

Nghiên cứu cấu trúc và tính chất của nhựa mít và nhựa mít epoxy hoá

Study on Structure and Properties of Jackfruit Gum and Epoxidized Jackfruit Gum

Nguyễn Thu Hà, Trần Ngọc Ánh, Trần Thị Thuý, Phan Trung Nghĩa, Trần Văn Anh*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 21-8-2019; chấp nhận đăng: 20-3-2020

Tóm tắt

Nhựa mít và nhựa mít epoxy hoá có thể là mô hình lý tưởng để phân tích cấu trúc, tính chất của cao su tự nhiên lỏng và cao su tự nhiên epoxy hoá dạng lỏng. Trong nghiên cứu này, nhựa mít tách từ các bộ phận khác nhau của cây được tinh chế nhằm thu được phần *cis*-1,4-polyisopren, sau đó epoxy hoá bằng axit peracetic mới sinh. Cấu trúc và tính chất của vật liệu được xác định thông qua phương pháp NMR, FTIR, đo độ nhớt và hàm lượng nitơ. Kết quả cho thấy nhựa mít thu được từ quả xanh và thân cây có cấu trúc, tính chất gần giống nhau, trong khi nhựa mít tách từ quả chín có hàm lượng protein và khối lượng phân tử cao nhất. Khảo sát quá trình epoxy hoá cho thấy nhóm epoxy đã gắn thành công lên nhựa mít.

Từ khoá: Cao su tự nhiên, nhựa mít, nhựa mít epoxy hoá, phân tích cấu trúc.

Abstract

Jackfruit gum and epoxidized jackfruit gum may be used as model compounds for the characterization of structure and properties of liquid natural rubber and liquid epoxidized natural rubber. Jackfruit gum was extracted from trunk, green fruit and ripen fruit and purified in order to obtain *cis*-1,4-polyisoprene, followed by epoxidation with fresh peracetic acid. The characterization of structure and properties of the materials were carried out through NMR, FTIR, viscosity measurement and nitrogen determination. The result shows that jackfruit gum extracted from trunk and green fruit are quite similar in structure and properties, whereas that extracted from ripen fruit contains the highest nitrogen content and molecular weight. The investigation of epoxidation of jackfruit gum shows that epoxy group is successfully introduced to jackfruit gum.

Keywords: Natural rubber, jackfruit gum, epoxidized jackfruit gum, structural characterization.

1. Giới thiệu

Cao su tự nhiên lỏng và cao su tự nhiên epoxy hoá dạng lỏng là những vật liệu được chế biến từ cao su tự nhiên và có nhiều ứng dụng rộng rãi. Cao su tự nhiên lỏng được tạo ra bằng cách cắt ngắn chuỗi *cis*-1,4-polyisopren của cao su tự nhiên, trong khi đó cao su tự nhiên epoxy hoá dạng lỏng được chế tạo bằng cách cắt mạch – epoxy hoá cao su tự nhiên [1,2]. Hai loại vật liệu này có rất nhiều ứng dụng trong thực tế, ví dụ làm nguyên liệu đầu cho rất nhiều sản phẩm, dùng trực tiếp làm chất kết dính hoặc chất phủ bảo vệ bề mặt [3,4]... Nghiên cứu cấu trúc của loại vật liệu này sẽ góp phần làm sáng tỏ mối liên hệ với tính chất của nó. Tuy nhiên, trong loại vật liệu này dễ hình thành những sai hỏng về cấu trúc do quá trình cắt ngắn chuỗi *cis*-1,4-polyisopren và dẫn đến khó xác định cấu trúc của vật liệu này. Như vậy, cần chọn một mô hình vật liệu không có sai hỏng để nghiên cứu, từ đó giúp giải thích cấu trúc và tính chất của cao su tự nhiên lỏng và cao su tự nhiên epoxy hoá dạng lỏng, góp phần tạo ra vật liệu có tính chất mong muốn.

