

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP POLIME NHẠY NHIỆT POLY (N-VINYL CAPROLACTAM) VÀ DẪN XUẤT ACRYLATE

● PHÙNG ANH TUÂN - CAO HỒNG HÀ - HUỲNH TRUNG HẢI

TÓM TẮT:

Poly (N-vinylcaprolactam) (PNVCL) là một polime nhạy nhiệt, được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Quá trình trùng hợp của PNVCL rất khó kiểm soát. Bài báo nghiên cứu tổng hợp copolime của N-vinyl caprolactam và dẫn xuất acrylate bằng phản ứng trùng hợp quang, sử dụng chất khơi mào quang là Phenylbis (2,4,6-tri-methylbenzoyl) phosphine oxide và nguồn sáng UV halogen huỳnh quang bước sóng $\lambda = 350 - 450 \text{ nm}$. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa polime được khảo sát là nồng độ chất khơi mào quang, thời gian phản ứng và nồng độ monome tham gia phản ứng. Cấu trúc và khả năng nhạy nhiệt của copolime tạo thành được xác định bằng phương pháp chụp phổ hồng ngoại (FTIR) và phổ UV-vis. Kết quả nghiên cứu cho thấy, thời gian chiếu sáng 30 phút, nồng độ chất khơi mào 2,2% và khối lượng monome 3,5 g thì độ chuyển hóa polime đạt 90%. Hơn nữa, polime tạo thành cho thấy nhạy nhiệt trong khoảng từ 32 - 40°C, gần với nhiệt độ cơ thể người nên có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh.

Từ khóa: polime, nhạy nhiệt, trùng hợp quang, PNVCL, khơi mào quang.

1. Đặt vấn đề

Poly (N-vinylcaprolactam) (PNVCL) là một polime nhạy nhiệt, được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. PNVLC có tính chất nhiệt chuyển pha trong nước (LCST) là 30 - 32°C (Subhash D., 2021). PNVCL có thể trương để chuyển trạng thái trong môi trường nước ở nhiệt độ LCST. Quá trình trùng hợp của PNVCL rất khác biệt và rất khó kiểm soát (Kozanoglu S., 2011). Có nhiều nghiên cứu về quá trình trùng hợp PNVCL sử dụng phương pháp trùng hợp gốc

tự do đã thực hiện thành công. PNVCL được trùng hợp bằng gốc tự do trong nhiều môi trường khác nhau, như môi trường toluen, benzen, isopropanol, isopropanol, dimethylsulfoxide (DMSO)/water, water, p-dioxane and N,N-dimethylformamide (DMF) (Kozlovskaya V., 2020). PNVCL trùng hợp trong nước hoặc các hệ có chứa nước sẽ cho trọng lượng phân tử cao, nhưng quá trình kiểm soát trùng hợp kém. Các nghiên cứu về động học của phản ứng trùng hợp PNVCL kiểu gốc tự do được thực hiện trong môi trường hữu cơ là benzen

và p-dioxan. Tuy nhiên, các nghiên cứu này sử dụng phương pháp trùng hợp dung dịch sản phẩm PNVCL tạo thành trong dung môi, và quá trình tách PNVCL ra khỏi dung môi là khó khăn (Cortez-Lemus N. A., 2016).

Các polime nhạy nhiệt được nghiên cứu rộng rãi trong các ứng dụng y sinh. PNVCL có chứa nhóm amit cung cấp tính chất ưa nước cho polime (El-Sherbiny I. M., 2013). PNVCL bao gồm 01 đơn vị lặp lại của nhóm vòng amit nơi mà Nitơ gắn trực tiếp vào phần ưa dầu của polime. Vì vậy, không như poly(N-alkylacrylamide) (PNIPAAm), PNVCL không sản xuất ra các dẫn xuất amit nhỏ dựa trên sự thủy phân (Klouda L., 2015). Như đã biết, khả năng tương thích sinh học của các polime tổng hợp được cải thiện bằng cách ghép mạch với poly(ethylene oxide) (PEO) or poly(ethylene glycol) (PEG), vì ghép mạch tạo ra lực đẩy không gian chống lại sự hấp thụ protein (Khuo Z. X., 2015). PNVCL là polime ưa nước ở nhiệt độ phòng và được nghiên cứu cho nhiều ứng dụng y sinh. Vì vậy, polime này rất thu hút các nghiên cứu liên quan đến ứng dụng y sinh và môi trường (Liu Y., 2018).

