

# Tổng hợp và nghiên cứu tính chất bào mòn trong nước biển của copolyme họ metacrylat

Phạm Quang Trung<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Bích Việt<sup>2</sup>, Lê Văn Dung<sup>3</sup>, Nguyễn Minh Ngọc<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội*

<sup>2</sup>*Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội*

<sup>3</sup>*Bộ môn Hóa học, Học viện Quân Y, 160 Phùng Hưng, Hà Đông, Hà Nội*

Nhận ngày 05 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 17 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Bài báo nghiên cứu quá trình tổng hợp và tính chất bào mòn của copolyme có khả năng thủy phân chứa metyl metacrylat (MMA) và tert-butyl dimethylsilyl metacrylat (tBDMSMA). Copolyme ngẫu nhiên và copolyme khối với khối lượng phân tử được kiểm soát và độ phân bố khối lượng hẹp đã được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp chuyển mạch cộng-tách thuận nghịch (RAFT). Kết quả thu được cho thấy tốc độ bào mòn lớp phủ của các copolyme này trong nước biển có thể điều chỉnh được dựa trên cấu trúc của copolyme và tỉ lệ mol của đơn vị tBDMSMA trong copolyme.

**Từ khóa:** Trùng hợp chuyển mạch cộng-tách thuận nghịch, copolyme khối, copolyme có khả năng thủy phân.

## 1. Đặt vấn đề

So với phương pháp trùng hợp gốc truyền thống, một số phương pháp trùng hợp gốc hiện đại như trùng hợp gốc chuyển nguyên tử (ATRP), trùng hợp gốc sử dụng nitroxit (NMP), trùng hợp chuyển mạch cộng-tách thuận nghịch (RAFT) cho phép kiểm soát khối lượng phân tử và tổng hợp nhiều loại polyme mà trùng hợp gốc truyền thống không cho phép như copolyme khối, copolyme nhánh, copolyme hình sao... [1]. Trong số các phương pháp này, trùng hợp RAFT có ưu điểm là đặc biệt thích

hợp với các monome họ metacrylat; có thể thực hiện phản ứng trong các môi trường khác nhau và cho phép tạo ra polyme với khối lượng phân tử tương đối lớn [2].

Gần đây, các polyme chứa các nhóm chức có khả năng bị thủy phân trong nước biển được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực sơn chống hà. Sự thủy phân thường kéo theo sự hòa tan polyme từ từ (sự bào mòn) trong nước biển. Cơ chế bào mòn được chia làm hai loại: bào mòn bề mặt và bào mòn khối (xảy trong toàn bộ bề dày lớp phủ) [3-4]. Bào mòn bề mặt thể hiện thông qua sự giảm chiều dày lớp phủ biến đổi tuyến tính theo thời gian trong khi bào mòn khối thì khối lượng lớp phủ giảm nhanh và

\*Tác giả liên hệ. ĐT: 84-912753222  
E-mail: nmngoc@hus.edu.vn

không có sự tuyến tính theo thời gian. Quá trình bào mòn phụ thuộc vào sự khuếch tán của các phân tử nước vào trong cấu trúc lớp phủ và sự hòa tan polyme bị thủy phân. Nếu quá trình khuếch tán xảy ra nhanh hơn quá trình thủy phân trong polyme thì sẽ xảy ra sự bào mòn khối. Ngược lại nếu quá trình thủy phân trong polyme diễn ra nhanh hơn thì sẽ xảy ra sự bào mòn bề mặt.

Một số nghiên cứu chỉ ra rằng các copolyme chứa trialkylsilyl acrylat hay trialkylsilyl metacrylat có thể được sử dụng làm chất tạo màng cho sơn chống hà dùng để bảo vệ cho tàu thuyền và các kết cấu ngâm dưới biển [5]. Các copolyme loại này chứa nhóm chức silyl este có thể bị thủy phân trong môi trường nước biển. Polyme ban đầu không ưa nước sau khi bị thủy phân có thể tan trong nước do các nhóm este chuyển thành các nhóm cacboxylat ưa nước. Nhờ tính chất này, các chất chống hà trộn trong sơn có thể được giải phóng dần ra bề mặt ngăn cản sự định cư và phát triển của vi sinh vật lên bề mặt vật liệu. Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp các copolyme ngẫu nhiên và copolyme khối chứa MMA và tBDMSMA bằng phương pháp trùng hợp RAFT và nghiên cứu tính chất bào mòn của chúng trong môi trường nước biển.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Hóa chất được cung cấp bởi Aldrich và Acros. MMA và toluen được tinh chế bằng cách chưng cất dưới áp suất thấp. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrin) (AIBN) được tinh chế bằng phương pháp kết tinh trong metanol. tBDMSMA được tổng hợp từ MMA và *tert*-butyldimethylclosilan theo quy trình công bố tại

[6]. Cumyl dithiobenzoate (CDB) 99% được cung cấp bởi Aldrich và được sử dụng trực tiếp.

