

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP POLY- β -PINEN KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ THẤP VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT CƠ BẢN

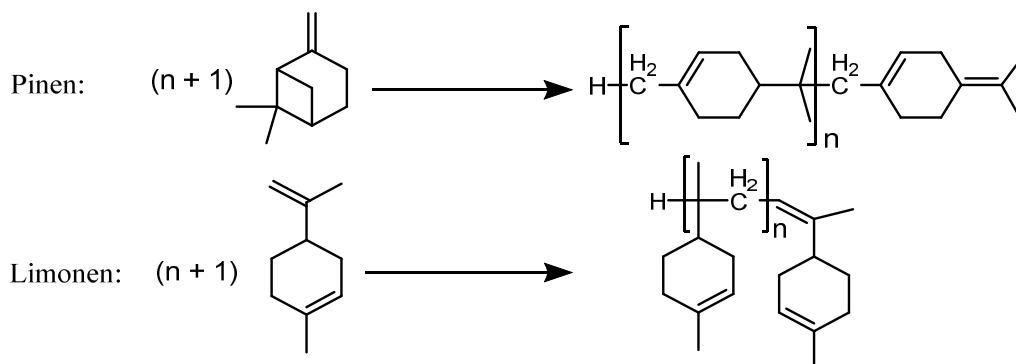
NGUYỄN THỊ HỒNG NGỌC ⁽¹⁾, ĐẶNG MINH THỦY ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Terpen là nhóm các hydrocacbon nguồn gốc thiên nhiên, có công thức hóa học dạng $(C_5H_8)_n$, với mạch carbon được xây dựng từ các đơn vị isopren $[CH_2 = C(CH_3)-CH = CH_2]$.

Terpen được phân loại theo số lượng đơn vị isopren, trong đó monoterpen gồm 2 đơn vị isopren, 10 nguyên tử cacbon như α -pinen, β -pinen và limonen; Diterpen gồm 4 đơn vị isopren, 20 nguyên tử cacbon; Triterpen gồm 6 đơn vị isopren, 30 nguyên tử carbon; Tetraterpen gồm 8 đơn vị isopren, 40 nguyên tử carbon; Polyterpen gồm nhiều hơn 8 đơn vị isopren, nhiều hơn 40 nguyên tử carbon [1].

Polyterpen được điều chế bằng cách trùng hợp hoặc đồng trùng hợp các monoterpen, trong đó β -pinen được sử dụng phổ biến nhất.



Hình 1. Phản ứng tổng hợp một số polyterpen

Polyterpen thể hiện các tính chất đặc trưng của hydrocacbon cao phân tử, trơ về mặt hóa học (trơ với axit vô cơ, kiềm và dung dịch muối loãng), có khả năng bám dính tốt. Do đó, polyterpen có nhiều ứng dụng khác nhau trong công nghiệp. Polyterpen được sử dụng rộng rãi làm chất kết dính, đặc biệt là chất kết dính chịu áp và chịu nhiệt. Nhóm polyme này cũng được sử dụng phổ biến trong chế tạo lớp phủ chống ẩm, chống gỉ sét... Ngoài ra, polyterpen còn được sử dụng trong mực in, làm chất phụ gia trong vecni, cao su, vật liệu bitum, bao bì thực phẩm và sản xuất kẹo cao su [2].

Ở khối lượng phân tử thấp, trong khoảng 800 - 1000 g/mol, polyterpen có dạng lỏng, đặc sánh, có khả năng hòa tan được nhiều phụ gia chống ăn mòn, chống oxy hóa. Cùng với các tính chất khác như cách điện tốt, chống thấm ẩm, cho phép làm việc ở dải nhiệt độ rộng, cũng như khả năng bám dính tốt trên bề mặt nhiều loại vật liệu khác nhau, polyterpen dạng lỏng có thể được sử dụng làm thành phần chính để chế tạo lớp phủ bảo vệ các thiết bị điện tử. Tuy nhiên, hiện nay trên thị trường, polyterpen chủ yếu được sản xuất và sử dụng với khối lượng phân tử trung bình, có

điểm chảy mềm trong khoảng 85-135°C, polyterpen dạng lỏng có khối lượng phân tử thấp chưa được nghiên cứu và ứng dụng phổ biến. Chúng tôi chưa tìm thấy các công bố về tính chất điện cũng như một số tính chất hóa lý khác của loại polyme này.

