

# Nghiên cứu cấu trúc và tính chất của cao su thiên nhiên epoxy hóa lỏng

## Structural Characterization and Properties of Liquid Epoxydized Deproteinized Natural Rubber

**Nguyễn Đức Mạnh, NghiêM Thị Thương\***

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

*Đến Tòa soạn: 18-11-2019; chấp nhận đăng: 25-9-2020*

### Tóm tắt

Cao su thiên nhiên epoxy hoá lỏng (LEDPNR) được tổng hợp bằng phương pháp epoxy hoá cao su thiên nhiên với axit peracetic mới sinh (33% thể tích) và sau đó thực hiện phản ứng cắt mạch bằng tác nhân natri nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) kết hợp hydro peoxyt ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) trong môi trường axit. Cấu trúc của cao su epoxy hóa lỏng được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại FT-IR và phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1 chiều ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ). Kết quả cho thấy, sau phản ứng cắt mạch, ngoài các nhóm cis-1,4-isopren, nhóm epoxy, cao su epoxy lỏng còn có các nhóm trans-1,4-isopren xuất hiện do bị đồng phân hóa. Ngoài ra, nhóm OH cũng xuất hiện trong cấu trúc của cao su epoxy hoá lỏng do sự xuất hiện của các tín hiệu trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Giản đồ phân tích DSC của các mẫu cho thấy cao su epoxy hoá lỏng có nhiệt độ chuyển thủy tinh  $T_g$  lớn hơn của cao su DPNR. Điều này chứng tỏ sự ảnh hưởng của các nhóm chức trong cao su epoxy hoá lỏng làm giảm tính mềm dẻo của cao su.

Từ khóa: Cao su thiên nhiên epoxy hóa lỏng, đặc trưng cấu trúc, epoxy hóa, sự đồng phân hóa, phổ hồng ngoại FT-IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1 chiều.

### Abstract

The liquid epoxydized deproteinized natural rubber (LEDPNR) was prepared by epoxydation of deproteinized natural rubber with fresh peracetic acid 33 v/v% in latex stage followed by degradation with sodium nitrite and hydrogen peroxyde in acid medium. LEDPNR was characterized through FT-IR and 1D-NMR ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) spectroscopies. It was found that LEDPNR contains not only the typical structure of cis-1,4-isoprene but also epoxydized unit and trans-1,4-isoprene units derived from isomerization. Furthermore, hydroxyl groups are also detected and confirmed by NMR spectroscopy. DSC thermogram of samples shows that  $T_g$  of LEDPNR was higher than that of DPNR. This suggests that the interaction of polar groups in LEDPNR decreases the flexibility of natural rubber.

Keywords: Liquid epoxydized natural rubber, structural characterization, epoxydation, isomerization, FT-IR spectroscopy, 1D-NMR spectroscopy

## 1. Giới thiệu

Cao su thiên nhiên (NR) được biết đến rộng rãi là vật liệu có các đặc tính cơ lý học vượt trội như độ bền kéo, bền xé, độ đàn hồi cao và trở thành vật liệu quan trọng trong ngành công nghiệp sản xuất lốp xe, găng tay và các sản phẩm cao su khác. Mặt khác, việc biến đổi cao su với các quy trình khác nhau có thể mở rộng các ứng dụng khác từ vật liệu này. Trong những năm gần đây, cao su thiên nhiên lỏng (LNR), cao su trọng lượng phân tử thấp, đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm tới bởi vì các ứng dụng tuyệt vời của nó trong ngành sơn, keo dán, vật liệu chống rung, vật liệu chống thấm, ... Đặc biệt, cao su thiên nhiên lỏng với các nhóm epoxy (LEDPNR) được tổng hợp từ phản ứng cắt mạch cao su loại protein epoxy hóa, đã làm tăng khả năng kết dính, kháng dầu và khả năng truyền dẫn các ion. Việc sử dụng cao su epoxy hóa dạng lỏng đã được sử dụng làm vật liệu dẫn ion  $\text{Li}^+$  trong pin Li-polyme với

các đặc tính điện hóa, đặc tính dẫn điện cải thiện rất nhiều so với cao su thiên nhiên và cao su thiên nhiên lỏng [1, 2].