Cây mít (*Artocarpus heterophyllus*) là loại cây được trồng phổ biến ở các nước nhiệt đới, đặc biệt là Việt Nam, Thái Lan, Ấn Độ, Bangladesh. Trong thân cây mít và trong quả đều chứa chất nhựa trắng, đặc biệt nhựa trong quả chín rất dính. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng trong nhựa mít có chứa artostenon, axit béo và cao su tự nhiên *cis*-1,4-polyisopren [5]. Do đặc tính dính của nhựa mít, có thể suy ra rằng các chuỗi polyisopren có mạch ngắn, linh động. Đây là mô hình tự nhiên lý tưởng cho các loại vật liệu liệu cao su tự nhiên lỏng và cao su tự nhiên epoxy hoá dạng lỏng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tinh chế nhựa mít tách ra từ các bộ phận khác nhau của cây, sau đó biến tính nhựa mít bằng phương pháp epoxy hoá. Việc khảo sát tính chất và cấu trúc của các loại vật liệu này được tiến hành thông qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ hồng ngoại (FT-IR), phương pháp xác định hàm lượng nitơ và phương pháp đo độ nhớt. Nghiên cứu này phân tích cấu trúc và tính chất một mô hình mẫu cho cao su tự nhiên lỏng và cao su tự nhiên epoxy hoá dạng lỏng, đồng thời góp phần làm sáng tỏ cấu trúc các thành phần hoá học có trong nhựa cây mít Việt Nam.

*Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 985519467

Email: anh.tranvan@hust.edu.vn

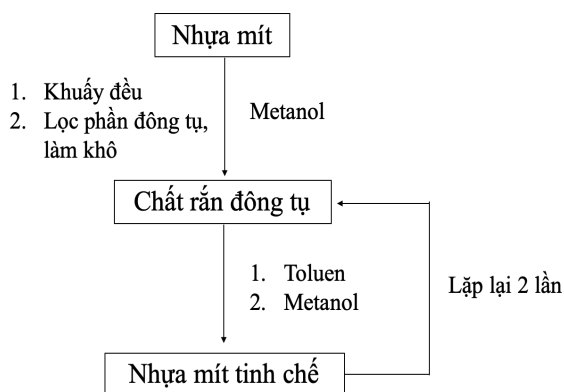
2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

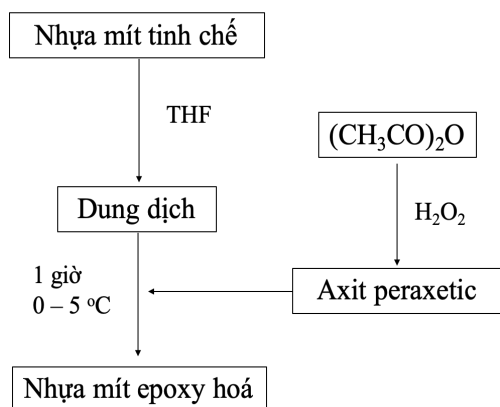
Nhựa mít được thu hoạch vào mùa hè tại miền bắc Việt Nam (thu bằng cách trích từ các bộ phận thân, quả xanh và quả chín của cây mít) và bảo quản trong tủ lạnh (nhiệt độ 5°C). Metanol (99%), toluen (99%) là sản phẩm của nhà máy hoá chất Đức Giang (Việt Nam). Tetrahydrofuran (THF, 99,9%), anhydrit axit axetic (99%), hidro peoxit (33%) là sản phẩm của Sigma Aldric (Đức). Clorofom (99%), NaOH (99,9%), H₂SO₄ (98%), Se (99%), K₂SO₄ (99%), CuSO₄ (99%), axit boric (99,99%), HCl (0,01N), C₆D₆ (99,9 %) là sản phẩm của Nacalai Tesque (Nhật Bản).

2.2. Chế tạo vật liệu

Nhựa tách từ các bộ phận khác nhau của cây mít được khuấy đều trong metanol (tỉ lệ 1 gam nhựa mít trong 50 ml metanol). Ly tâm hỗn hợp, lọc lấy phần đông tụ, làm khô trong chân không. Sau đó, phần rắn đông tụ được hoà tan trong toluen và đông tụ bằng metanol. Lặp lại quá trình hoà tan – đông tụ hai lần để thu được nhựa mít tinh chế. Quy trình tinh chế nhựa mít được mô tả trong hình 1.