Bài báo trình bày nghiên cứu tổng hợp polime nhạy nhiệt thuận nghịch Poly (N-vinyl caprolactam) và dẫn xuất của acrylate sử dụng phương pháp trùng hợp quang kết hợp với khơi mào quang gốc tự do nhạy với ánh sáng UV. Kết quả nghiên cứu cho thấy, copolime tạo thành không bị phân hủy nhóm amit và có khả năng nhạy nhiệt ở khoảng nhiệt độ 32 - 40°C. Sản phẩm copolime tạo thành là vật liệu hydrogel nhạy nhiệt thuận nghịch, có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như in 3D, y-sinh học, hoặc môi trường.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu, hóa chất dụng cụ thiết bị nghiên cứu

- N-vinyl Caprolactam $C_8H_{13}NO$ (Sigma Aldrich), $\geq 98\%$: NVCL.
- 2-hydroxyethyl methacrylate, $C_6H_{10}O_3$, (Sigma Aldrich), $\geq 99\%$: 2-HEMA.
- Phenylbis (2,4,6-tri-methylbenzoyl) phosphine oxide, (Sigma Aldrich) $\geq 97\%$.

- N,N'-Methylenebisacrylamide, (Merck) $\geq 97\%$: MBA.

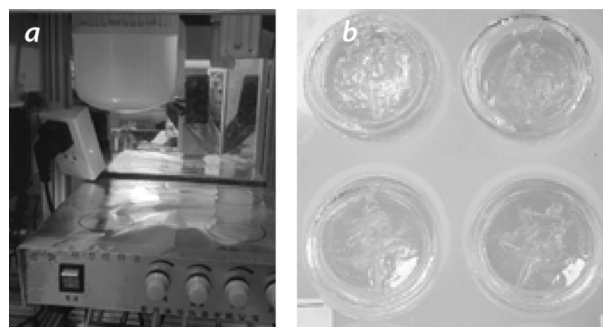
- Etanol, C_2H_5OH , (Aladdin, TQ), $\geq 99\%$.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp trùng hợp gốc tự do, khơi mào quang ánh sáng UV.

- Đèn chiếu UV huỳnh quang: dải quang phổ 350 - 450 nm, cường độ trung bình 10 - 13.5 mW/cm² (Hình 1).

Hình 1: Hệ thống đèn UV (a) và khuôn silicon (b) thực hiện phản ứng trùng hợp quang PNVCL



- Hỗn hợp polime được trộn theo khối lượng monome NVCL và HEMA mong muốn, kết hợp với chất khơi mào và chất tạo lưới 2%. Tất cả hỗn hợp được hòa tan trong etanol theo lượng etanol xác định, kết hợp rung siêu âm 30 phút cho tan hoàn toàn.

- Dung dịch hỗn hợp sau đó được cho vào khuôn silicon, chiếu ánh sáng UV.

- Mẫu sau khi được chiếu sáng, được ngâm trong nước khử ion 24h và sấy chân không đến khối lượng không đổi.