Cao su thiên nhiên lỏng và cao su thiên nhiên epoxy lỏng có thể được tổng hợp từ phản ứng cắt mạch bằng nhiệt, cơ học, oxy hóa hóa học hay oxy hóa quang hóa. Trong đó, phản ứng cắt mạch sử dụng tác nhân oxy hóa hóa học và oxy hóa quang hóa được nghiên cứu nhiều hơn do khả năng kiểm soát phản ứng để tạo ra lượng các nhóm chức và mức độ cắt mạch mong muốn. Có rất nhiều hóa chất cắt mạch bằng phản ứng oxy hóa như axit periodic, kalipesunfat kết hợp propanal, natri nitrit kết hợp với hydro peoxyt, fenton và fenton quang hóa... [3,4,5]. Do rất nhiều các khả năng cắt mạch có thể xảy ra với sự xuất hiện của các nhóm chức, nên việc đặc trưng cấu trúc của cao su sản phẩm sau phản ứng cắt mạch bằng các phương pháp phổ hiện đại là rất cần thiết. Hiện nay, tác giả Saito và

\* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 988.265.825

Email: thuong.nghiemthi@hust.edu.vn

cộng sự đã sử dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều để nghiên cứu cấu trúc của cao su thiên nhiên epoxy hóa lỏng cắt mạch bằng tác nhân amoni pesunfat và propanal [2]. Ngoài hệ xúc tác này, tác giả Lê Đức Giang đã tiến hành cắt mạch cao su trong dung môi hỗn hợp, dung môi hữu cơ và nước, sử dụng chất khơi mào  $\text{NaNO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong môi trường axit. Tác giả cũng đã xác định cấu trúc của cao su cắt mạch bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$  [3]. Tuy nhiên kết quả từ phổ  $^1\text{H}$ -NMR là chưa đủ thông tin để quy kết.

Trong nghiên cứu này, cao su thiên nhiên epoxy hóa lỏng được tổng hợp bằng phản ứng cắt mạch cao su thiên nhiên epoxy với tác nhân natri nitrit kết hợp hidro peoxyt trong môi trường axit. Cấu trúc của LEDPNR sẽ được nghiên cứu kỹ hơn bởi phổ hồng ngoại FT-IR, và phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Tính chất nhiệt vi sai của mẫu cao su epoxy hoá lỏng cũng được xác định để đánh giá ảnh hưởng của các nhóm chức trong mạch cao su epoxy hoá lỏng đến tính chất của cao su thiên nhiên.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Hóa chất

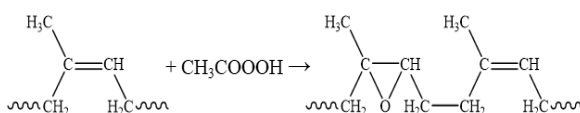
Latex cao su thiên nhiên sử dụng trong nghiên cứu này là cao su có hàm lượng amoniac cao (HANR) với hàm lượng cao su khô khoảng 60% về khối lượng (60% DRC) được cung cấp bởi Vietnam Rubber Latex Co., Ltd. Natri dodecyl sulfat (SDS, 99%) (Chameleon Reagent, Nhật Bản), ure (99,5%) (Nacalai-Tesque, Nhật Bản), hydro peoxyt (35%) (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd), axetic anhydrit (98%) (VWR Chemicals) và natri nitrit (Merck, Đức). Các hóa chất khác được mua của hãng Sigma-Aldrich.

### 2.2. Loại bỏ protein khỏi cao su thiên nhiên

Cao su HANR được ủ với ure 0,1% và dung dịch SDS (Sodium dedocyl sunfate) 1% khối lượng trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi ủ, dung dịch được ly tâm và tách phần kem rồi phân tán lại trong dung dịch SDS 0,5%. Phần kem tiếp tục được làm sạch thêm hai lần, lần lượt với dung dịch SDS 0,5% và 1% khối lượng; cuối cùng thu được cao su loại protein (DPNR).