Hình 1. Quy trình tinh chế nhựa mít.



Hình 2. Quy trình epoxy hoá nhựa mít tinh chế.

Quá trình epoxy hoá nhựa mít tinh chế được tiến hành bằng tác nhân axit peraxetic mới sinh. Trước hết, cho anhidric axetic và hidro peroxit (tỉ lệ mol 1:1) phản ứng với nhau ở 40°C trong 1,5 giờ để thu được axit peraxetic. Tiến hành nhỏ từ từ axit peraxetic mới sinh vào dung dịch nhựa mít tinh chế trong THF (nồng độ 10%). Phản ứng epoxy hoá được tiến hành trong 1 giờ ở nhiệt độ 0 – 5°C. Sau phản ứng, đông tụ dung dịch thu được bằng dung môi metanol và làm khô trong áp suất thấp ở 50°C trong 4 giờ. Quy trình epoxy hoá nhựa mít tinh chế được mô tả trong hình 2.

2.3. Đặc trưng tính chất

Hàm lượng nitơ trong mẫu được xác định bằng phương pháp Kjeldahl. Trộn đều 0,1 gam mẫu với 0,65 gam xúc tác (gồm Se, K₂SO₄ và CuSO₄). Cho 2,5 ml dung dịch H₂SO₄ 98% vào hỗn hợp và đun trong khoảng 1 giờ để đảm bảo vô cơ hoá hoàn toàn mẫu, nitơ trong mẫu chuyển thành dạng (NH₄)₂SO₄. Thêm dung dịch NaOH 40% vào hỗn hợp sau phản ứng và chưng cất, NH₃ sinh ra được thu vào bình hứng chứa dung dịch axit boric dư. Chuẩn độ dung dịch thu được bằng H₂SO₄ 0,01 N, chỉ thị metyl da cam. Hàm lượng nitơ tổng (% khối lượng) trong mẫu được tính theo công thức: $N(\%) = \frac{V \times 0,01 \times 1,4007}{m}$ (1)

Trong đó: V là thể tích dung dịch H₂SO₄ 0,01 N dùng để chuẩn độ NH₃, sau khi hiệu chỉnh với mẫu trắng (ml); m là khối lượng mẫu nhựa mít thử nghiệm (gam). Mỗi phép đo được lặp lại 3 lần với một mẫu và lấy kết quả trung bình.

Độ nhớt của mẫu được đo bằng nhớt kế Ubbelohde. Nhựa mít được pha trong dung môi clorofom với các nồng độ khác nhau. Dung môi clorofom và các dung dịch nhựa mít được lần lượt cho vào nhớt kế, đo thời gian chảy của chất lỏng giữa hai vạch cố định của nhớt kế. Độ nhớt riêng của mẫu nhựa mít được tính theo công thức: $\eta = \frac{t-t_0}{t_0}$ (2)

Trong đó: t là thời gian chảy của dung dịch nhựa mít (s), t₀ là thời gian chảy của clorofom (s). Mỗi phép đo được lặp lại 3 lần với một mẫu và lấy kết quả trung bình. Vẽ đồ thị $\frac{\eta}{C} = f(C)$, ngoại suy đến giá trị C = 0 sẽ thu được giá trị độ nhớt đặc trưng của mẫu.

Phổ hồng ngoại (FT-IR) của nhựa mít được đo trên máy phổ JASCO FT/IR 4600. Mẫu được hoà tan trong CHCl₃, sau đó tạo màng trên tinh thể KBr. Quá trình đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng, số vòng quét 64, tần số quét trong khoảng từ 400 – 4000 cm⁻¹.

