NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT EVA/TIO₂ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRỘN NÓNG CHẢY

Đỗ Văn Công^{1*}, Vũ Mạnh Tuấn¹, Mai Thị Thùy Ninh², Mai Đức Huynh¹

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ²Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội Đến Tòa soan 30-12-2015; Chấp nhân đăng 17-02-2016

Abstract

In this research, the nanocomposite based on ethylene vinylacetate copolymer (EVA) and TiO_2 nanoparticles was prepared by three different ways including one-step method, two-step method and direct mixing. The mixing process was carried out in melt state in an intermixer Haake at 170 °C, speed rate of 50 rpm and mixing time of 5 minutes. The results obtained from mechanical measurements, thermal gravimetric analysis (TGA) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) observations showed that one-step method was suitable for the preparation of EVA/TiO₂ nanocomposites. The presence of vinyltrimethoxisilane (VTMS) enhanced the adhesion between TiO_2 nanoparticles and EVA matrix as well as improved the dispersion of TiO_2 nanoparticles in EVA matrix. The addition of TiO_2 nanoparticles in the presence of VTMS increased torque values, tensile strength and Young's modulus of EVA.

Keywords. EVA, TiO₂, EVA/TiO₂ nanocomposites.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, sử dụng nano titan đioxit (n-TiO₂) làm chất gia cường cho các polyme và cao su thu hút được sự quan tâm rất lớn của các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước. Nhiều polyme nanocompozit được hình thành trên cơ sở trộn hợp hạt *n*-TiO₂ với các polyme nền như polystyren [1], polyetylen [2], polypropylen [3], polylactit [4], polyuretan [5], polyvinyl clorua [6]... Sự có mặt của hạt *n*-TiO₂ có thể cải thiện tính chất cơ học, độ bền nhiệt và khả năng hấp phụ tia UV. Đặc biệt, với khả năng xúc tác quang, hạt *n*-TiO₂ có thể thúc đẩy sự phân hủy oxi hóa quang cho polyme tùy theo mục đích sử dụng.

Trong khoảng hai chục năm gần đây, copolyme etylen - vinyl axetat (EVA) trở thành một trong các nhựa nhiệt dẻo tổng hợp quan trọng nhất. EVA có nhiều ưu điểm như bền với nước, muối, nhiều loại hoá chất, dai, trong suốt, có thể bám dính với nhiều loại nền như nhựa, kim loại, gỗ, khả năng dãn dài tốt và phối trộn với hàm lượng lớn các chất độn và bột màu... nên được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, EVA có mô đun đàn hồi và độ bền kéo đứt thấp. Bên cạnh đó, EVA không phân hủy sinh học nên dễ gây tồn đọng rác thải sau sử dụng và gây ô nhiễm môi trường. Để cải thiện tính chất cơ học của EVA, người ta đã trộn nó với nhiều loại polyme và cao su như cao su styrenbutadien (SBR), các loại PE, PP, polyamit (PA6), PVC... hay đưa vào EVA các phu gia vô cơ như SiC, ZnO, Al₂O₃ và MgO, Al(OH)₃, khoáng sét, ống nano cacbon, graphen chức hóa, graphit dãn lớp... nhằm cải thiện một số tính chất cơ lý, nhiệt và điện của EVA. Để cải thiên khả năng phân hủy, EVA được nghiên cứu trộn hợp với các polyme có khả năng phân hủy sinh học như poly(hydroxybutyrat) PHB, etyl xelulo, tinh bột, polysaccarit và PLA... Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu về việc trộn hợp EVA với các chất phụ gia, chất đôn vô cơ nhằm tăng cường khả năng phân hủy của EVA dưới các tác động của các tác nhân gây phân hủy như tia UV, độ ẩm và nhiệt độ cao. Trong đó, rất hiểm các nghiên cứu công bố về vật liệu compozit được tạo thành trực tiếp từ EVA và TiO₂. Cho đến thời điểm này, nanocompozit EVA/TiO2 mới chỉ được Wanxi và cộng sự nghiên cứu chế tạo [7]. Trong đó, các tác giả đi sâu vào nghiên cứu phương pháp chế tao vật liệu nhằm thu được vật liệu có tính chất cơ học tốt nhất. Các tính chất nhiệt, hình thái cấu trúc của vật liêu này chưa được nghiên cứu.

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo và các tính chất đặc trưng như tính chất cơ học, khả năng chảy nhớt, tính chất nhiệt và hình thái cấu trúc của nanocompozit EVA/TiO₂ thu được bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Copolyme etylen vinylaxetat (EVA), hàm lượng nhóm vinylaxetat (VA) 10 % (Hàn Quốc), nhiệt độ chảy mềm 89-92 °C, tỷ trọng 0,93 và chỉ số chảy 3,5 g/10 phút/190 °C/2,16 kg. Titan đioxit (TiO₂), P25, Sigma Aldrich, kích thước hạt trung bình khoảng 25 nm. Vinyltrimetoxysilan (VTMS), Sigma Aldrich. Axit axetic 99 % và etanol 96 % (Trung Quốc).