Cũng như các hợp chất cao phân tử khác, polyterpen được điều chế bằng cách trùng hợp monoterpen. Xúc tác được sử dụng trong điều chế polyterpen là các axit Lewis, trong đó phổ biến nhất là nhôm clorua. Tuy nhiên, việc sử dụng chất xúc tác này yêu cầu về nhiệt độ phản ứng thấp, dẫn đến chi phí làm lạnh cao, đồng thời yêu cầu mức độ tinh khiết cao đối với cả chất phản ứng và dung môi. Do đó, một số nghiên cứu đã được thực hiện để khảo sát các loại chất xúc tác khác, như alkyl nhôm diclorua [3].

Trong nghiên cứu đã tổng hợp poly- β -pinen dạng lỏng có khối lượng phân tử trong khoảng 800-1000 g/mol từ monome β -pinen (hình 2). Poly- β -pinen tạo thành sẽ được khẳng định cấu trúc phân tử và khảo sát một số tính chất lý - hóa - điện cơ bản để kiểm tra sự phù hợp sử dụng làm chất nền cho vật liệu phủ bảo vệ thiết bị điện - điện tử.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và thiết bị nghiên cứu

- Hóa chất: β -pinen ($\geq 90\%$, Trung Quốc), Ethyl nhôm diclorua ($C_2H_5AlCl_2$) (1,8M trong toluen, Thermo Scientific), toluen ($\geq 99,5\%$, Merck), nước cất, HCl (35 - 37%, Trung Quốc), NaOH (98%, Trung Quốc), axit citric ($\geq 99,5\%$, Trung Quốc), $CaSO_4$ ($\geq 99\%$, Trung Quốc), diatomit (Trung Quốc), khí N_2 (99,9%, WKS - Singapore).

- Dụng cụ: Bình cầu 3 cổ dung tích 2 L, phễu nhỏ giọt hình trụ, phễu chiết, xi lanh thủy tinh dung tích 50 ml, nhiệt kế, pycnometer kim loại thể tích 100 cm³, buret.

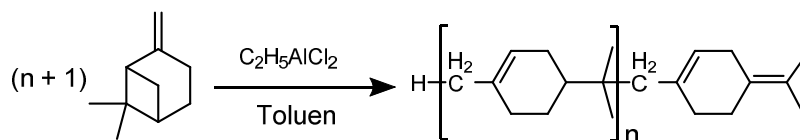
- Thiết bị: Máy khuấy từ gia nhiệt IKA C-MAG HS 7 control, cân phân tích Shimadzu, bơm hút chân không, máy cất nước Hamilton.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp poly- β -pinen:

Quy trình tổng hợp poly- β -pinen thực hiện theo quy trình của Raquel P. F. Guine và cộng sự [3]. Phản ứng được thực hiện hoàn toàn trong môi trường N_2 . Thêm lần lượt 600 mL toluen, 377 mL $C_2H_5AlCl_2$ 1,8M trong toluen vào bình cầu 3 cổ bằng xilanh. Đun nóng nhẹ tới 70°C trong 30 phút. Tiếp theo, dùng phễu nhỏ giọt, thêm từ từ từng giọt cho đến hết 600 g β -pinen vào bình phản ứng. Khuấy ở nhiệt độ 70°C trong 2 giờ. Để kết thúc phản ứng, thêm 500 mL nước cất ở nhiệt độ phòng, tiếp tục khuấy trong 30 phút.

Hỗn hợp sau phản ứng được chuyển sang phễu chiết, loại bỏ pha nước. Pha hữu cơ được rửa lần lượt với dung dịch HCl 0,6%, NaOH 1%, axit citric 2% và nước cất, mỗi dung dịch rửa 3 lần. Làm khô với $CaSO_4$. Lọc hỗn hợp 4 lần với diatomit. Làm bay hơi dung môi bằng bơm hút giảm áp suất, sấy chân không ở 80°C đến khô hoàn toàn.