Phổ cộng hưởng từ proton (¹H-NMR) của nhựa mít được đo trên máy phổ JEOL ECA-400. Mẫu được hoà tan trong benzen-D (C₆D₆). Quá trình đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng, số vòng quét 128.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát tính chất của nhựa mít

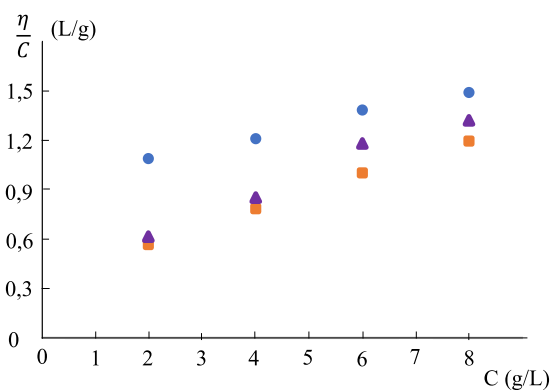
3.1.1. Hàm lượng nitơ

Bảng 1. Hàm lượng nitơ trong nhựa mít tách từ các bộ phận khác nhau của cây.

Mẫu	Hàm lượng nitơ (% khối lượng)
Nhựa thân cây mít	0,260
Nhựa quả mít xanh	0,258
Nhựa quả mít chín	0,305
Mủ cao su tự nhiên tươi	0,450

Hàm lượng nitơ trong nhựa mít và trong mủ cao su tự nhiên tỉ lệ thuận với hàm lượng protein có trong nhựa cây. Protein này giữ vai trò quan trọng trong quá trình sinh tổng hợp của nhựa cây. Từ kết quả trình bày trên bảng 1, chúng tôi nhận thấy sau quá trình tinh chế bằng metanol và toluen, protein vẫn còn trong nhựa mít. Protein này có thể có liên kết với chuỗi *cis*-1,4-polyisopren trong nhựa mít, tương tự như protein có trong mủ cao su tự nhiên đã được công bố rộng rãi trong nhiều tài liệu [6,7]. Như vậy, cấu trúc nhựa mít có sự tương tự với cấu trúc của cao su tự nhiên. Điều này cho thấy khi xác định được cấu trúc và tính chất nhựa mít có thể mang lại nhiều thông tin hữu ích cho nghiên cứu cấu trúc cao su tự nhiên lỏng.

3.1.2. Độ nhớt của nhựa mít



Hình 3. Đồ thị biểu diễn mối liên hệ $\frac{\eta}{C} = f(C)$ của các dung dịch nhựa mít. ■: nhựa mít tách từ quả xanh, ●: nhựa mít tách từ thân, ▲: nhựa mít tách từ quả chín.

Bảng 2. Độ nhớt đặc trưng của nhựa mít tách từ các bộ phận khác nhau của cây.

Mẫu	Độ nhớt đặc trưng (L/g)
Nhựa thân cây mít	0,3865
Nhựa quả mít xanh	0,3635
Nhựa quả mít chín	0,9490

Mối liên hệ giữa $\frac{\eta}{C}$ và nồng độ của dung dịch nhựa mít trong chlorofom được biểu diễn trên hình 3. Có thể thấy giữa $\frac{\eta}{C}$ và C có sự phụ thuộc tuyến tính khá tốt. Ngoại suy đồ thị $\frac{\eta}{C}$ tới điểm $C = 0$, thu được giá trị độ nhớt đặc trưng của các mẫu nhựa mít, kết quả này trình bày trong bảng 2.