### 2.3. Tổng hợp cao su epoxy hóa

Axit peraxetic (PAA) (33 v/v%) được tổng hợp bởi hydro peroxyt và anhydrit axetic lạnh (5°C) trong 90 phút ở 40°C. Sau đó, cao su epoxy (EDPNR) được tạo thành bởi phản ứng giữa cao su loại protein với axit peraxetic mới sinh trong 180 phút ở khoảng 5 ÷ 10°C. Kết thúc phản ứng, pH của dung dịch được chỉnh về 7 bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  28%. Để loại bỏ tạp chất, dung dịch được ly tâm với tốc độ 10.000 vòng/phút trong 30 phút ở 10 °C. Phần kem được phân tán lại vào dung dịch SDS 1% khối lượng. Phương trình tổng hợp PAA và EDPNR như sau.



### 2.4. Chuẩn bị cao su epoxy lỏng

Cao su epoxy lỏng (LEDPNR) được tạo ra bởi phản ứng cắt mạch cao su epoxy. Trước khi tiến hành phản ứng, cao su EDPNR được chỉnh pH về 5 ÷ 6 bằng axit formic 5%. Bình cầu ba cổ chứa cao su epoxy được để trong bếp ổn nhiệt và được gia nhiệt tới 70°C, khuấy liên tục trong 30 phút. Hydro peoxyt (0.2 mol) và natri nitrit (0.2 mol) được thêm vào cùng lúc. Tiếp theo đó, hỗn hợp phản ứng được đun hồi lưu ở 70°C trong 8 giờ. Kết thúc phản ứng, cao su sản phẩm được đông tụ bằng metanol; cao su đông tụ được sấy ở 50°C tới khi khối lượng không đổi.

### 2.4. Phương pháp nghiên cứu

Cao su epoxy lỏng được đặc trưng cấu trúc thông qua phổ hồng ngoại (FT-IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR). Phổ FT-IR được thực hiện trên máy FT-IR JASCO 4600. Phổ  $^1\text{H}$ -NMR và  $^{13}\text{C}$ -NMR được đo trong dung môi  $\text{CDCl}_3$  ở 50 °C tương ứng với 400 và 100 MHz, với số vòng quét lần lượt là 5000 và 20000 vòng bằng máy JEOL ECA-400 FT-NMR.

Để đặc trưng tính chất của cao su epoxy và cao su epoxy lỏng tiến hành xác định hàm lượng gel của các mẫu bằng cách hòa tan 0,04 gam mẫu vào 40 ml toluen và giữ trong bóng tối trong 7 ngày. Phần gel không tan trong dung môi sẽ được lọc qua lưới lọc thép và sấy ở 50°C tới khối lượng không đổi. Hàm lượng gel được tính theo công thức sau:

$$\%Gel = \frac{W_{gel}}{W_{cao su}} \times 100$$

Với:  $W_{gel}$  là khối lượng gel sau khi sấy khô, và  $W_{cao su}$  là khối lượng chính xác của mẫu cao su khô ban đầu.

Nhiệt độ chuyển thủy tinh ( $T_g$ ) của cao su được đo trên máy DSC 220 hãng Seiko, Nhật Bản. Mẫu cao su được cân khoảng 10 mg cho vào một đĩa đựng mẫu bằng nhôm và bị kín được đun nóng đến 80 °C và giữ trong khoảng 20 phút để loại bỏ lịch sử nhiệt của mẫu. Mẫu sau đó được làm lạnh về nhiệt độ -80 °C và đo đến nhiệt độ 80 °C với tốc độ 10 °C/phút.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Hàm lượng gel

Bảng 1 đưa ra hàm lượng gel của các mẫu DPNR, EDPNR và LEDPNR.