Hình 2. Phản ứng tổng hợp poly- β -pinen

Xác định cấu trúc hóa học:

Poly- β -pinen tạo thành được xác định cấu trúc bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H NMR và ^{13}C NMR đo trong dung môi chloroform-d, sử dụng thiết bị Bruker Avance NEO 600 MHz, phổ hồng ngoại IR của mẫu lỏng trên mẫu lỏng polyme được đo trên thiết bị Spectrum Two DTGS L1600400, hãng Perkin Elmer tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Khối lượng phân tử và độ đa phân tán về khối lượng polyme (PDI) được xác định bằng sắc ký thẩm thấu gel GPC trên thiết bị Agilent 1100 tại Phòng thí nghiệm trung tâm, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh.

Phân tích nhiệt:

Tính chất nhiệt của sản phẩm được nghiên cứu dựa vào kết quả phân tích nhiệt quét vi sai (DSC). Mẫu phân tích được đo bằng máy phân tích Mettler Toledo DSC 3+ trong khoảng nhiệt độ từ -40°C tới 80°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút tại Phòng thí nghiệm Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga.

Khảo sát tính chất điện:

Điện áp đánh thủng của polymer được xác định theo tiêu chuẩn IEC 60156 [4] trên thiết bị xác định điện áp đánh thủng OLS -90PB OM.

Tổn hao điện môi ($\tan \alpha$) được xác định theo tiêu chuẩn IEC 60247 [5] trên thiết bị Đo hao tổn và điện trở suất khối dầu cách điện HTYJS-H.

Độ bền chống rửa trôi:

Quy trình thử nghiệm độ bền chống rửa trôi của màng polyterpen tiến hành theo tiêu chuẩn TCVN 8786:2018 [6].

Chỉ số axit:

Chỉ số axit được xác định bằng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ theo tiêu chuẩn ASTM D974 [7].

Độ nhớt:

Độ nhớt biểu kiến của polyterpen được xác định bằng phương pháp Brookfield theo tiêu chuẩn TCVN 4859:2013 [8] trên Thiết bị đo độ nhớt TQC sheen.

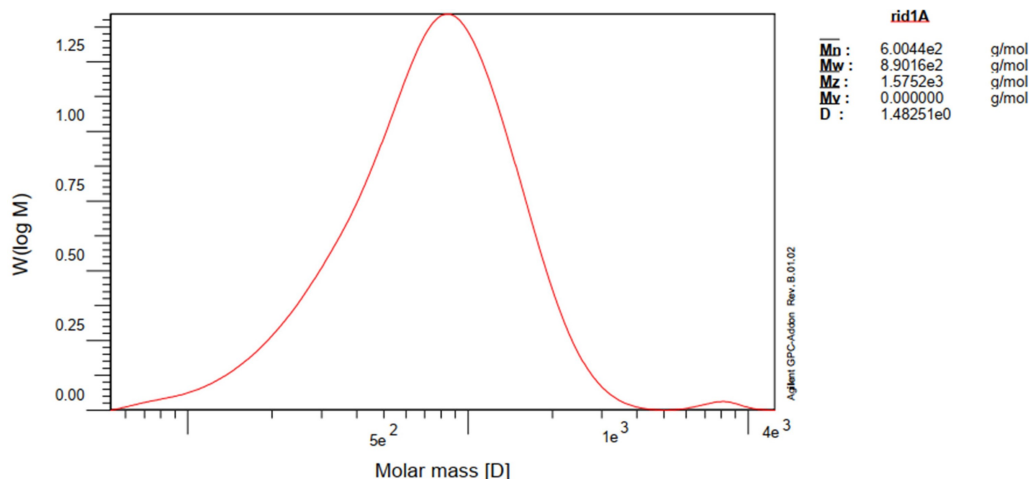
Khối lượng riêng:

Khối lượng riêng của polyterpen được xác định bằng phương pháp Pycnometer theo tiêu chuẩn TCVN 10237-1 : 2013 [9].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

