

## NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ĐỒNG TRÙNG HỢP GHÉP AXIT ACRYLIC LÊN SỢI DỪA KHƠI MÀO BẰNG $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

*Trần Mạnh Lục, Lê Thị Kim Ly\**

### TÓM TẮT

Xơ dừa lấy từ Tam Quan - Hoài Nhơn - Bình Định. Mẫu xơ dừa có kích thước hạt  $\leq 0,05$  mm và độ ẩm 8,73% được dùng làm vật liệu ghép. Quá trình đồng trùng hợp ghép axit acrylic (AA) lên sợi xơ dừa trong môi trường nước và khí quyển nitơ được nghiên cứu với việc sử dụng chất khơi mào  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Dùng phản ứng bằng cách thêm hydroquinol. Xác định monome dư bằng cách chuẩn độ với ICl 0,1N. Hỗn hợp thu được cho kết tủa trong axeton, lọc, rửa để tách loại monome dư và các tạp chất khác. Để loại bỏ homopolyme, sản phẩm được chiết soxhlet với ethanol trong 24 giờ, sau đó sấy ở  $60^\circ\text{C}$  đến khối lượng không đổi. Điều kiện thích hợp của quá trình đồng trùng hợp ghép là: thời gian = 180 phút; nhiệt độ =  $70^\circ\text{C}$ ; thể tích  $\text{H}_2\text{O}$  = 50ml; [; pH = 3;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  = 0,08M; tỷ lệ khối lượng axit acrylic/ sợi xơ dừa = 2,5ml/1,0g; Các thông số của quá trình ghép đạt được là: hiệu suất ghép (%GY) = 24,46%; hiệu quả ghép (%GE) = 10,56%; độ chuyển hóa (%TC) = 92,64%. Đặc tính của xơ dừa và copolime ghép được xác nhận qua phổ IR và ảnh SEM và phổ phân tích nhiệt vi sai DTA/TG.

**Từ khoá:** xơ dừa, Tam Quan, copolime ghép, đồng trùng hợp ghép, axit acrylic.

### 1. Đặt vấn đề

Xơ dừa là một chất xơ tự nhiên được tách ra từ vỏ quả dừa. Ngành công nghiệp sợi xơ dừa đặc biệt quan trọng đối với một số quốc gia đang phát triển như Ấn Độ, Sri Lanka Mexico, Indonesia, Việt Nam .... Xơ dừa có nhiều công dụng trong đời sống và công nghệ: là nguyên liệu sản xuất các loại nệm ngủ, vật liệu trang trí nội thất thân thiện với môi trường, làm lưới phủ xanh đồi trọc, bảo vệ các công trình công nghiệp dưới biển, cách âm, cách nhiệt, v.v... [1]. Nghiên cứu của Abdel-Hai S.A. và các cộng sự cho thấy copolyme ghép của acrylamit lên xơ dừa đã được biến tính bề mặt bằng axit succinic để tăng hiệu quả hấp phụ và được sử dụng để tách loại ion  $\text{Hg}^{2+}$  ra khỏi nước thải của công nghiệp xút clo. Các chất sau khi hấp phụ được tái sinh bằng axit một vài chu kỳ với mục đích thu hồi kim loại đã bị hấp phụ và phục hồi trạng thái ban đầu của chất hấp phụ [2].

### 2. Phương pháp nghiên cứu

Sợi xơ dừa được lấy từ cơ sở sản xuất xơ dừa thuộc xã Tam Quan, Hoài Nhơn, Bình Định đem xay mịn và rây qua rây kích thước lỗ 0,05 mm. Mẫu thu được có độ ẩm 8,73%. Quá trình đồng trùng hợp ghép axit acrylic (AA) lên sợi xơ dừa trong môi trường nước và khí quyển nitơ được nghiên cứu với việc sử dụng hệ khơi mào  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Dùng phản ứng bằng cách thêm hydroquinol. Xác định monome dư bằng cách chuẩn độ với ICl 0,1N. Hỗn hợp thu được cho kết tủa trong axeton, lọc, rửa để tách loại monome dư và các tạp chất khác. Để loại bỏ homopolyme, sản phẩm được chiết soxhlet với etanol trong 24 giờ, sau đó sấy ở  $60^\circ\text{C}$  đến khối lượng không đổi. Các yếu tố