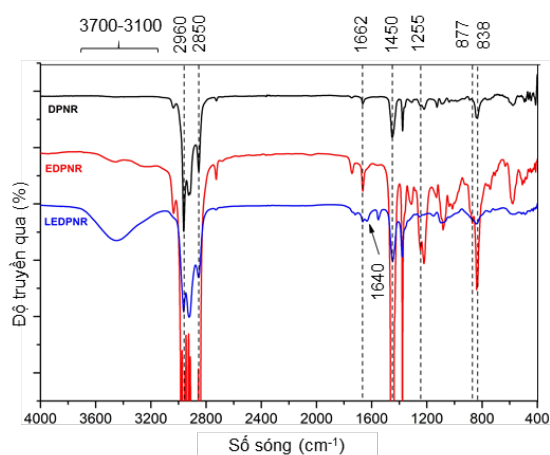
Nhận thấy sau quá trình epoxy hoá thì hàm lượng gel của mẫu tăng lên. Tuy nhiên, sau khi cắt mạch mẫu

LEDPNR có hàm lượng gel bằng 0. Việc tăng hàm lượng gel sau khi epoxy hoá được lý giải là do một phần nhóm epoxy đã mở vòng tạo các nhóm OH, các nhóm này sẽ tạo các liên kết chéo làm tăng hàm lượng gel [6]. Sau quá trình cắt mạch, mạch cao su cùng với các liên kết chéo này cũng bị cắt dẫn đến hàm lượng gel của mẫu LEDPNR bằng 0.

**Bảng 1.** Hàm lượng gel các mẫu DPNR, EDPNR và LEDPNR

Mẫu	Hàm lượng gel (%)
DPNR	31,5
EDPNR	83
LEDPNR	0

### 3.2. Phổ hồng ngoại FT-IR



**Hình 1.** Phổ hồng ngoại của DPNR, EDPNR và LEDPNR

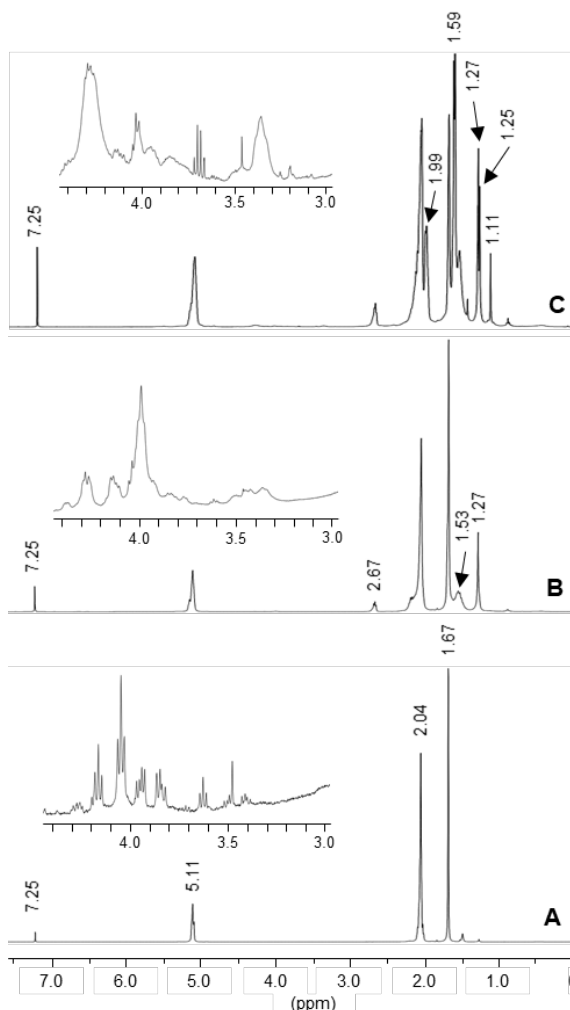
Tiến hành đo phổ hồng ngoại của các mẫu DPNR, EDPNR và LEDPNR và kết quả được đưa ra như hình 1. Trên phổ hồng ngoại của DPNR xuất hiện những vân dao động đặc trưng của các liên kết trong cấu trúc *cis*-1,4-isopren. Đó là, dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết C-H trong nhóm -CH<sub>3</sub> tại 2960 cm<sup>-1</sup>; dao động hóa trị đối xứng của liên kết C-H trong nhóm -CH<sub>2</sub>- tại 2850 cm<sup>-1</sup>; dao động hóa trị của liên kết đôi C=C tại 1662 cm<sup>-1</sup>; dao động biến dạng của liên kết C-H trong nhóm -CH<sub>2</sub>- tại 1450 cm<sup>-1</sup>; dao động biến dạng của liên kết =C-H tại 838 cm<sup>-1</sup>. Trên phổ hồng ngoại của EDPNR và LEDPNR xuất hiện thêm các vân dao động đặc trưng của nhóm epoxy ở 1255 cm<sup>-1</sup> và 877 cm<sup>-1</sup> lần lượt là dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của vòng oxiran (vòng epoxy). Đặc biệt, trên phổ của LEDPNR xuất hiện vân dao động tại 1640 cm<sup>-1</sup>, được quy kết cho dao động hóa trị của liên kết C=C trong cấu trúc *trans*-1,4-isopren [7]. Điều này chứng tỏ trong quá trình cắt mạch đã xảy ra sự đồng phân hóa các mắt xích *cis*-1,4-isopren thành *trans*-1,4-isopren. Ngoài ra, sự xuất hiện của vân dao động trong vùng 3700 ÷ 3100 cm<sup>-1</sup> được quy kết cho