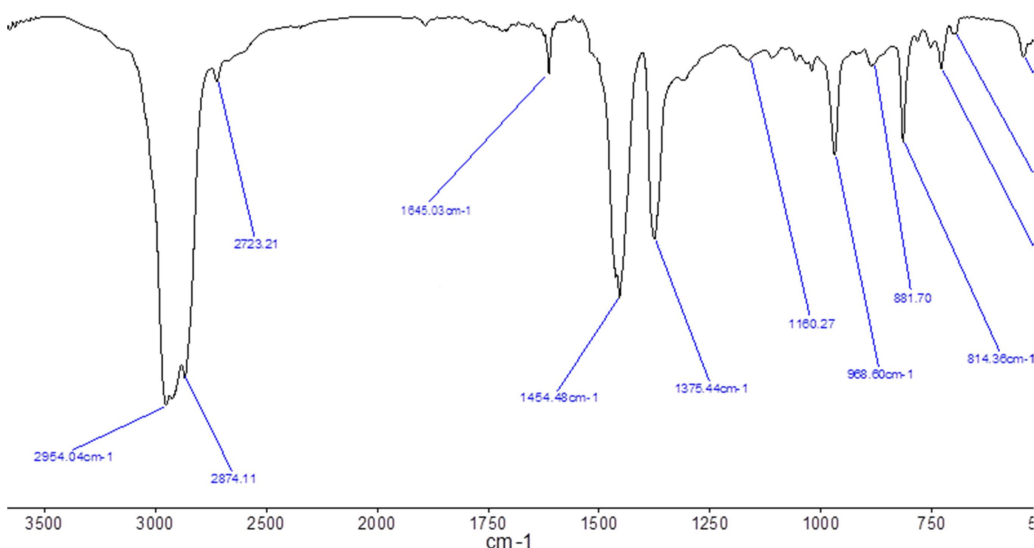
3.1. Xác định cấu trúc hóa học

Khối lượng phân tử của poly- β -pinen thu được được xác định bằng sắc ký thẩm thấu gel GPC (hình 3). Kết quả cho thấy sản phẩm có khối lượng phân tử trung bình khối 890 g/mol, khối lượng phân tử trung bình số 600 g/mol, độ đa phân tán (PDI) là 1,48.



Hình 3. Giản đồ GPC của poly- β -pinen

Cấu trúc phân tử của poly- β -pinen nhận được từ phản ứng trùng hợp được khẳng định thông qua phổ IR và phổ NMR.

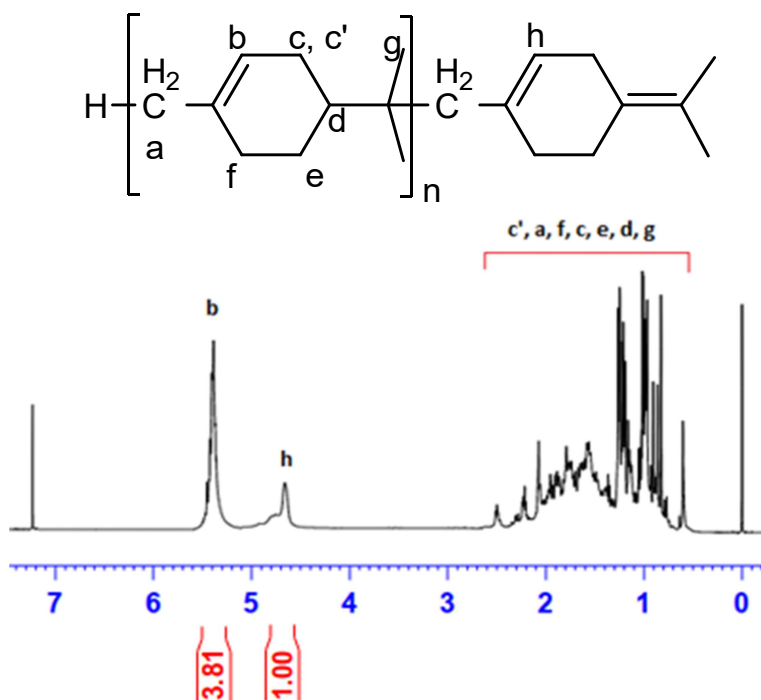


Hình 4. Phổ IR của poly- β -pinen

Trên phổ IR (hình 4), ta chỉ quan sát được các băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động của hydrocarbon như: dao động C-H ở khoảng $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ và 1454 cm^{-1} , dao động hóa trị C = C ở khoảng 1645 cm^{-1} . Kết quả này phù hợp với cấu trúc phân tử poly- β -pinen.