ảnh hưởng được khảo sát là: nhiệt độ, thời gian, nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , lượng axit acrylic, pH... Các thông số đặc trưng của quá trình đồng trùng hợp ghép là:

$$\text{Hiệu suất ghép GY (\%): } \text{GY(\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

$$\text{Hiệu quả ghép GE (\%): } \text{GE(\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \cdot 100\%$$

$$\text{Độ chuyển hóa TC (\%): } \text{TC(\%)} = \frac{m_4 - m_3}{m_4} \cdot 100\%$$

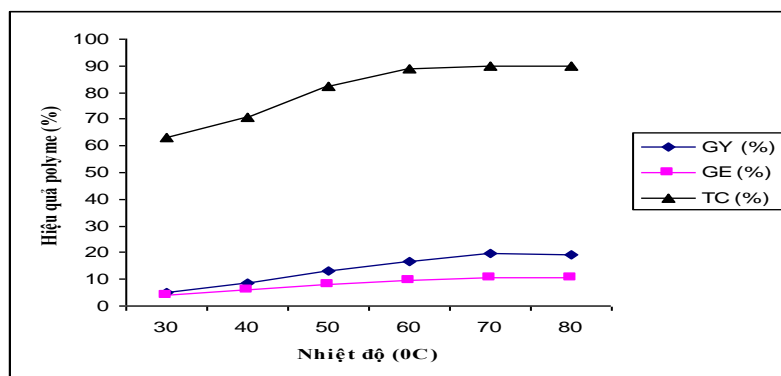
Trong đó:  $m_1, m_2, m_3, m_4$  lần lượt là khối lượng xơ dừa, khối lượng copolymer ghép, khối lượng axit acrylic dư, khối lượng axit acrylic ban đầu [3], [4].

Các thông số của quá trình ghép được xác định bằng phương pháp chuẩn độ, phương pháp trọng lượng. Đặc tính hoá lý của chitin và sản phẩm ghép được đánh giá qua phương pháp ghi phổ IR, phương pháp nhiệt vi sai DTA, ảnh SEM [5].

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình ghép

Điều kiện tiến hành: xơ dừa: 1g;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,08\text{M}$ ; AA: 2g ; pH = 3; thời gian: 120 phút; **nhiệt độ thay đổi:  $30^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$** . Kết quả được trình bày trên hình 3.1.



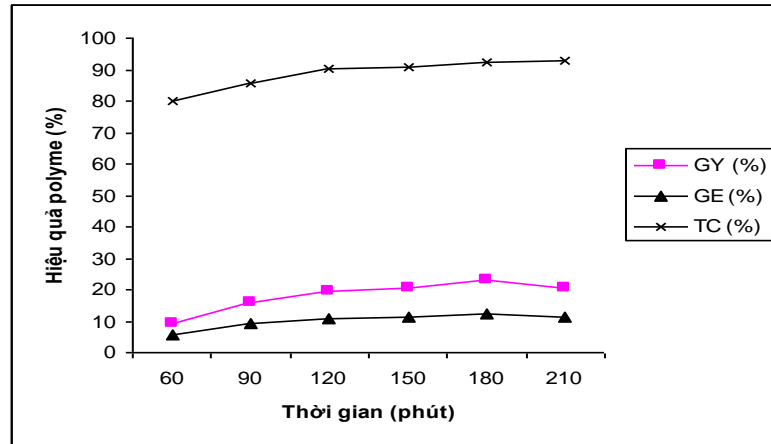
**Hình 3.1.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình ghép

Ta thấy rằng hiệu suất ghép tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng do khi nhiệt độ tăng các gốc tự do được tạo thành nhiều hơn thúc đẩy quá trình phản ứng làm tăng hiệu suất ghép. Tuy nhiên, ở trên  $70^\circ\text{C}$  thì phản ứng tạo homopolymer chiếm ưu thế làm cho hiệu suất ghép tăng không đáng kể. Do vậy nhiệt độ thích hợp cho phản ứng là  $70^\circ\text{C}$ .