dao động hóa trị của nhóm hydroxyl (OH) [3]. Đồng thời, các tín hiệu đặc trưng của nhóm epoxy ở 1255 và 877 cm<sup>-1</sup> ở phổ IR của mẫu LEDPNR giảm so với phổ IR của mẫu EDPNR. Điều này chứng tỏ, trong quá trình cắt mạch, một phần các nhóm epoxy đã bị mở vòng và hình thành lên cấu trúc diol.

### 3.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H và <sup>13</sup>C

#### <sup>1</sup>H-NMR

Hình 2 là kết quả phổ <sup>1</sup>H-NMR của mẫu EDPNR và LEDPNR.



**Hình 2.** Phổ <sup>1</sup>H-NMR của DPNR (A), EDPNR (B) và LEDPNR (C) và vùng mở rộng tương ứng.

Trên phổ <sup>1</sup>H-NMR của mẫu EDPNR và LEDPNR có những tín hiệu đặc trưng của cấu trúc *cis*-1,4-isopren như: 1,67; 2,04 và 5,11 ppm lần lượt đặc trưng cho độ chuyển dịch hóa học của các proton của gốc methyl (-CH<sub>3</sub>), metylen (-CH<sub>2</sub>-) và metin (=CH-); và những tín hiệu đặc trưng của nhóm epoxy như: 1,27; 1,53 và 2,67 ppm lần lượt đặc trưng cho proton nhóm methyl, metylen và metin của nhóm

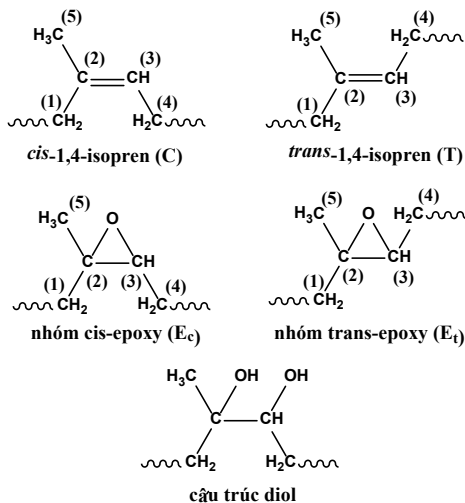
epoxy. Hàm lượng nhóm epoxy,  $X_{epoxy}$ , được tính toán theo tỷ lệ cường độ (I) giữa các tín hiệu ở 2,67 và 5,11 ppm, theo phương trình (1) và hàm lượng epoxy của mẫu LEDPNR và LEDPNR tính được lần lượt là 17% và 19%. Như vậy, hàm lượng nhóm epoxy tăng nhẹ sau phản ứng.

$$X_{epoxy} = \frac{I_{2,67}}{I_{2,67} + I_{5,11}} \times 100 \quad (1)$$

Ngoài ra, trên phổ của LEDPNR còn có các tín hiệu tại 1,59 và 1,99 ppm lần lượt đặc trưng cho proton nhóm methyl và metylen của mắt xích *trans*-1,4-isopren [2]. Hàm lượng cao su bị đồng phân hóa thành cấu trúc *trans*-1,4-isopren, %I, được tính theo tỷ lệ cường độ tín hiệu của các tín hiệu tại 1,67 và 1,59 ppm theo phương trình (2) và hàm lượng cao su bị đồng phân hóa của mẫu LEDPNR trong nghiên cứu này là 62%.