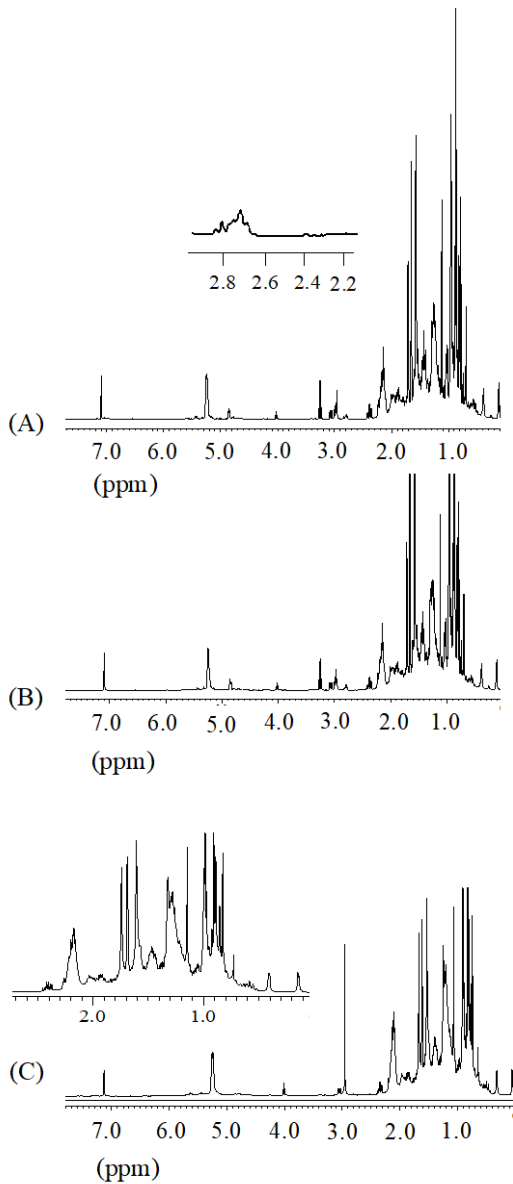
Từ kết quả thu được chúng tôi thấy độ nhớt đặc trưng của nhựa lấy từ thân cây và quả mít xanh có giá trị xấp xỉ nhau, trong khi đó độ nhớt đặc trưng của nhựa quả mít chín cao hơn hẳn. Liên hệ giữa độ nhớt đặc trưng $[\eta]$ của dung dịch polyme và khối lượng phân tử polyme M được biểu diễn theo phương trình Mark – Houwink: $[\eta] = K.M^\alpha$ (trong đó K và α là những hằng số). Như vậy, độ nhớt đặc trưng của dung dịch polyme và khối lượng phân tử tỉ lệ thuận với nhau. Từ đó có thể suy ra rằng nhựa trong quả mít chín có khối lượng phân tử cao hơn trong quả mít xanh và trong thân cây. Nói cách khác, chuỗi mạch polyme trong mít chín dài hơn chuỗi mạch trong mít xanh và thân cây. Thực tế cũng cho thấy, nhựa trích ra từ thân cây và quả xanh rất loãng so với nhựa trích từ quả chín. Nhựa từ quả chín là chất kết dính tốt hơn và có những đặc tính gần với cao su tự nhiên hơn.

3.1.3. Phổ NMR

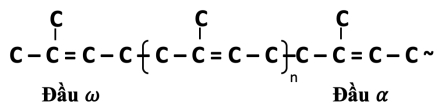
Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của nhựa mít tách từ các bộ phận khác nhau của cây được trình bày trong hình 4. Sơ đồ chuỗi poly(*cis*-isopren) được trình bày trên hình 5.

Có thể nhận thấy phổ $^1\text{H-NMR}$ của nhựa thân cây và nhựa quả mít xanh hoàn toàn giống nhau, điều đó cho thấy sự tương tự về cấu trúc các thành phần nhựa có trong 2 bộ phận này. Trong khi đó, phổ $^1\text{H-NMR}$ của nhựa quả mít chín có một số điểm khác biệt đáng chú ý. Thứ nhất, trên phổ của nhựa mít chín không có tín hiệu tại 4,85 ppm, trong khi trên phổ của nhựa mít xanh và thân cây mít đều xuất hiện tín hiệu này. Theo quy kết trên các tài liệu tham khảo, đây là tín hiệu đặc trưng cho nhóm chức este liên kết với đầu α của chuỗi *cis*-1,4-polyisopren [8]. Như vậy có thể thấy trong nhựa mít chín không chứa loại este này. Thứ hai, tín hiệu ở vị trí 2,95 ppm trên phổ của nhựa quả mít chín cao hơn hẳn tín hiệu này trên các phổ còn lại. Tín hiệu này có thể được quy kết cho H-N trong protein của nhựa mít [9]. Điều này phù hợp với kết quả thu được khi khảo sát hàm lượng nitơ, theo đó trong nhựa quả mít chín có hàm lượng nitơ cao hơn các mẫu nhựa mít khác. Điểm khác biệt quan trọng thứ ba là trên phổ nhựa mít từ thân cây và từ quả xanh xuất hiện tín hiệu ở 2,75 ppm. Đây là tín hiệu đặc trưng của proton trong vòng epoxy thuộc mắt xích *cis*-isopren epoxy hoá [10]. Như vậy, trong nhựa từ thân và quả xanh, ngoài các chuỗi polyisopren còn có một số mắt xích đã bị epoxy hoá.