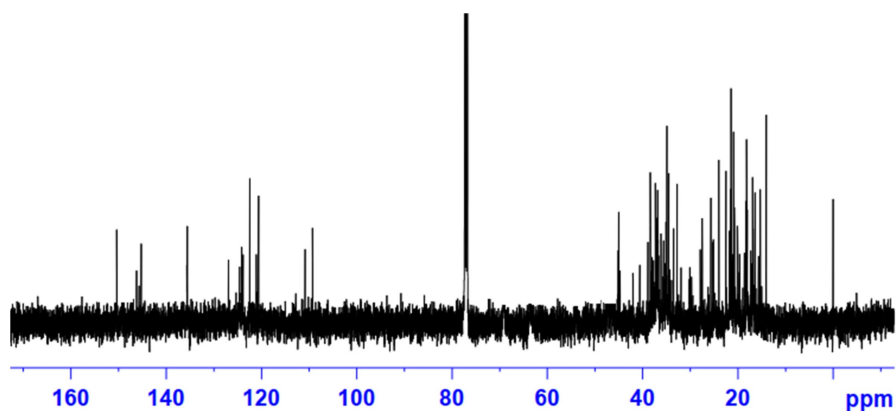
Kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$ và các tín hiệu gán của từng nguyên tử H trên phân tử polyterpen tạo thành thể hiện trên hình 5.

Phổ $^1\text{H-NMR}$, các tín hiệu trong vùng $0,5 - 2,5\text{ ppm}$ đặc trưng cho các hidro gắn với các nguyên tử carbon sp^3 như các nhóm CH, CH_2 , CH_3 . Các tín hiệu trong khoảng $4,5 - 5,5\text{ ppm}$ liên quan đến hidro gắn trực tiếp với nguyên tử carbon sp^2 của liên kết đôi C = C, trong đó tín hiệu tại $5,4\text{ ppm}$ đặc trưng cho H gắn với carbon sp^2 trong đơn vị lặp lại của polyme; tín hiệu tại $4,6\text{ ppm}$ liên quan đến carbon sp^2 của đơn vị kết thúc mạch. Mặt khác, giá trị integral của H trong đơn vị lặp lại gấp 3,81 lần giá trị integral của H của đơn vị kết thúc mạch, như vậy, có thể tính toán sơ bộ trung bình các phân tử poly- β -pinen chứa 5 đơn vị monome. Kết quả này phù hợp với khối lượng phân tử trung bình tính được theo phương pháp sắc ký thẩm thấu gel đã trình bày ở trên.



Hình 5. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của poly- β -pinen

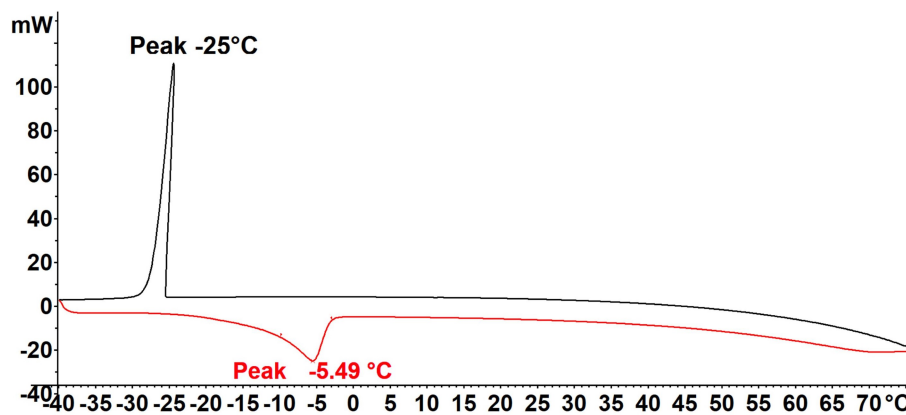
Kết quả này được khẳng định lại bằng phổ $^{13}\text{C NMR}$ (hình 6). Trên phổ $^{13}\text{C NMR}$ quan sát được 2 phân vùng tín hiệu rõ rệt: Các tín hiệu trong vùng $10-50\text{ ppm}$ liên quan đến nguyên tử carbon của liên kết đơn, các tín hiệu trong vùng $110-150\text{ ppm}$ liên quan đến nguyên tử carbon của liên kết đôi C = C.