#### 3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép

Điều kiện tiến hành: xơ dừa: 1g;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,08\text{M}$ ; AA: 2g; pH = 3; nhiệt

độ: 70<sup>0</sup>C; *thời gian thay đổi: 60 – 210 phút*. Kết quả được trình bày trên 3.2.

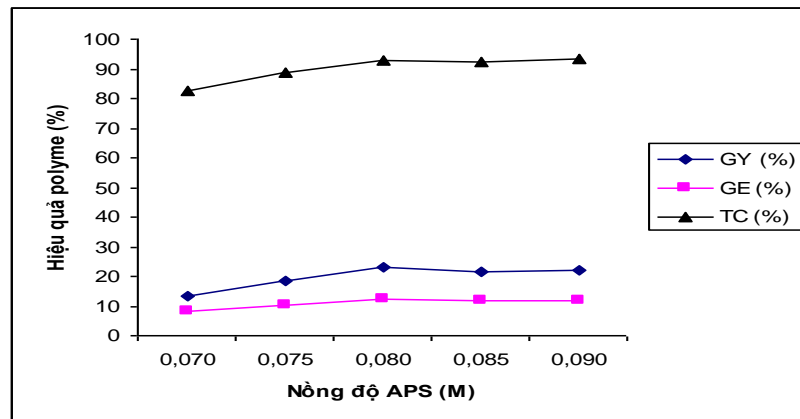


**Hình 3.2.** Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép

Qua kết quả ở hình 3. 2. cho thấy hiệu suất ghép tăng khi thời gian ghép kéo dài, thời gian tăng ảnh hưởng nhiều tới sự phân hủy của chất xúc tác do tạo ra nhiều gốc tự do thúc đẩy quá trình phản ứng. Thực nghiệm cho thấy sản phẩm polyme thô trở thành gel khi thời gian ghép kéo dài. Thời gian ghép thích hợp là 180 phút.

### 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ đến quá trình ghép

*Điều kiện tiến hành:* xơ dừa: 1g; AA: 2g; pH = 3; thời gian: 180 phút; nhiệt độ: 70<sup>0</sup>C; *nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  thay đổi: 0,070 – 0,090M*. Kết quả được trình bày trên hình 3.3.



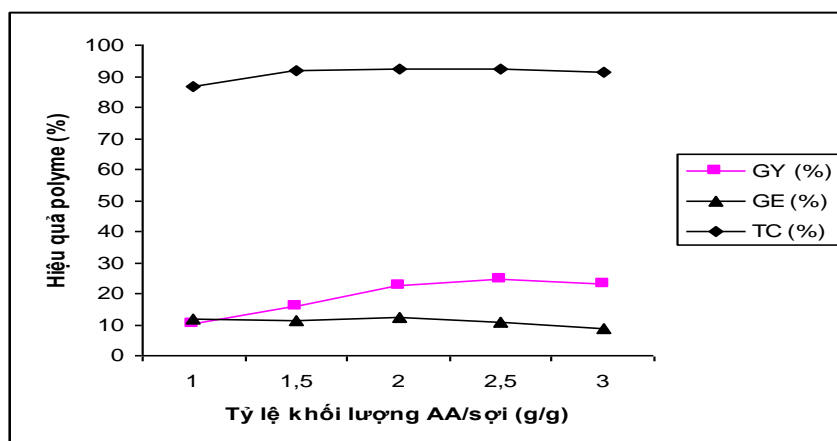
**Hình 3.3.** Ảnh hưởng của nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  đến quá trình ghép

Qua kết quả trên hình 3.3 cho thấy hiệu suất ghép tăng khi tăng  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ . Điều này có thể là do khi tăng nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ban đầu làm tăng quá trình tạo gốc tự do đại phân tử trên xơ dừa, tăng cường quá trình ghép. Sự giảm hiệu suất ghép khi tiếp tục tăng nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  có thể là do ngắt mạch các gốc đại phân tử trên xơ dừa do sự chuyển electron tới ion  $2\text{SO}_4^{\bullet -}$  được tăng cường, tăng sự hình thành

homopolyme do lượng monome sẵn có trong quá trình ghép. Vậy nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  thích hợp là 0,08M.