### 2.2. Quy trình tổng hợp copolyme

*Tổng hợp copolyme ngẫu nhiên PtBDMSMA-s-PMMA (TN1).* Cho vào bình định mức (50 mL) 5,62 g ( $5,62 \times 10^{-2}$  mol) MMA, 3,74 g ( $1,87 \times 10^{-2}$  mol) TBDMSMA, 31,6 mg ( $1,93 \times 10^{-4}$  mol) AIBN, 262,5 mg ( $9,65 \times 10^{-4}$  mol) CDB và thêm toluen đến vạch mức. Chuyển dung dịch sang bình cầu 100 mL có trang bị khuấy từ và được kết nối với hệ thống sục khí nitơ. Sục khí nitơ trong 45 phút để loại oxi rồi thực hiện phản ứng ở 70°C trong 48 giờ. Kết thúc phản ứng bằng cách làm lạnh bình phản ứng và mở cho tiếp xúc với không khí. Kết tủa copolyme tạo thành trong hỗn hợp pentan/metanol (10/90 v/v), lọc rồi sấy chân không ở 30°C trong 24 giờ.

*Tổng hợp copolyme khối PtBDMSMA-b-PMMA 20/80.* Chuẩn bị dung dịch gốc trong bình định mức 20 mL gồm 6,02 g (0,03 mol) tBDMSMA, 490,3 mg ( $18,0 \times 10^{-4}$  mol) CDB, 59,1 mg ( $3,6 \times 10^{-4}$  mol) AIBN và toluen. Chuyển dung dịch sang bình cầu 100 mL có trang bị khuấy từ và được kết nối với hệ thống sục khí nitơ. Sục khí nitơ trong 45 phút để loại oxi rồi thực hiện phản ứng ở 70°C trong 48 giờ. Tiếp theo thêm 20 mL dung dịch đã sục khí nitơ để loại bỏ oxi gồm 12,01 g (0,12 mol) MMA, 59,1 mg ( $3,6 \times 10^{-4}$  mol) AIBN và toluen vào bình phản ứng và tiếp tục thực hiện phản ứng trong 96 giờ. Kết thúc phản ứng bằng cách làm lạnh bình phản ứng và mở cho tiếp xúc với không khí. Kết tủa copolyme tạo thành trong hỗn hợp pentan/metanol (10/90 v/v), lọc rồi sấy chân không ở 30°C trong 24 giờ. Các copolyme khối PtBDMSMA-b-PMMA với tỉ lệ 30/70, 40/60 và 60/40 được tổng hợp bằng quy trình tương tự, thành phần các chất tham gia phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện thực nghiệm tổng hợp copolyme khối PtBDMSMA-b-PMMA bằng phương pháp RAFT sử dụng CDB làm chất điều chỉnh mạch ở 70°C trong dung môi toluen.

TN	Tỉ lệ mol tBDMSMA/MMA	Bước 1. Tạo homopolyme PtBDMSMA $V_{\text{tổng}} = 20 \text{ mL}, t = 48\text{h}$			Bước 2. Tạo copolyme khối $V_{\text{tổng}} = 40 \text{ mL}, t = 96\text{h}$	
		tBDMSMA (mol)	CDB (mol)	AIBN (mol)	MMA (mol)	AIBN (mol)
2	20/80	$3,0 \times 10^{-2}$	$18,0 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$12,0 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-4}$
3	25/75	$3,0 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-4}$
4	40/60	$3,0 \times 10^{-2}$	$10,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-4}$
5	60/40	$3,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-4}$

### 2.3. Nghiên cứu sự bào mòn trong môi trường nước biển

*Chuẩn bị mẫu.* 5 g copolyme được hòa tan trong 12 g toluen. Thêm vào dung dịch một lượng  $\text{TiO}_2$  có khối lượng bằng 5% khối lượng copolyme. Hỗn hợp được quét phủ lên xi lanh hình trụ đường kính 5 cm bằng thép không gỉ đã được phủ lớp sơn chống gỉ và tạo sự gắn kết với lớp sơn chống hà. Thực hiện quá trình quét phủ 3 lần để đạt được chiều dày lớp phủ (khi khô) nằm trong khoảng 50 - 100  $\mu\text{m}$ . Xi lanh phủ copolyme được sấy khô ở nhiệt độ phòng đến khối lượng không đổi (khoảng hai tuần) trước khi thực hiện thí nghiệm bào mòn.