Hình 6. Phổ ^{13}C -NMR của polyterpen

3.2. Phân tích nhiệt

Quá trình phân tích nhiệt quét vi sai được quét từ -40°C tới 80°C với tốc độ $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Đường cong DSC thu được cho thấy những quá trình nhiệt xảy ra với mẫu polyme khi chịu tác dụng của tác nhân nhiệt bên ngoài. Ở đây, có một peak thu nhiệt đáng chú ý tại khoảng -3°C đến -15°C , tương ứng với điểm nóng chảy của polyterpen. Điểm kết tinh của polyterpen thu được ở -25°C đến -30°C (hình 7).



Hình 7. Giảm đồ phân tích nhiệt DSC

3.3. Xác định tính chất điện

Đặc tính điện quan trọng nhất của chất lỏng dùng trong thiết bị điện tử là điện áp đánh thủng và tổn thất điện môi tan α [10]. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả đo tính chất điện

Điện áp đánh thủng (kV)	Tổn thất điện môi tan α
37	0,02 %

Theo quy định trong tiêu chuẩn ASTM D 3487 đối với dầu khoáng cách điện sử dụng trong các thiết bị điện, giá trị điện áp đánh thủng không được nhỏ hơn 35kV/cm [11]. Kết quả xác định cho thấy tính khả thi và ưu điểm sử dụng polyterpen làm vật liệu phủ cho thiết bị điện tử.

Thí nghiệm đo tổn thất điện môi tan α , đại lượng đặc trưng cho sự chất lượng cách điện của chất điện môi, có ảnh hưởng rất nhiều bởi độ gia nhiệt của mẫu thí nghiệm. Theo tiêu chuẩn ASTM D 3487, giá trị tổn thất điện môi của chất lỏng dùng trong thiết bị điện không vượt quá 0,05% [11]. Kết quả xác định cho thấy tổn thất điện môi của polyterpen thu được nằm trong giá trị cho phép theo tiêu chuẩn.

3.4. Xác định một số tính chất lý - hóa khác

Ngoài việc xác định các tính chất điện của polyterpen tổng hợp, đã xác định một số tính chất lý - hóa khác, kết quả được tổng hợp trong bảng 2.

Bảng 2. Tính chất lý - hóa của polyterpen

Dạng ngoài	Màu sắc	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Độ nhớt động lực (cP)
Chất lỏng	Vàng nâu	1,2	3204

Độ bền chống rửa trôi: Độ bền chống rửa trôi của màng polyterpen tiến hành theo tiêu chuẩn TCVN 8786:2018 [5]. Phủ lớp màng polyterpen lên tấm thử nghiệm kim loại. Đặt tấm mẫu thử nghiệm dưới dòng nước chảy từ dụng cụ tạo mưa theo quy định sao cho nước mưa rơi tập trung trên phần thử nghiệm vuông góc từ chiều cao 450 mm. Sau 30 phút, nhấc tấm mẫu thử nghiệm ra khỏi dòng nước chảy, sấy khô và kiểm tra. Kết quả cho thấy màng phủ sau khi thử nghiệm vẫn giữ nguyên trạng thái, không bị phá hủy. Như vậy, lớp phủ đạt được độ bền chống rửa trôi theo tiêu chuẩn.

Chỉ số axit: Chỉ số axit trong polyme xác định được là 0,2 mgKOH/kg. Theo Hướng dẫn IEEE về Nghiệm thu và Bảo dưỡng Dầu cách điện trong Thiết bị - IEEE STD. C57.106-2006 của Hiệp hội Kỹ sư điện và Điện tử quốc tế [12], chỉ số axit không được vượt quá 0,6 mgKOH/kg. Như vậy, kết quả chỉ số axit của polyterpen thu được hoàn toàn nằm trong giá trị cho phép để sử dụng trong thiết bị điện tử.