- Thông số khảo sát phản ứng trùng hợp quang được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Tổng hợp các thông số khảo sát phản ứng trùng hợp quang PNVCL

STT	Thông số khảo sát	Giá trị
1	Nồng độ chất khơi mào quang	0,05 - 0,4 (% khối lượng)
2	Thời gian phản ứng	10 - 40 (phút)
3	Khối lượng monome NVCL	1 - 6 (g)

*Phân tích cấu trúc và khả năng nhạy nhiệt của copolime

- Xác định độ chuyển hóa

Vì copolime được trùng hợp bằng phương pháp trùng hợp khối, khơi mào quang gốc tự do, cho nên độ chuyển hóa được xác định theo công thức sau:

Độ chuyển hóa = (Khối lượng polime tạo thành/khối lượng monome) * 100%.

- Xác định cấu trúc của copolime: Các mẫu copolime sau khi sấy khô được phân tích FT-IR, nhiệt độ 25°C, bước sóng quét 4000 - 650 cm⁻¹.

- Xác định khả năng nhạy nhiệt: Sử dụng phương pháp đo UV-VIS với bước sóng quét từ 320 - 800 nm, máy UV-VIS DR3900, với 02 mức nhiệt độ 20°C và 50°C.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến độ chuyển hóa polime PNVCL và dẫn xuất acrylate

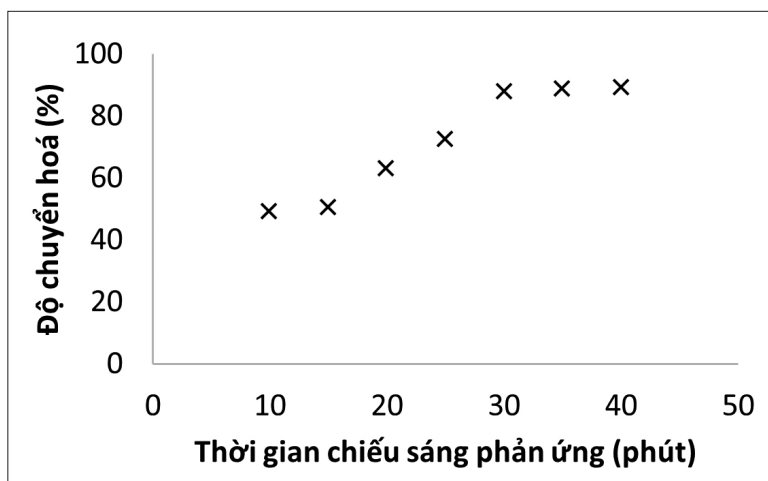
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu sáng đến độ chuyển hóa P(NVCL-co-HEMA) được thể hiện ở Hình 2. Kết quả cho thấy, thời gian chiếu sáng có ảnh hưởng đến độ chuyển hóa phản ứng quang trùng hợp. Thời gian tăng thì độ chuyển hóa tăng, tuy nhiên khi tăng thời gian chiếu sáng đến 40 phút thì độ chuyển hóa tăng không đáng kể (Hình 2). Điều này có thể giải thích do sau 30 phút sự tạo thành polime làm cản trở quá trình chuyển động của phân tử monome trong quá trình phát triển mạch và nồng độ monome giảm nên tốc độ phản ứng trùng hợp chậm lại.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào quang ảnh hưởng đến độ chuyển hóa P(NVCL-co-HEMA) được trình bày trong Hình 3. Với thời gian chiếu sáng 30 phút, nồng độ khơi mào quang là