### 3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng monome đến quá trình ghép

Điều kiện tiến hành: xơ dừa: 1g;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,08\text{M}$ ; pH = 3; thời gian: 180 phút; nhiệt độ:  $70^\circ\text{C}$ ; khối lượng AA thay đổi: 1,0 - 3,0g. Kết quả được trình bày trên hình 3. 4.

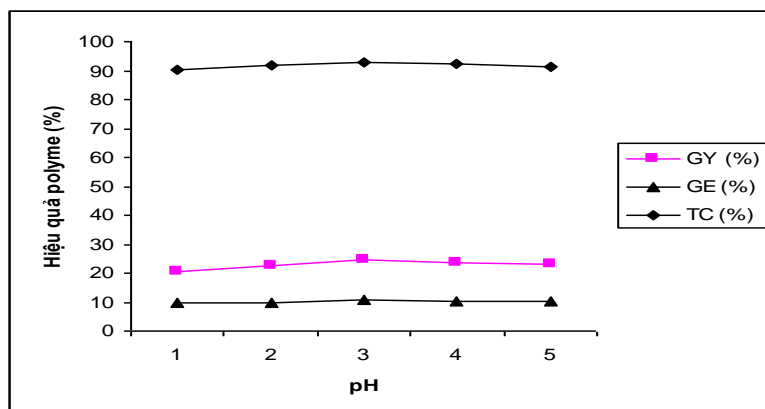


**Hình 3.4.** Ảnh hưởng của lượng AA đến quá trình ghép

Qua kết quả ở hình 3.4. cho thấy hiệu suất ghép tăng khi tăng tỷ lệ AA/sợi xơ dừa đến 2,5; sau đó lại giảm. Điều này có thể giải thích là do khả năng kết hợp cao hơn của các phân tử monome ở vùng lân cận với gốc đại phân tử xơ dừa. Tuy nhiên, nồng độ monome quá cao cũng làm tăng vận tốc phản ứng chuyển mạch sang monome tạo homopolyme làm cản trở sự khuếch tán của monome lên bề mặt xơ dừa. Vậy tỷ lệ lượng AA/sợi xơ dừa thích hợp là 2,5g/1g.

### 3.5. Ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép

Điều kiện tiến hành: xơ dừa: 1g;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,08\text{M}$ ; AA: 2,5g; thời gian: 180 phút; nhiệt độ:  $70^\circ\text{C}$ ; pH thay đổi: 1 - 5. Kết quả được trình bày trên hình 3.5.



### Hình 3.5. Ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép

Qua kết quả cho thấy hiệu suất ghép tăng khi tăng pH và cực đại tại pH = 3 sau đó giảm khi tiếp tục tăng pH. Điều này là do pH thấp, quá trình tạo gốc đại phân tử xơ dừa tăng do đó làm tăng hiệu suất ghép. Khi pH cao hơn làm giảm số lượng gốc tự do hydroxyl nên phản ứng đồng trùng ghép diễn ra khó khăn hơn. Khi pH quá thấp thì ion  $S_2O_8^{2-}$  bền nên phản ứng tạo gốc tự do hydroxyl khó xảy ra hơn do đó hiệu suất ghép giảm.

### 3.6. Ảnh hưởng của quá trình xử lý sợi đến các thông số của quá trình ghép

Tiến hành quá trình ghép các mẫu sợi khác nhau với các điều kiện: nhiệt độ  $70^{\circ}C$ ; thời gian 180 phút; tỷ lệ khối lượng AA /sợi = 2.5;  $[(NH_4)_2S_2O_8] = 0,08M$ ; tỷ lệ rắn/ lỏng = 1/30 (g/ml). Kết quả được trình bày trong bảng 3.1