$$\%I = \frac{I_{1,59}}{I_{1,59} + I_{1,67}} \times 100 \quad (2)$$

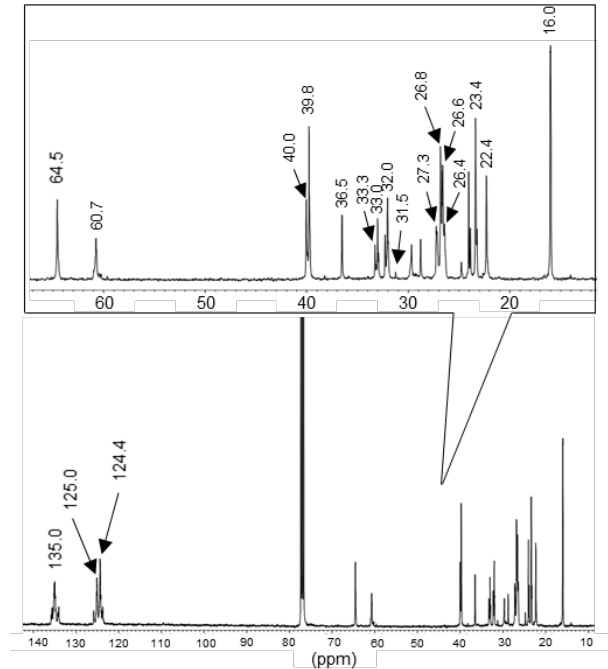
Đặc biệt, tín hiệu tại 1,25 ppm được quy kết cho proton nhóm methyl trong cấu trúc *trans*-epoxy. Điều này có thể là do quá trình epoxy hoá các nhóm *trans*-1,4-isopren do bị đồng phân hoá sinh ra. Ngoài ra, tín hiệu mới tại 1,11 ppm được quy kết cho proton nhóm methyl trong cấu trúc diol. Trên phổ còn xuất hiện các tín hiệu nhỏ trong vùng 3,0 ÷ 4,5 ppm. Trên phổ DPNR, các tín hiệu này được quy kết cho các hợp phần phospholipit và axit béo trong cao su. Trong khi đó, sau khi epoxy hoá dạng lỏng, xuất hiện thêm tín hiệu ở 3,99 và 3,35 ppm. Tín hiệu ở 3,99 ppm được cho là proton của cả hai nhóm OH và tín hiệu ở 3,35 được quy kết cho proton cạnh nhóm OH trong cấu trúc diol. Những điều này khẳng định sự có mặt của cấu trúc diol trong cao su LEDPNR. Cấu trúc diol được hình thành là do phản ứng mở vòng trong môi trường axit [8].



Hình 3. Đề xuất các mắt xích trong chuỗi cấu trúc của LEDPNR.

Từ các kết quả phân tích từ phổ <sup>1</sup>H-NMR, hình 3 đưa ra một số cấu trúc của các mắt xích có mặt trong của cao su epoxy lỏng. Ngoài nhóm *cis*-1,4-isopren, còn có các nhóm khác như nhóm *trans*-1,4-isopren, nhóm *trans*-epoxy, nhóm *cis*-epoxy và sản phẩm mở vòng của nhóm epoxy đó là cấu trúc diol.

<sup>13</sup>C-NMR



Hình 4. Phổ <sup>13</sup>C-NMR của LEDPNR và vùng mở rộng

Cao su epoxy hoá lỏng tiếp tục được phân tích bằng phổ <sup>13</sup>C-NMR. Hình 4 là kết quả phổ <sup>13</sup>C-NMR của mẫu LEDPNR. Trên phổ có các tín hiệu đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-isopren như sau: 32,0; 135,0; 125,0; 26,4 và 23,4 ppm lần lượt quy kết cho C1, C2, C3, C4 và C5 (cấu trúc được đánh số theo danh pháp IUPAC) cùng với các tín hiệu đặc trưng của nhóm *cis*-epoxy ở 60,7 ppm (C2) và 64,5 ppm (C3). Các tín hiệu mạnh ở 16,0 ppm được quy kết cho C5 của *trans*-1,4-isopren; tín hiệu ở 39,8 và 40,0 ppm được quy kết cho carbon C1 (nhóm CH<sub>2</sub>) của cấu trúc *trans*-1,4-isopren trong trình tự *trans-trans* và *cis-trans*.