Nhóm chức này không xuất hiện trong cấu trúc nhựa của mít chín. Như vậy, có thể kết luận rằng cấu trúc nhựa mít chín gắn với cấu trúc của cao su tự nhiên.



Hình 4. Phổ ¹H-NMR của nhựa thân cây mít (A), nhựa quả mít xanh (B), nhựa quả mít chín (C).



Hình 5. Sơ đồ chuỗi poly(*cis*-isopren) có trong nhựa mít.

Các tín hiệu chính trong phổ ¹H-NMR của nhựa mít chín được quy kết và trình bày trong bảng 3.

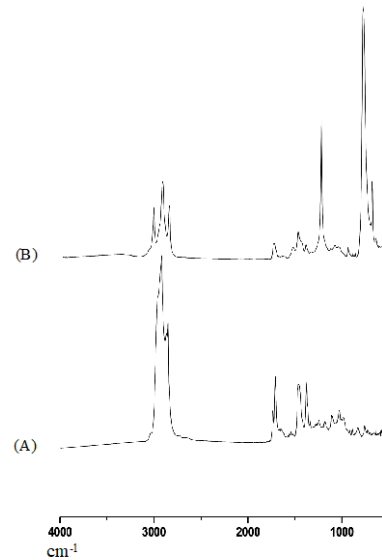
Từ việc phân tích các tín hiệu chúng tôi nhận thấy thành phần chính trong nhựa mít tách từ quả

chín gồm các chuỗi *cis*-1,4-polyisopren, axit béo và protein. Phần axit béo chiếm hàm lượng tương đối lớn trong nhựa mít (thể hiện ở các tín hiệu của axit béo tương đối mạnh trong phổ). Các tín hiệu này có thể đã che mất một số tín hiệu trong mắt xích cuối chuỗi *cis*-1,4-polyisopren. Tuy nhiên, điều đáng lưu ý là trong cấu trúc của nhựa mít chín có tín hiệu proton của nhóm CH₂ liên kết với một nhóm phosphate. Điều này gợi ý rằng phospholipid có liên kết với chuỗi poly(*cis*-isopren) trong nhựa mít [8].

Bảng 3. Quy kết các tín hiệu chính trong phổ ¹H-NMR nhựa quả mít chín.

δ (ppm)	Quy kết
0,80 – 1,5	Proton trong nhóm CH ₃ và CH ₂ của axit béo
1,58	Proton trong nhóm CH ₃ mắt xích <i>cis</i> -isopren ở đầu ω
1,67	Proton của nhóm CH ₂ trong mắt xích <i>cis</i> -isopren ở đầu ω
1,75	Metyl proton trong chuỗi poly(<i>cis</i> -isopren)
2,15	Proton của nhóm CH ₂ trong chuỗi poly(<i>cis</i> -isopren)
2,95	Proton của nhóm NH trong protein
4,02	Proton của nhóm CH ₂ liên kết với nhóm phosphat (=CH-CH ₂ OP)
5,20	Proton của nhóm =CH trong chuỗi poly(<i>cis</i> -isopren)

3.2. Epoxy hoá nhựa mít tinh chế



Hình 6. Phổ FT-IR của nhựa mít (A) và nhựa mít epoxy hoá (B)