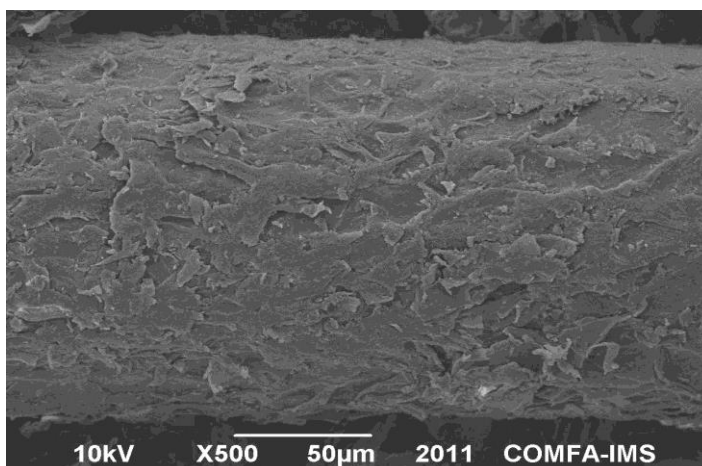
**Bảng 3.1.** Ảnh hưởng của các phương pháp xử lý sợi đến quá trình ghép axit acrylic sử dụng tác nhân khơi mào  $(NH_4)_2S_2O_8$

Phương pháp xử lý sợi	GY (%)	GE (%)	TC (%)
Không xử lý	6,32	4,10	61,70
Xử lý một giai đoạn NaOH 1N	14,97	7,52	79,65
Xử lý một giai đoạn NaOH 1N + 5% $H_2O_2$	21,15	9,32	90,79
Xử lý hai giai đoạn $H_2SO_4$ 0,2% và NaOH 1N	18,22	8,25	88,36
<b>Xử lý hai giai đoạn <math>H_2SO_4</math> 0,2% và NaOH 1N + 5% <math>H_2O_2</math></b>	<b>24,46</b>	<b>10,56</b>	<b>92,64</b>

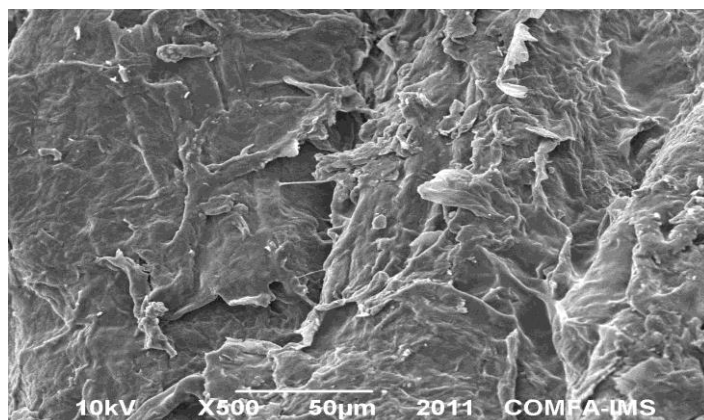
Các kết quả thu được cho thấy quá trình xử lý sợi đã làm biến đổi thành phần và cấu trúc sợi xơ dừa và tác động tích cực đến hiệu quả của quá trình ghép: xử lý hai giai đoạn > xử lý một giai đoạn > không xử lý.

### 3.7. Ảnh SEM của xơ dừa ban đầu và sau khi ghép với axit acrylic

Ảnh SEM của xơ dừa ban đầu và của xơ dừa sau khi ghép với axit acrylic được trình bày lần lượt trên các hình 3.6 và 3.7.