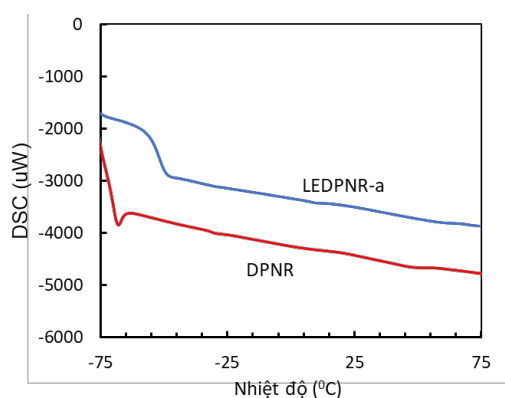
Đáng chú ý là tín hiệu xuất hiện ở 33,3 và 27,3 ppm lần lượt được quy kết cho carbon C1 và C4 của các nhóm CH<sub>2</sub> trong cấu trúc *trans*-epoxy và tín hiệu xuất hiện ở 36,5 ppm được quy kết cho carbon C1 của nhóm *trans*-1,4-isopren liên kết với nhóm *trans*-epoxy [2]. Các kết quả phân tích từ phổ <sup>13</sup>C kết hợp với sự quy kết từ <sup>1</sup>H-NMR một lần nữa khẳng định sự tồn tại của mắt xích *trans*-epoxy là sản phẩm epoxy hoá của các mắt xích *trans*-1,4-isopren. Bên cạnh đó, sự xuất hiện của tín hiệu 31,5 ppm đã khẳng định sự có mặt của cấu trúc diol khi tín hiệu ở 31,5 ppm này được quy kết cho carbon nhóm methyl trong cấu trúc diol.

Sự quy kết các tín hiệu trên phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của mẫu LEDPNR được tổng kết trong bảng 2. Như vậy, từ việc phân tích cấu trúc ta thấy, quá trình cắt mạch là một phản ứng phức tạp xảy ra kèm theo là một số phản ứng phụ ví dụ như phản ứng đồng phân hoá của nhóm cis-1,4-isopren, đồng phân hoá của nhóm cis-epoxy và phản ứng mở vòng của nhóm epoxy.

**Bảng 2.** Bảng quy kết tín hiệu phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của LEDPNR

Độ dịch chuyển hóa học (ppm)	Vị trí cacbon	Độ dịch chuyển hóa học (ppm)	Vị trí cacbon
16,0	T <sup>5</sup>	33,3	trans-E <sup>1</sup>
22,4	cis-E <sup>5</sup>	36,5	T <sup>1</sup>
23,4	C <sup>5</sup>	39,8	T <sup>1</sup>
26,4	C <sup>4</sup>	40,0	T <sup>1</sup>
26,6	T <sup>4</sup>	60,7	cis-E <sup>2</sup>
26,8	cis-E <sup>4</sup>	64,5	cis-E <sup>3</sup>
27,3	trans-E <sup>4</sup>	124,4	T <sup>3</sup>
31,5	điol-C <sup>5</sup>	125,0	C <sup>3</sup>
32,0	C <sup>1</sup>	135,0	C <sup>2</sup> , T <sup>2</sup>
33,0	cis-E <sup>1</sup>		