*Nghiên cứu sự bào mòn.* Thí nghiệm được thực hiện trong nước biển nhân tạo ở pH=8,3 được chuẩn bị theo tiêu chuẩn ASTM D1141-98. Xi lanh nhúng ngập trong bể nước biển nhân tạo 60 L và được gắn vào mô tơ. Trong 24 giờ đầu cho mô tơ quay ở vận tốc 80 vòng/phút để hệ được thấm ướt sau đó quay ở vận tốc 650 vòng/phút tương ứng vận tốc khoảng 25-30 km/giờ. Theo thời gian, lấy xi lanh ra khỏi thiết bị, tráng bằng nước cất, thấm khô ở nhiệt độ phòng rồi đo chiều dày lớp phủ.

### 2.4. Thiết bị phân tích

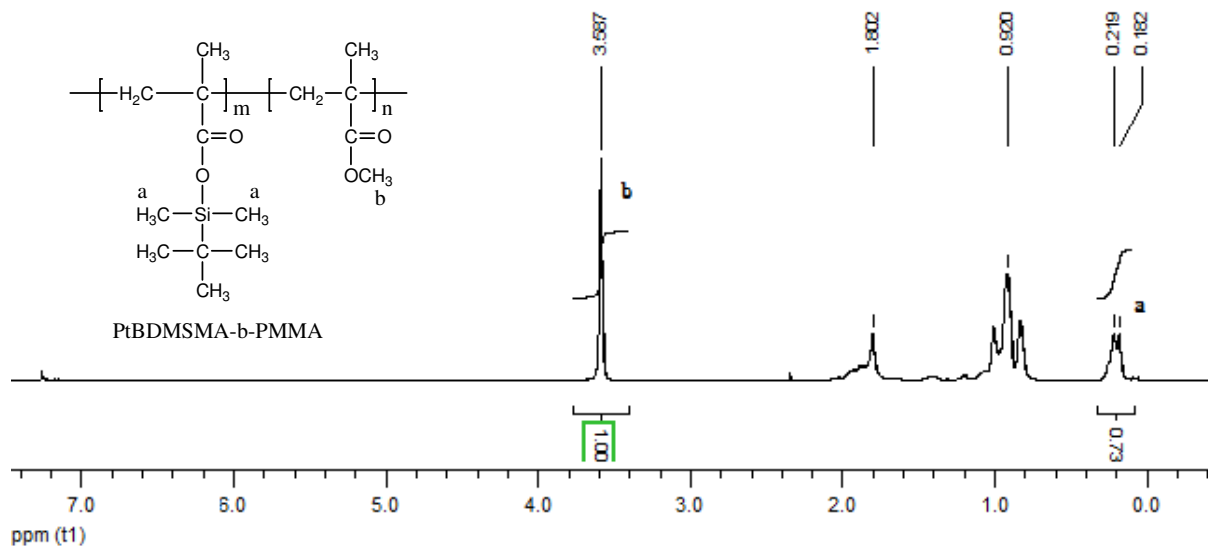
Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ( $^1\text{H}$  NMR) được đo trên máy Bruker Avance 400

MHz trong dung môi  $\text{CDCl}_3$  hoặc  $\text{DMSO-d}_6$  ở nhiệt độ phòng. Khối lượng phân tử trung bình số và khối ( $M_n$  và  $M_w$ ) và chỉ số phân bố khối lượng ( $M_w/M_n$ ) được xác định bằng thiết bị sắc kí thẩm thấu gel (GPC, Viscotek TDA302). Pha động là THF với tốc độ bơm 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . PMMA cung cấp bởi Polymer Laboratories ( $M_p$  từ  $620-3,6 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) được sử dụng làm mẫu chuẩn so sánh. Chiều dày lớp phủ được đo bằng thiết bị Elcometer 355.