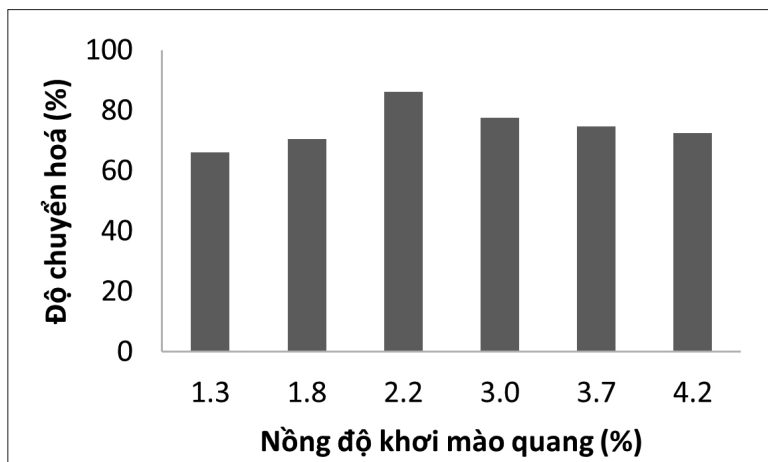
2,2 (% khối lượng), phản ứng đạt độ chuyển hóa cao nhất là 86%. Tuy nhiên, tăng tiếp nồng độ khơi mào quang lên 3,7 và 4,5 (% khối lượng), thì độ chuyển hóa giảm nhẹ còn 73%. Nguyên nhân được cho là nồng độ chất khơi mào quá cao sẽ sản sinh ra quá nhiều gốc tự do và quá trình khơi mào quá nhanh cũng sẽ khiến các gốc tự do này kết hợp với nhau và không còn khả năng khơi mào cho phản ứng chuỗi tiếp theo.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng monome NVCL đến độ chuyển hóa được trình bày trong Hình 4. Kết quả khảo sát cho thấy, khối lượng monome tham gia phản ứng quang trùng hợp có

Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian chiếu sáng phản ứng đến độ chuyển hóa polime P(NVCL-co-HEMA)



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào quang đến độ chuyển hóa PNVCL



ảnh hưởng đến độ chuyển hóa polime. Khi tăng khối lượng monome tham gia phản ứng thì độ chuyển hóa tăng lên. Tuy nhiên, khi tăng tiếp thì độ chuyển hóa lại có xu hướng giảm (Hình 4). Điều này có thể giải thích là do phản ứng trùng hợp trong khuôn silicon, nên khi tăng khối lượng monome, độ dày của mẫu tăng, dẫn đến cản trở ánh sáng trong quá trình trùng hợp giảm.

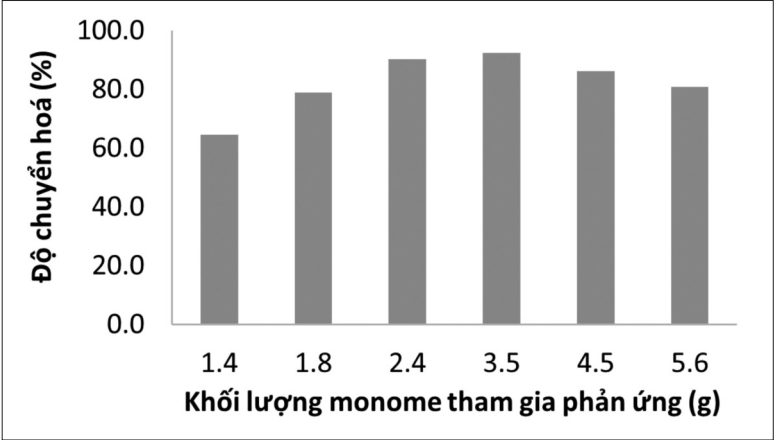
3.2. Phân tích cấu trúc copolime P(NVCL-co-HEMA) tạo thành

Mẫu copolime P(NVCL-co-2HEMA) tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp quan gốc tự do được lựa chọn để phân tích cấu trúc. Kết quả phân tích phổ FTIR được thể hiện trong Bảng 2.

Quan sát phổ FT-IR của copolime P(NVCL-co-2HEMA) cho thấy, peak nhóm cacbonyl là 1607 cm^{-1} . Peak của liên kết đôi biến mất. Peak liên kết mạch thẳng C-H dịch chuyển là 2924 cm^{-1} và 2855 cm^{-1} do tác động của liên kết C-H trong cấu trúc phân tử. Các peak của nhóm vinyl ($=\text{CH}$ và $=\text{CH}_2$) không xuất hiện trong polime. Ngoài ra, peak ở vị trí 3400 cm^{-1} tương ứng với nhóm OH có trong PNVCL do PNVCL hút ẩm từ không khí. Có thể kết luận, quá trình trùng hợp tạo thành polime PNVCL không làm thay đổi vòng caprolactam.