### 3.4. Giảm độ phân tích nhiệt vi sai (DSC)



**Hình 5.** Giảm độ DSC của LEDPNR và DPNR

Trên giản đồ DSC ở hình 5, ta thấy cao su LEDPNR (%E=19%) có 1 giá trị  $T_g$  ở  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  cao hơn so với  $T_g$  của cao su DPNR ở  $-67\text{ }^\circ\text{C}$ . Việc tồn tại 1 giá trị  $T_g$  duy nhất trong mẫu LEDPNR chứng tỏ sự đồng nhất về mặt cấu trúc trong cao su epoxy lỏng. Đồng thời, sự tăng lên của  $T_g$  của cao su LEDPNR so với DPNR có thể được giải thích là do sự xuất hiện của các nhóm epoxy trong mạch cao su làm cho các mạch cao su tương tác với nhau tốt hơn và kém mềm dẻo hơn. Đồng thời sự có mặt của các nhóm chức như trans-epoxy hay nhóm diol cũng sẽ làm cho tương tác giữa các mạch cao su tốt hơn.

### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, cao su epoxy hóa lỏng được tổng hợp thành công bằng phản ứng cắt mạch cao su epoxy trong môi trường axit ( $\text{pH} = 5 \div 6$ ) với tác nhân hydro peoxyt và natri nitrit, đã được đánh giá hiệu quả phản ứng qua hàm lượng gel, khảo sát cấu trúc thông qua phổ hồng ngoại FT-IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Qua các kết quả đã phân tích, hàm lượng gel của mẫu LEDPNR giảm rõ rệt so với DPNR và EDPNR cho thấy hiệu quả của phản ứng cắt mạch. Mặt khác, cao su lỏng có các mắt xích bị đồng phân hoá từ cis-1,4-isopren thành trans-1,4-isopren, cũng như quá trình đồng phân hoá nhóm cis-epoxy thành trans-epoxy. Ngoài ra, trong cấu trúc của LEDPNR còn xuất hiện các nhóm hydroxyl xuất hiện do sự mở vòng nhóm epoxy trong quá trình cắt mạch. Kết quả phân tích nhiệt vi sai cho thấy, cao su lỏng có  $T_g$  lớn hơn cao su DPNR thể hiện sự tương tác tốt giữa các nhóm chức xuất hiện trong cấu trúc của cao su lỏng. Sự có mặt của các nhóm chức phân cực này làm giảm tính mềm dẻo của cao su thiên nhiên.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, đề tài cơ sở mã số T2018-PC-226.

### Tài liệu tham khảo

- [1]. Warunee Klinklai, Seiichi Kawahara, Tomonobu Mizumo, Masahiro Yoshizawa, Jitladda Tangpakdee Sakdapipanich, Yosinobu Isono, Hiroyuko Ohno (2013), Depolymerization and ionic conductivity of enzymatically deproteinized natural rubber having epoxy group, European Polymer Journal, Vol 39, 1707-1712.
- [2]. Takayuki Saito, Warunee Klinklai, Seiichi Kawahara (2007), Characterization of epoxydized natural rubber by 2D NMR spectroscopy, Polymer, Vol 48, 750-757.
- [3]. Lê Đức Giang, Đ.M. Thảo, H.T. Hương (2016), Cắt mạch oxy hóa cao su thiên nhiên deprotein hóa bằng hydro peoxyt và natri nitrit, Tạp chí Khoa học ĐHSP TP HCM 3(81).
- [4]. Suwahati Ibrahim, Asrul Mustafa (2014), Effect of Reagents concentration and ratios degradation of natural rubber latex in acidic medium, The Malaysian Journal of Analytical Science, Vol. 18, No. 2, 404-410.
- [5]. Suhawati Ibrahim, Rusli Daik, Ibrahim Abdullah (2014), Functionalization of liquid natural rubber via oxydative degradation of natural rubber, Polimer, Vol. 6, 2928-2941.
- [6]. I.R. Gelling (1987), Epoxydised natural rubber, NR Technology, Vol. 18, 271-297.
- [7]. Y. Yamamoto, S.N.B. Norulhuda, P.T. Nghia, S. Kawahara (2018), Thermal degradation of deproteinized natural rubber, Polymer Degradation and Stability, Vol. 156, 144-150.
- [8]. J.T. Sakdapipanich, T. Kowitteerawut, S. Kawahara, Y. Tanaka (2001), Depolymerisation of highly purified natural rubber. I. metal-catalysed oxydation of deproteinised natural rubber, J. Rubb. Res., 4(1), 1-10.