## 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Sự tạo thành copolyme được đánh giá thông qua phổ  $^1\text{H}$  NMR của sản phẩm. Từ hình 1 có thể thấy copolyme đã được tạo thành thông qua sự xuất hiện các pic đặc trưng cho proton của nhóm dimethyl  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - trong tBDMSMA ở độ chuyển dịch hóa học 0,22 ppm và của nhóm -OCH<sub>3</sub> trong MMA ở độ chuyển dịch hóa học 3,59 ppm. Từ diện tích pic (I) của hai loại proton này có thể tính được tỉ lệ mol của hai monome thành phần trong copolyme theo công thức sau:

$$\%t\text{BDMSMA} = \frac{I_a/6}{I_a/6 + I_b/3} \times 100$$



Hình 1. Phổ <sup>1</sup>H NMR của copolymer PtBDMSMA-b-PMMA 25/75.

Bảng 2. Kết quả tổng hợp copolymer ngẫu nhiên và copolymer khối bằng phương pháp RAFT sử dụng CDB làm chất điều chỉnh mạch ở 70°C trong dung môi toluen

TN	M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Độ chuyển hóa tBDMSMA (%)	Độ chuyển hóa MMA (%)	Tỉ lệ mol tBDMSMA/MMA		Kiểu copolymer
					Ban đầu	Copolymer	
1	11500	1,16	85	82	25/75	26/74	Ngẫu nhiên
2	14000	1,07	99	97	20/80	21/79	Khối
3	18500	1,10	98	89	25/75	27/73	Khối
4	15300	1,07	98	92	40/60	42/58	Khối
5	16400	1,08	98	89	60/40	63/37	Khối

Độ chuyển hóa và thành phần mol được xác định bằng <sup>1</sup>H NMR; khối lượng phân tử (M<sub>n</sub>) và chỉ số phân bố khối lượng (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) xác định bằng GPC.

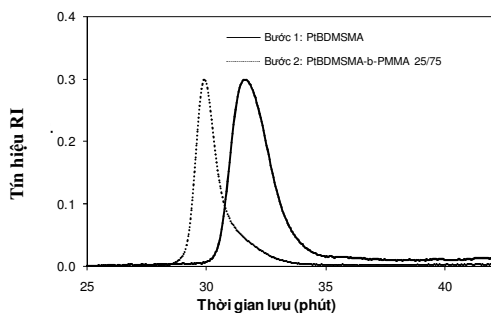
Kết quả tổng hợp copolymer ngẫu nhiên và copolymer khối bằng phương pháp trùng hợp RAFT sử dụng CDB là chất kiểm soát mạch được trình bày trong bảng 2.

Với copolymer ngẫu nhiên PtBDMSMA-s-PMMA, hai monome được đưa vào hệ cùng lúc và phản ứng trùng hợp diễn ra đồng thời, sự phân bố hai loại đơn vị monome trong

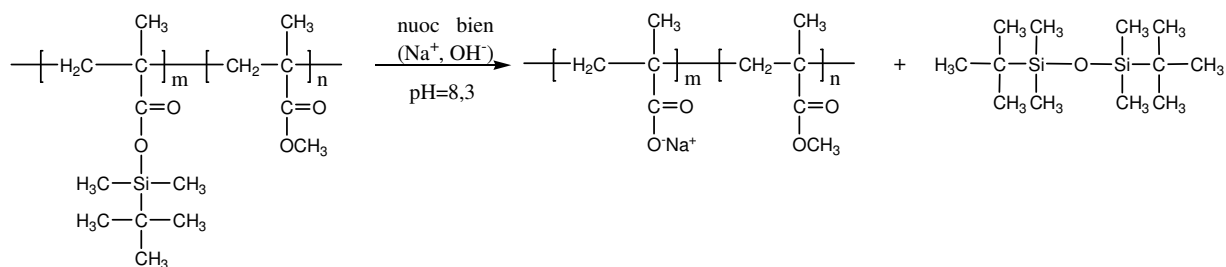
copolymer là ngẫu nhiên. Kết quả thu được cho thấy độ chuyển hóa của monome sau 48 h chỉ đạt khoảng 82%. Tuy vậy, copolymer thu được có chỉ số phân bố khối lượng thấp (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1,16) chứng tỏ các mạch copolymer đồng đều và được kiểm soát tốt.