4. KẾT LUẬN

Kết quả của nghiên cứu tổng hợp polyterpen khối lượng phân tử thấp bằng phương pháp trùng hợp kiểm soát mạch là chất lỏng màu vàng nâu, khối lượng riêng 1,2 g/cm³, độ nhớt động lực 3204 cP. Cấu trúc hóa học của polyterpen thu được được khẳng định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H NMR và ¹³C NMR. Kết quả sắc ký thẩm thấu gel GPC chỉ ra khối lượng phân tử trung bình khối của polyterpen thu được là 890 g/mol, độ đa phân tán về khối lượng polyme là 1,48. Sản phẩm polyterpen nóng chảy ở khoảng -3°C đến -15°C, kết tinh ở -25°C. Ngoài ra, nghiên cứu này chứng minh được giá trị điện áp đánh thủng, hao tổn điện môi, độ bền chống rửa trôi, chỉ số axit của polyterpen thu được là phù hợp để chế tạo lớp phủ bảo vệ thiết bị điện, điện tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Singh B., Sharma R. A., *Plant terpenes: defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications*, 3 Biotech, 2015, **5**:129-151.
2. Denghao Min, Haibo Zhang, *Progress on polymerization of β -pinene*, 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering, 2015.
3. Raquel P. F. Guine, Jose A. A. M. Castro., *Polymerization of β -pinene with ethylaluminum dichloride ($C_2H_5AlCl_2$)*, Journal of Applied Polymer Science, 2001, **82**:2558-2565.
4. IEC 60156:1995, *Insulating liquids - Determination of the breakdown voltage at power frequency - Test method*
5. IEC 60247:2004, *Insulating liquids - Measurement of relative permittivity, dielectric dissipation factor ($\tan \delta$) and d.c. resistivity*.
6. TCVN 8786:2018, *Sơn vạch đường - yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*
7. ASTM D974, *Standard test method for acid and base number by color-indicator titration*.
8. TCVN 4859:2013, *Latex cao su - xác định độ nhớt biểu kiến bằng phương pháp thử Brookfield*
9. TCVN 10237-1:2013, *Sơn và vecni - Xác định khối lượng riêng - Phần 1: Phương pháp Pyknometer*.
10. Nguyễn Nhất Tùng, Nguyễn Đức Quang, *Nghiên cứu đánh giá đặc tính làm việc của dầu cách điện nguồn gốc thực vật envirotemp FR3 trong máy biến áp phân phối Việt Nam*, Tạp chí Khoa học và công nghệ, 2020, **56**(3):22-28.
11. ASTM D3487-16, *Standard specification for mineral insulating oil used in electrical apparatus*.
12. IEEE *Guide for acceptance and maintenance of insulating oil in equipment*, IEEE STD. C57.106 - 2006

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT POLY- β -PINENE

In this study, low-molecular-weight polyterpene was synthesized from the β -pinene monomer by controlled polymerization in the presence of Lewis Acid. The structure of the resulting polyterpene was determined by 1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) and Infrared (IR) Spectroscopy. Gel permeation chromatography (GPC) showed the polyterpene product with a molecular weight of 890 and PDI of 1.48 due to the polymer synthesis. Differential scanning calorimetry (DSC) of the resulting polyterpene shows a melting point in the range of -3 to -15°C

and a crystallization point in the range of -25 to -30°C. In addition, this study proved that the breakdown voltage, dielectric dissipation factor, washout resistance, acid number of the obtained polyterpene are suitable for making protective coatings for electrical and electronic equipment.

Keywords: *Polyterpene, low-molecular-weight, controlled polymerization, β -pinene, protective coating, electrical and electronic equipment.*

Nhận bài ngày 10 tháng 7 năm 2022

Phản biện xong ngày 11 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Liên hệ: Nguyễn Thị Hồng Ngọc

Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Số 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0989253563; Email: Nguyenhongngoc239@gmail.com