**Hình 3.6.** Ảnh SEM của xơ dừa ban đầu



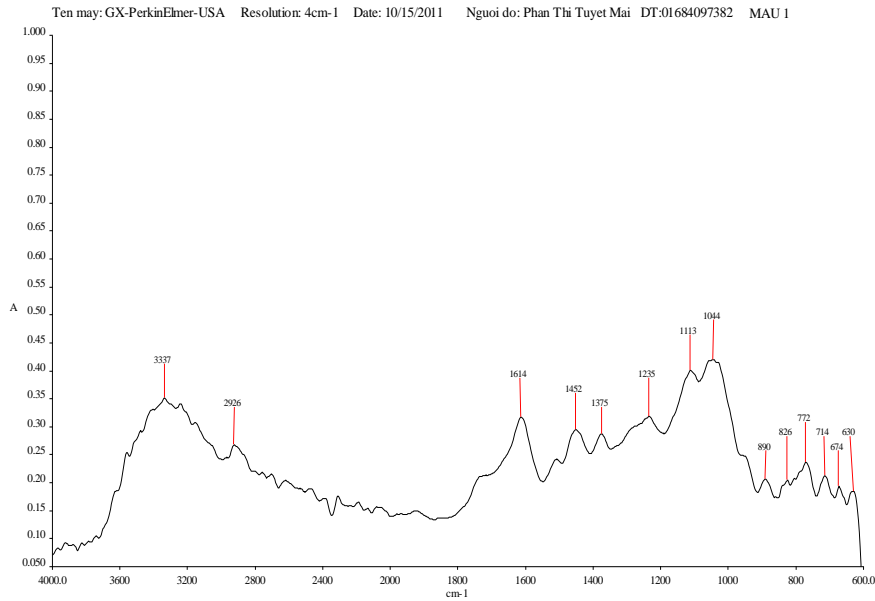
**Hình 3.7.** Ảnh SEM của xơ dừa sau khi ghép với axit acrylic

So sánh ảnh SEM của sản phẩm ghép với sợi xơ dừa ban đầu, ta thấy sợi xơ dừa sau khi ghép có bề mặt gồ ghề với nhiều nếp uốn và có sự khác biệt sâu sắc chứng tỏ đã xảy ra quá trình ghép các phân tử axit acrylic lên bề mặt.

### **3.8. Phổ IR của xơ dừa ban đầu và sau khi ghép với axit acrylic**

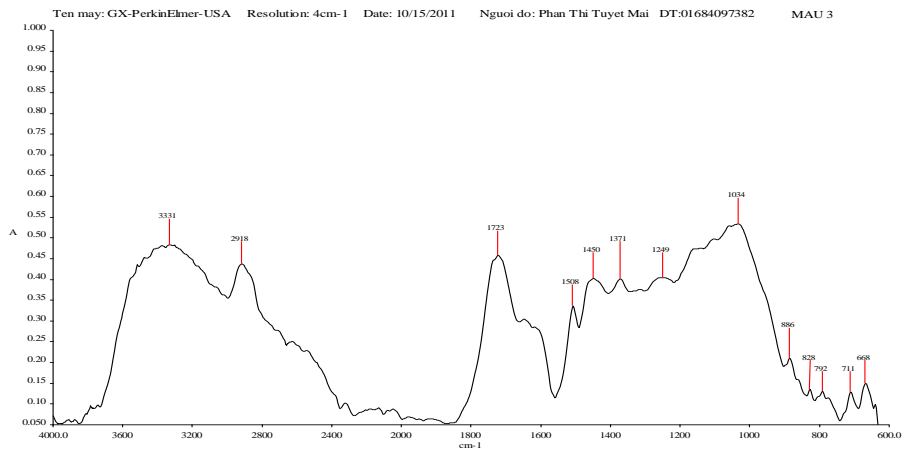
Phổ IR của xơ dừa ban đầu và của xơ dừa sau khi ghép với axit acrylic được ghi trên máy GX-PerkinElmer-USA. Mẫu được đo bằng kỹ thuật chụp phản xạ khuếch tán, bột mẫu phân tích được trộn với chất nền KBr với tỉ lệ 2-5% mẫu/KBr, đo trong vùng  $600-4000\text{ cm}^{-1}$ . Kết quả được đưa ra trên các hình 3.8 và 3.9.