Đối với các copolymer khối, phản ứng trải qua hai bước. Bước thứ nhất là quá trình trùng hợp tBDMSMA. Ở bước này độ chuyển hóa gần như hoàn toàn sau 48 giờ. Bước tiếp theo là thêm monome thứ 2 vào hệ, sự tạo thành copolymer khối (thể hiện đặc tính sống của quá

trình trùng hợp) được khẳng định thông qua sắc kí đồ GPC ở hình 2. Sản phẩm ở bước 2 chỉ cho một pic duy nhất chứng tỏ chỉ có một sản phẩm copolymer tạo thành chứ không phải hỗn hợp hai homopolymer. Pic của sản phẩm này cũng dịch chuyển về phía thời gian lưu nhỏ hơn so với pic của PtBDMSMA tạo thành ở bước 1, nghĩa là nó có khối lượng phân tử lớn hơn, một lần nữa khẳng định sự tạo thành copolymer khối.



Hình 2. Sắc kí đồ GPC của copolymer khối PtBDMSMA-b-PMMA 25/75 (TN3).



Hình 3. Sơ đồ sự thủy phân của copolymer chứa PtBDMSMA trong môi trường nước biển.

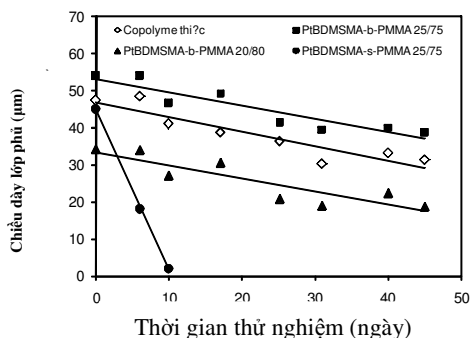
Để đánh giá các ảnh hưởng của yếu tố cấu trúc mạch copolymer và tỉ lệ nhóm thủy phân đến tốc độ bào mòn chúng tôi thực hiện thí nghiệm với hai loại copolymer ngẫu nhiên và copolymer khối với tỉ lệ PtBDMSMA thay đổi từ 20% đến 60% mol. Kết quả được so sánh với copolymer cơ thiếc (là copolymer chống hà hiệu quả nhất tuy nhiên đã bị cấm sử dụng từ năm

Các copolymer khối này cũng được kiểm soát tốt, mạch copolymer đồng đều thể hiện qua chỉ số phân bố khối lượng thấp (bảng 2). Tỉ lệ mol của monome thành phần trong copolymer có sự thay đổi nhẹ so với hỗn hợp monome ban đầu do ở bước thứ 2 monome MMA phản ứng không hoàn toàn.

Tiếp theo chúng tôi nghiên cứu sự bào mòn của các copolymer này trong môi trường nước biển. Copolymer được phủ lên xi lanh và cho quay với vận tốc 650 vòng/phút (tương ứng với ma sát khi tàu biển di chuyển với vận tốc khoảng 25-30 km/h) để theo dõi sự giảm bề dày lớp phủ qua đó đánh giá tốc độ bào mòn lớp màng. Khi lớp màng copolymer tiếp xúc với nước biển sẽ diễn ra quá trình thấm ướt, nhóm chức este *tert*-butyldimethylsilyl trong PtBDMSMA bị thủy phân tạo thành nhóm cacboxylat ưa nước (hình 3). Lớp màng bề mặt này sẽ hút nước, trương nở và tan dần vào nước biển làm xuất hiện lớp bề mặt mới cùng với sự lặp lại quá trình bào mòn trên.

2008 do độc tính của thiếc) và được thể hiện trên hình 4.

Đối với copolymer PtBDMSMA-b-PMMA 40/60 và 60/40 do tỉ lệ PtBDMSMA cao nên lớp phủ giòn, nứt vỡ (vì PtBDMSMA có nhiệt độ thủy tinh hóa cao 142 °C), khả năng bám dính kém nên bị bong ngay khi đưa vào môi trường nước biển (không trình bày trong hình 4).



Hình 4. Thử nghiệm bào mòn theo dõi sự giảm chiều dày lớp phủ theo thời gian.