Kết quả đo UV-vis được trình bày trong Hình 5. Kết quả đo UV-vis cho thấy, nhiệt độ làm thay đổi độ hấp thụ của P(NVCL-co-HEMA) trong nước. Ở nhiệt độ 20°C - 30°C độ hấp thụ rất thấp (< 0.1), dung dịch trong suốt. Khi tăng nhiệt độ

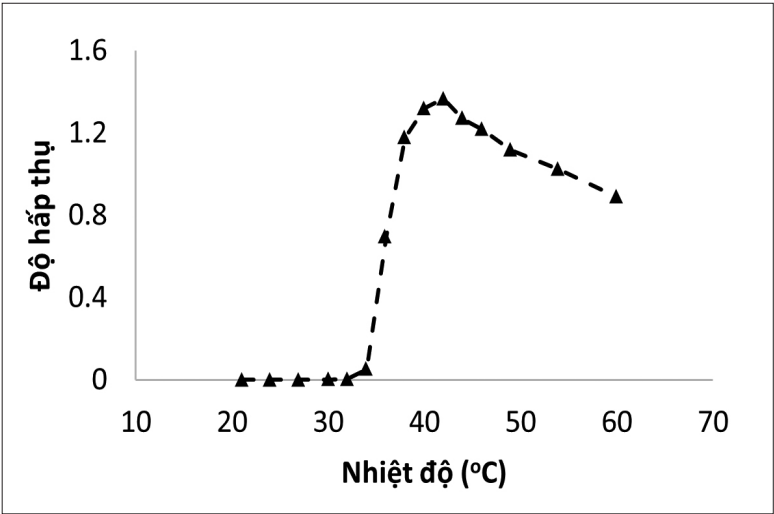
Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng monome tham gia phản ứng đến độ chuyển hóa PNVCL



Bảng 2. Phổ FT-IR của copolime P(NVCL-co-2HEMA)

Nhóm chức	Wavenumber (cm ⁻¹)
P(NVCL-co-2HEMA)	
C-H	2925, 2856
C=O	1607
C-N	1479
-CH ₂ -	1424
C=C	-
=CH và =CH ₂	-
O-H	3389

Hình 5. Mật độ quang của dung dịch polime P(NVCL-co-HEMA) theo nhiệt độ



lên từ 32°C - 40°C độ hấp thụ tăng lên và đạt giá trị lớn nhất = 1.52 ở nhiệt độ 40°C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng từ 40°C - 50°C, độ hấp thụ giảm. Điều này được cho là các phân tử polime trong dung dịch PNVCL tạo gel nên dung dịch có màu trắng đục và độ hấp thụ tăng. Khi nhiệt độ tăng cao thì các gel tiếp tục phát triển và tập hợp kết tụ lại với nhau và sa lắng xuống. Kết quả là độ hấp thụ của dung dịch giảm khi nhiệt độ tăng quá 40°C.

4. Kết luận

Polime nhạy nhiệt P(NVCL-co-HEMA) được tổng hợp thành công bằng phương pháp trùng hợp quang gốc tự do sử dụng khơi mào quang nhạy ánh sáng UV. Polime P(NVCL-co-HEMA) tạo thành