BO MON HOA VAT LIEU-KHOA HOA-TRUONG DHKHTN



**Hình 3.8.** Phổ IR của xơ dừa ban đầu.

BO MON HOA VAT LIEU-KHOA HOA-TRUONG DHKHTN

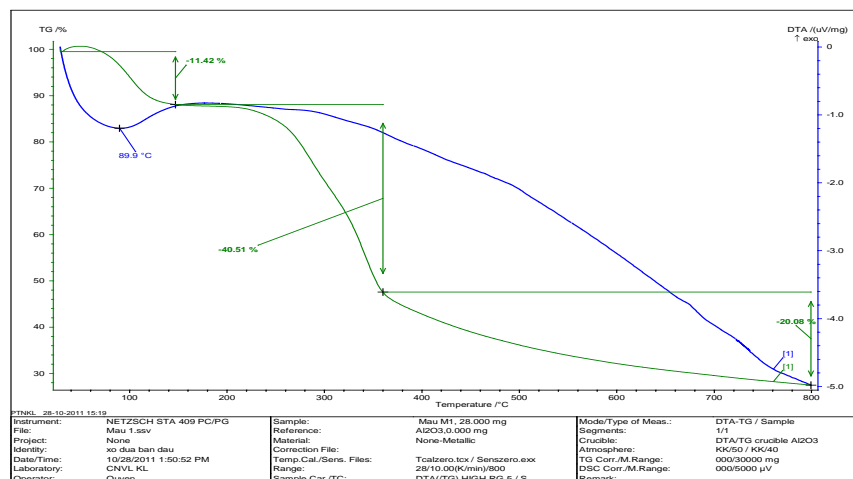


**Hình 3.9.** Phổ IR của xơ dừa sau khi ghép

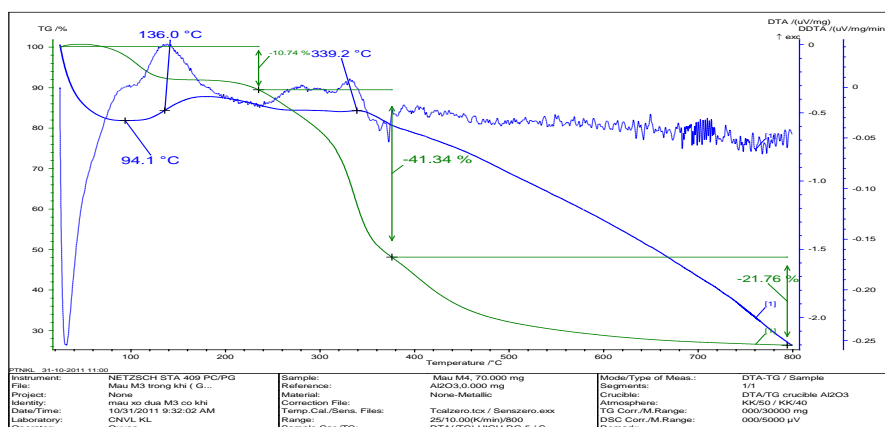
Về cơ bản phổ hồng ngoại của sợi xơ dừa và của sản phẩm ghép không khác nhau nhiều. Pic ở 3337 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –OH liên kết hydro. Pic ở 1482 cm<sup>-1</sup> và 2926 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động biến dạng và dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm –CH<sub>2</sub>. Các pic ở vùng 630-714 cm<sup>-1</sup> là dao động biến dạng của nhóm –OH. Tuy nhiên trên phổ hồng ngoại của sản phẩm ghép sợi xơ dừa với axit acrylic có xuất hiện pic hấp thụ ở 1723cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm >C=O (ν<sub>C=O</sub>) ở mạch nhánh axit polyacrylic gắn vào mạch chính của cellulose.

### 3.9. Phổ phân tích nhiệt vi sai của xơ dừa ban đầu và sau khi ghép với axit acrylic

Giản đồ phân tích nhiệt ghi trên máy TA – 50 Shimadzu trong môi trường khí argon, tốc độ gia nhiệt  $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$  từ nhiệt độ phòng đến  $800^{\circ}\text{C}$ . Kết quả được đưa ra trên các hình 3.10 và 3.11.



**Hình 3.10.** Phổ phân tích nhiệt vi sai của sợi xơ dừa ban đầu



**Hình 3.11.** Phổ phân tích nhiệt vi sai của xơ dừa sau khi ghép

Đối với sợi xơ dừa ban đầu, quá trình mất nước hấp phụ xảy ra ở khoảng  $90^{\circ}\text{C}$  với độ giảm khối lượng 11,42%, sau đó là quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu cellulose cùng các thành phần khác có trong sợi như hemicellulose, lignin...trong khoảng từ  $300^{\circ}\text{C}$  đến  $800^{\circ}\text{C}$  với độ giảm khối lượng tổng cộng là 60,56%. Việc xuất hiện thêm hiệu ứng ở vùng  $136^{\circ}\text{C}$  và  $339,2^{\circ}\text{C}$  đối với xơ dừa sau khi ghép có thể ứng với quá trình phân hủy của các nhánh ghép.