Kết quả trên hình 5 cho thấy copolymer ngẫu nhiên có tỉ lệ 25/75 bị bào mòn rất nhanh, chỉ sau khoảng 10 ngày lớp phủ dày 45 µm đã bị bào mòn hết (4,5 µm/ngày). Trong khi đó các copolymer khối có cùng tỉ lệ mol PtBDMSMA bị bào mòn chậm, với tốc độ tương đương tốc độ bào mòn của copolymer thiếc (~0,38 µm/ngày). Hiện tượng này có thể được giải thích là do có sự khác nhau về hình thái cấu trúc giữa hai loại copolymer. Trong copolymer ngẫu nhiên các đơn vị monome tBDMSMA có thể tích lớn được sắp xếp ngẫu nhiên giữa các đơn vị monome MMA nên cấu trúc phân tử sẽ có nhiều khoảng trống tạo điều kiện cho sự khuếch tán các tác nhân thủy phân vào bên trong cấu trúc lớp phủ dẫn đến có sự thủy phân khối như đã nêu trong phần giới thiệu. Ngược lại copolymer khối với hai khối polymer thành phần trong đó tỉ lệ PtBDMSMA nhỏ hơn 30% nên sẽ có sự phân tách pha. Các mạch PtBDMSMA tập hợp lại với nhau nhưng do chúng gắn với PMMA thông qua liên kết cộng hóa trị không thể tách rời nhau nên sẽ tạo thành hình thái cấu trúc dạng các viên bi PtBDMSMA phân tán trong nền PMMA. Dạng hình thái cấu trúc này hạn chế tốc độ khuếch tán của các phân tử nước vào trong cấu trúc. Tuy nhiên khi nước

đã tiếp xúc với vùng PtBDMSMA thì phản ứng thủy phân diễn ra (nhanh hơn tốc độ khuếch tán) và có sự bào mòn bề mặt. Khi tỉ lệ mol PtBDMSMA tăng (>40%) thì hình thái cấu trúc này không tồn tại nữa nên lại sẽ lại có hiện tượng bào mòn khối với tốc độ bào mòn cao.

#### 4. Kết luận

Đã tổng hợp được copolymer ngẫu nhiên và copolymer khối từ tBDMSMA và MMA với khối lượng phân tử được kiểm soát và các tỉ lệ mol khác nhau từ 20/80 đến 60/40 bằng phương pháp trùng hợp RAFT. Kết quả nghiên cứu sự bào mòn cho thấy cấu trúc và thành phần của copolymer có ảnh hưởng lớn tới kiểu bào mòn và tốc độ bào mòn. Copolymer ngẫu nhiên có kiểu bào mòn khối, trong khi copolymer khối với tỉ lệ tBDMSMA thấp lại có kiểu bào mòn bề mặt. Tỉ lệ PtBDMSMA trong copolymer càng lớn thì tốc độ bào mòn càng cao. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng những copolymer khối với tỉ lệ PtBDMSMA dưới 40% mol sẽ thích hợp để sử dụng làm màng sơn chống hà.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.15.13.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K. (2007), "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.* 32, pp. 93-146.
- [2] Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Le, T. P., Mayadune, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. (1998), "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer:

- The RAFT process", *Macromolecules* 3, pp. 5559-5562.
- [3] Tamada, J., Langer, R. (1993), "Erosion kinetics of hydrolytically degradable polymers", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 90, pp. 552-556.
- [4] Göpferich, A. (1997), "Polymer bulk erosion", *Macromolecules*, 30, pp. 2598-2604.
- [5] Aubart, M. A., Kuo-Shu Tseng, K., Abrams, M. B., Silverman, G. S., Mountz, D. A., Obiols, J. (2004), "Triarylsilyl(meth)acryloyl-containing polymers for marine coating compositions", European Patent EP 1479737 A1.
- [6] Nguyen, M.N., Bressy, C., Margailan, A. (2005), "Controlled radical polymerization of a trialkylsilyl methacrylate by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization", *J. Polym. Sci: PartA : Polym. Chem.* 43, pp. 5680-5689.

## Synthesis and Investigation of Erosion Property in Seawater of Methacrylate Copolymers

Pham Quang Trung<sup>1</sup>, Nguyen Thi Bich Viet<sup>2</sup>, Le Van Dung<sup>3</sup>, Nguyen Minh Ngoc<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, VNU University of Sciences, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, Vietnam Military Medical University, 160 Phung Hung, Ha Dong, Hanoi*

**Abstract:** This work focuses on the synthesis and the study of erosion properties of hydrolysable copolymers consisting of methyl methacrylate (MMA) and tert-butyldimethylsilyl methacrylate (tBDMSMA). The statistic and diblock copolymers with narrow molecular weight distributions and controlled number-average molecular weight were synthesized by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization method. The obtained results showed that the erosion rate of these copolymers in seawater could be modulated by the structure of copolymer and by varying the molar proportion of tert-butyldimethylsilyl methacrylate moiety.

**Keywords:** Reversible addition-fragmentation transfer (RAFT), block copolymers, hydrolysable copolymers.