model F-Value” là 3,99 nên mô hình hoàn toàn có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 95,91%. Các yếu tố Z₂, Z₁ bình phương và Z₃ bình phương có giá trị p < 0,05 cho biết các yếu tố này có ý nghĩa và có ảnh hưởng đến giá trị hàm G_Y. Chuẩn F của “sự không tương thích Lack to Fit” của mô hình là 3567,08 (p < 0,0003) điều đó chứng tỏ mô hình có 0,03% không tương thích với thực nghiệm. Kết quả cho thấy, các yếu tố khối lượng monomer, mối tương quan khối lượng chất khơi mào và khối lượng monomer đều ảnh hưởng đến tỷ lệ ghép G_Y.

Đồ thị bề mặt đáp ứng thể hiện mối liên quan giữa các yếu tố thể hiện ở Hình 5.

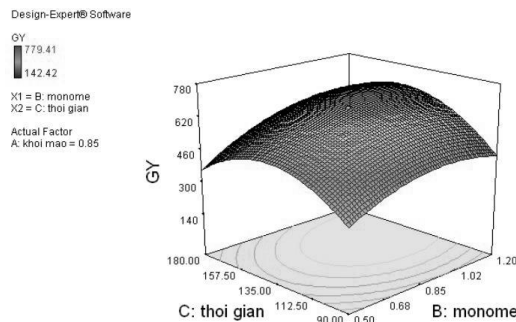
Dựa trên mô hình xây dựng được, phân tích tối ưu hóa quá trình ghép nhằm đạt được tỷ lệ ghép tối đa. Kết quả phân tích thu được một phương án cho giá trị tỷ lệ ghép là 698,06% ở điều kiện phản ứng: 0,88 g chất khơi mào, 1,05 g monomer và thời gian phản ứng là 144,99 phút với mức độ mong muốn là 0,872. Tiến hành kiểm tra mô hình bằng thí nghiệm kiểm chứng tại các điều kiện tối ưu, kết quả cho tỷ lệ ghép đạt 696,48%.



(a) Dưới tác động của khối lượng monomer tương tác với khối lượng chất khơi mào



(b) Dưới tác động của thời gian phản ứng tương tác với khối lượng chất khơi mào



(c) Dưới tác động của thời gian phản ứng tương tác với khối lượng monomer

Hình 5. Đồ thị bề mặt đáp ứng của tỷ lệ ghép

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thực hiện thành công phản ứng trùng hợp ghép acrylonitrile lên carboxymethyl cellulose (được điều chế từ cây lục bình) bằng chất khơi mào $K_2S_2O_8$, hiệu suất và tỷ lệ ghép cao nhất tương ứng đạt được: $G_E = 97,17\%$ và $G_Y = 696,48\%$. Cấu trúc hóa học và hình thái của copolymer đã được khảo sát bằng phổ hồng ngoại, ảnh SEM.

Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào $K_2S_2O_8$, hàm lượng monomer và thời gian tới tỷ lệ ghép và hiệu suất ghép được khảo sát bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm theo mô hình thực nghiệm trực giao bậc 2 của Box-Wilson. Kết quả phân tích ANOVA cho thấy sự phù hợp và có ý nghĩa của mô hình với thực nghiệm.

Tối ưu hoá hàm mục tiêu bằng phần mềm quy hoạch thực nghiệm Design Expert (DX7) đã thu được phương trình hồi quy mô tả sự phụ thuộc của hiệu suất ghép (G_E) và tỷ lệ ghép (G_Y) với hàm lượng chất khơi mào, hàm lượng monomer và thời gian phản ứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Khullar R., Varshney V. K., Naithani S., Soni P. L. - Grafting of acrylonitrile onto cellulosic material derived from bamboo (*Dendrocalamus strictus*), *Polymer Letters* **2** (2008) 12-18.
2. Mohammad Sadeghi, Nahid Ghasemi and Fatemeh Soliemani. - Graft copolymerization methacrylamide monomer onto carboxymethyl cellulose in homogeneous solution and optimization of effective parameters, *World Applied Sciences Journal* **16** (1) (2012) 119-125.
3. Kasinee Hemvichian, Auraruk Chanthawong, Phiriyatorn Suwanmala. - Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals, *Radiation Physics and Chemistry* **103** (2014) 167-171.
4. Thakur V. K., Thakur M. K., Gupta R. K. - Graft copolymers from cellulose: Synthesis, characterization and evaluation, *Carbohydrate Polymer* **97** (1) (2013) 18-25.
5. Nguyễn Cảnh - Quy hoạch thực nghiệm, NXB Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh, 1993.
6. Živorad R. Lazić - Design of experiments in chemical engineering: A practical guide, Wiley-VCH (2004) 620p.
7. Hongliang Kang, Ruigang Liu, Yong Huang - Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications, *Polymer* **70** (2015) A1-A16.
8. Fang Yang, Gang Li, Yan-Gang He, Feng-Xia Ren, Gui-xiang Wang. - Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers* **78** (1) (2009) 95-99.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMER OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE-POLYACRYLONITRILE FROM WATER HYACINTH (*Eichhornia crassipes*)

Nguyen Cao Hien*, Nguyen Van Phuc, Tan Van Hau
Ho Chi Minh City University of Food Industry
*Email: hiennc@cntp.edu.vn

The graft copolymerization of acrylonitrile (AN) onto carboxymethyl cellulose (from water hyacinth) by potassium persulfate (KPS) in aqueous medium and under nitrogen atmosphere has been studied. The reaction was terminated by an addition of hydroquinone. The mixture was filtrated and washed to remove unreacted monomer and residual additives. The graft product was extracted with ethanol in a soxhlet apparatus for 24 hours for removal of homopolymer and dried at 60 °C until a constant weight was attained. Scanning electron microscope image (SEM) and infrared (IR) spectroscopy were used to confirm the graft copolymer formation. The effects of various reaction conditions such as monomer content, initiator concentration and reaction time on the graft yield ($G_Y\%$) and graft efficiency ($G_E\%$) were investigated. The optimization of necessary parameters could yield the product with the percentage of graft yield (G_Y) of 97.17% and graft efficiency (G_E) of 696.48%.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, acrylonitrile, potassium persulfat, graft copolymers, water hyacinth.