được phân tích bởi phổ FTIR và UV-Vis. Polime P(NVCL-co-HEMA) tạo thành nhạy nhiệt ở khoảng 32°C - 40°C, vòng caprolactam không bị phá hủy sau phản ứng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ chất khơi mào, thời gian chiếu sáng phản ứng và hàm lượng monome tham gia phản ứng có ảnh hưởng đến độ chuyển hóa polime P(NVCL-co-HEMA). Ngoài ra, nồng độ chất khơi mào AIBN là 2,2%, thời gian phản ứng là 30 phút và khối lượng monome tham gia phản ứng là 3,5 g thì hiệu suất chuyển hóa polime đạt cao nhất. Kết quả có ý nghĩa cho việc phát triển các nghiên cứu tiếp theo về khả năng ứng dụng làm vật liệu in 3D sử dụng công nghệ chiếu sáng UV ■

Lời cảm ơn:

Tác giả xin gửi lời cảm ơn đề tài Bộ Giáo dục và Đào tạo mã số B2021-BKA-20 đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Klouda L., (2015). Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications A seven-year update. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 97, 338-349.
2. Kozlovskaya V., Kharlampieva E., (2020). Self-Assemblies of Thermoresponsive Poly(N- vinylcaprolactam) Polimers for Applications in Biomedical Field. ACS Applied -Polimer Materials, 2, 26-39.
3. Liu Y., He W., Zhang Z., Lee B. P., (2018). Recent developments in tough hydrogels for biomedical applications. Gels, 4.
4. El-Sherbiny I. M., Yacoub M. H., (2013). Hydrogel scaffolds for tissue engineering: Progress and challenges. Global Cardiology Science and Practice, 2013, 38.
5. Subhash D., Mody H., Banerjee R., Bahadur D., Srivastava R., (2011) Poly(N- isopropylacrylamide) based polymer nanogels for drug delivery applications. Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology, 1741-1744.
6. Cortez-Lemus N. A., Licea-Claverie A., (2016). Poly(N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular. Progress in Polymer Science, 53, 1-51.
7. Khoo Z. X., Teoh J. E. M., Liu Y., Chua C. K., Yang S., An J., Leong K. F., Yeong W. Y., (2015). 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing. Virtual and Physical Prototyping, 10, 103-122.
8. Kozanoglu S., Özdemir T., Usanmaz A., (2011). Polymerization of N-vinylcaprolactam and characterization of poly(N-vinylcaprolactam). Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 48, 467-477.

Ngày nhận bài: 29/01/2024

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 18/02/2024

Ngày chấp nhận đăng bài: 23/3/2024

Thông tin tác giả:

1. PHÙNG ANH TUÂN¹

2. CAO HỒNG HÀ¹

3. HUỲNH TRUNG HẢI¹

¹Đại học Bách khoa Hà Nội

A STUDY ON THE PREPARATION OF THE THERMALLY RESPONSIVE POLY (N-VINYL CAPROLACTAM) AND ACRYLATE DERIVATIVE

● PHUNG ANH TUAN¹

● CAO HONG HA¹

● HUYNH TRUNG HAI¹

¹Hanoi University of Science and Technology

ABSTRACT:

Poly (N-vinyl caprolactam) (PNVCL) is a thermally responsive polymer that many scientists are interested in researching. It is very difficult to control the polymerization of PNVCL. The study presented the photo-polymerization of N-vinyl caprolactam and acrylate derivative monomers with the use of phenylbis(2,4,6-tri-methylbenzoyl) phosphine oxide as a photo-initiator and UV halogen lamps with a wavelength of $\lambda = 350 - 450$ nm. The study analyzed the impacts of photo-initiator concentration, reaction time, and monomer concentration on the conversion efficiency of photo-polymerization. The prepared polymer's structure and thermal sensitivity were determined by infrared spectroscopy (FTIR) and UV-vis spectroscopy. The results indicated that under the reaction time of 30 minutes, the photo-initiator concentration of 2.2%, and the monomer concentration of 3.5 grams, the conversion of photo-polymerization is 90%. The obtained polymer has a thermal sensitivity within the range of 32 to 40°C, which is close to human body temperature, thus having potential biomedical applications.

Keywords: polyme, thermal sensitivity, photo-polymerization, PNVCL, photo-initiator.