Chúng tôi thử nghiệm epoxy hoá nhựa mít từ quả chín. Phổ FT-IR cho thấy có sự biến đổi rõ rệt trong cấu trúc nhựa mít trước và sau epoxy hoá. Trên phổ của nhựa mít chúng tôi nhận thấy tín hiệu tại 2950 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của C-H trong chuỗi *cis*-1,4-polyisopren và axit béo. Tín hiệu tại 1670 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C trong mắt xích *cis*-1,4-isopren. Sau khi epoxy hoá, có thể thấy trên phổ FT-IR của mẫu xuất hiện các tín hiệu mạnh tại 1250 và 870 cm^{-1} [11]. Đây lần lượt là các tín hiệu dao động kéo dãn của liên kết C-O và biến dạng không đối xứng đặc trưng của vòng epoxy. Thêm vào đó, cường độ các tín hiệu tại 2950 và 1670 cm^{-1} trong mẫu giảm. Đó là các bằng chứng rõ rệt cho thấy quá trình epoxy hoá đã được tiến hành thành công với nhựa mít.

4. Kết luận

Quá trình tinh chế nhựa mít và epoxy hoá nhựa mít đã được tiến hành thành công. Phân tích cấu trúc cho thấy nhựa mít tách từ quả chín có khối lượng phân tử lớn hơn, hàm lượng protein cao hơn và chứa hàm lượng nhóm epoxy ít hơn so với trong nhựa thân mít và quả xanh. Nhựa mít tách từ quả chín có cấu trúc gần với cao su tự nhiên nhất. Quá trình epoxy hoá nhựa mít đã được tiến hành thành công và điều kiện tiến hành phản ứng epoxy hoá nhựa mít đã được xác định với tác nhân là axit peracetic mới sinh trong dung môi THF.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2018-PC-096.

Tài liệu tham khảo

[1] O. Chaikumpollerta, K. Sae-Heng, O. Wakisaka, A. Mase, Y. Yamamoto, S. Kawahara, Low temperature degradation and characterization of natural rubber, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1989-1995.

[2] P. Rooshenass, R. Yahya, S. N. Gan, Preparation of Liquid Epoxidized Natural Rubber by Oxidative Degradations Using Periodic Acid, Potassium Permanganate and UV-Irradiation, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 1378-1392.

[3] S. Ibrahim, R. Daik, I. Abdullah, Functionalization of Liquid Natural Rubber via Oxidative Degradation of Natural Rubber, *Polymer.* 6 (2014) 2928-2941.

[4] S. K. Tan, S. Ahmad, C. H. Chia, A. Mamun, H. P. Heim, Y.Z. Wang, B.L. Chu, A Comparison Study of Liquid Natural Rubber (LNR) and Liquid Epoxidized Natural Rubber (LENR) as the Toughening Agent for Epoxy, *Am. J. Mat. Sci.* 3 (2013) 55-61.

[5] K. J. Baakrishna, T. R. Seshadri, Chemical examination of jack tree latex and jack fruit gum, *Proc. Ind. Ar Sr A*, 26 (1947) 203-204.

[6] A.D. Roberts (1998) *Natural rubber science and technology*. Oxford University Press, Oxford.

[7] O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, Protein-free natural rubber, *Colloid Polym. Sci.* 290 (2012) 331-338.

[8] D. Mekkiengkrai, K. Ute, E. Swiezewska, T. Chojnacki, Y. Tanaka, J. Sakdapipanich, Structural Characterization of Rubber from Jackfruit and Euphorbia as a Model of Natural Rubber, *Biomacromolecules.* 5 (2004) 2013-2019.

[9] J. Sansatsadeekul, J. Sakdapipanich, P. Rojruthai, Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex, *J. Biosci. Bioeng.* 111 (2011) 628-634.

[10] T. Saito, W. Klinklai, S. Kawahara, Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy, *Polymer* 48 (2007) 750-757.

[11] I.R. Gelling, Epoxidised Natural Rubber, *J. Nat. Rubb. Res.* 6 (1991) 184-205.