#### 4. Kết luận

1. Đã tiến hành nghiên cứu các điều kiện thích hợp nhất cho quá trình ghép axit acrylic lên sợi xơ dừa sử dụng tác nhân khơi mào  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  là: thời gian = 180 phút;



hiệt độ = 70°C; pH = 3;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,08\text{M}$ ; tỷ lệ khối lượng AA/sợi: 2,5.

2. Các thông số của quá trình ghép đạt được là: %GY = 24,46%; %GE = 10,56%; %TC = 92,64%.

3. Đặc tính hoá lí của sợi xơ dừa cũng như của sản phẩm ghép được thể hiện qua phổ IR, ảnh SEM và phổ phân tích nhiệt vi phân (DTA/TG).

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Manika Varma (1985), *Coir fibres: modifications, characterization and application in fibrous composites*, Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology, Delhi.
- [2] Abdel-Hafiz S.A., El-Raife M.H., Hassan S.M. and Hebelsh A. (1995), *J. Appl. Polym.Sci.*, 55, p. 997-1005.
- [3] Princi E., Vicini S., Pedemonte E., Gentile G., Cooca M. and Martuscelli E. (2006), “*Synthesis and mechanical characterisation of cellulose based textiles grafted with acrylic monomers*”, *Eur. Polym. J.*, Vol. 42, N° 1, pp. 51-60.
- [4] Berlin A.A. and Kislenko V.N. (1992), “*Kinetics mechanisme radical graft polymerization monomers onto polysaccharides*”, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 17, pp. 765-825.
- [5] Margutti S., Vicini S., Proietti N., Capitani D., Conio G., Pedemonte E. and Segre A.L. (2002), “*Physical- chemical characterisation of acrylic polymers grafted on cellulose*”, *Polymer*, Vol. 43, N° 23, pp. 6183-6194.

## A STUDY ON GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO COCONUT FIBRE INITIATED BY $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

*Tran Manh Luc, Le Thi Kim Ly*

*The University of Danang – University of Science and Education*

### ABSTRACT

Coconut fibre was taken from Tam Quan - Hoainhơn – Binhđinh. The sample of the coconut fibre with the size of the particles  $\leq 0,05\text{mm}$  and humidity at 8,73% was used as an graft material. Graft copolymerization of acrylic acid (AA) onto coconut fibre initiated by  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in aqueous solution and in the nitrogen atmosphere has been studied. The reaction was stopped by the addition of hydroquinone. The remaining monomer was determined by ICl 0,1N titration. The mixtures were filtrated and washed to remove the remaining monomer and residual additive. To remove homopolymer, the graft product was extracted with etanol in a soxhlet apparatus for 24 hours and dried at 60°C until it reached the constant weight. The optimal conditions for graft copolymerization were: time = 180 minutes; temperature = 70°C; volume  $\text{H}_2\text{O} = 50\text{ml}$ ;  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,08\text{M}$ ; pH = 3; rate acrylic acid /coco fibre = 2,5ml/1,0g. The necessary parameters attained are : the percentage of graft yield (%GY) = 24,46%; graft efficiency (%GE) = 10,56% and the percentage of total convercion (%TC) = 92,64%. The chemical and physical characteristics of the coconut fibre and graft copolymer were shown in

the IR spectrum, SEM image and differential thermal analysis DTA/TG.

**Keywords:** coconut fibre, Tam Quan, graft copolymer, graft copolymerization, acrylic acid.

\*Trần Mạnh Lục , Khoa Hoá - Trường ĐHSP – ĐHQĐHN.

Lê Thị Kim Ly, Khoa Hoá - Trường ĐHSP – ĐHQĐHN.