2.2. Biến tính bề mặt hạt TiO₂

Bề mặt hạt n-TiO₂ bằng VTMS được biến tính theo quy trình tương tự như các công bố trước đây [8, 9].

2.3. Chế tạo vật liệu nanocompozit EVA/TiO₂

Vật liệu nanocompozit EVA/TiO_2 được chế tạo theo ba cách khác nhau dựa trên quá trình chuẩn bị nguyên liệu.

Cách 1: Phương pháp một giai đoạn (1S):

 Cân 0,135 g VTMS hòa tan vào trong 1 ml etanol và đưa vào 45 g EVA nhằm phân tán đều VTMS trong EVA. Sấy nhẹ hỗn hợp ở 50 °C trong 1 giờ để đuổi etanol đến khi thu được hỗn hợp hạt khô. Trộn cơ học hỗn hợp này với một lượng xác định TiO₂ ban đầu (chưa biến tính).

Cách 2: Phương pháp hai giai đoạn (2S)

 Cân một lượng xác định TiO₂ đã biến tính bằng VTMS (sản phẩm thu được ở mục 2.2) trộn sơ bộ với 45 g EVA.

Cách 3: Phương pháp trộn trực tiếp (D):

 Tiến hành tương tự như cách 2 nhưng sử dụng TiO₂ chưa biến tính để trộn với EVA.

Các hỗn hợp thu được từ 3 cách trên được đưa vào máy trộn Haake (CHLB Đức) ở 150 °C, tốc độ trộn 50 vòng/phút, thời gian trộn 5 phút. Kết thúc quá trình trộn, hỗn hợp ở trạng thái nóng chảy nhanh chóng lấy ra và đưa vào máy ép thủy lực Toyoseiki (Nhật Bản) ở nhiệt độ 150 °C, lực ép 12 MPa để ép thành tấm phẳng. Mẫu phẳng được để nguội và bảo quản trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác đinh các tính chất và cấu trúc.

2.4. Phương pháp và các thiết bị nghiên cứu

- *Khả năng chảy nhớt của nanocompozit EVA/TiO*₂: được đánh giá thông qua giản đồ momen xoắn-thời gian trộn, được ghi bởi phần mềm Polylab 3.1 kết nối với thiết bị Haake tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST).

- Xác định tính chất cơ học: Các tính chất cơ học như độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt và mô đun Young của nanocompozit được đo theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên thiết bị đo cơ lý đa năng Zwick (CHLB Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

- Phương pháp phân tích nhiệt-khối lượng (TGA): nhằm xác định độ oxi bền nhiệt của nanocompozit và được thực hiện trên máy DTG-60H Shimazdu (Nhật Bản) tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội trong không khí tự nhiên, từ nhiệt độ phòng đến 600 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

- Phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM): dùng quan sát ảnh hình thái cấu trúc của nanocompozit EVA/TiO₂ và được thực hiện trên thiết bị S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu khả năng chảy nhớt của nanocompozit EVA/TiO $_2$

Khả năng chảy nhớt của nanocompozit EVA/TiO₂ được thể hiện trên giản đồ momen xoắnthời gian trộn do momen xoắn tỷ lệ thuận với độ nhớt chảy tương đối của polyme. Hình 1 biểu diễn giá trị momem xoắn theo thời gian trộn của EVA và các nanocompozit cùng chứa 2 % TiO₂ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau: trộn trực tiếp (D-T2), trôn một giai đoan (1S-T2) và trôn hai giai đoan (2S-T2). Có thể nhận thấy mô men xoắn của EVA và các nanocompozit D-T2, 2S-T2 sau khi đạt giá trị cực đại thì giảm dần theo thời gian trước khi đạt đến giá tri tương đối ổn đinh (momen xoắn ổn đinh) sau 3 phút. Giá trị momen xoắn sau 5 phút trộn của các mẫu EVA, D-T2 và 2S-T2 lần lượt là 5,9 Nm; 6,2 Nm và 7,1 Nm. Điều này phản ánh quá trình nóng chảy vật lí thông thường của EVA trong các mẫu trên. Momen xoắn ổn định của mẫu D-T2 lớn hơn một ít so với momen xoắn ổn định của EVA là do sư cản trở chuyển động trượt của các mạch đại phân tử EVA ở trạng thái nóng chảy khi có mặt các hạt vô cơ TiO₂ ở trang thái rắn. Momen xoắn sau 5 phút trộn của mẫu 2S-T2 lớn hơn đáng kể so với hai mẫu trước là do sự có mặt của VTMS trong TiO₂ biến tính. Trong đó, nhóm vinyl (CH2=CH-) của VTMS có thể ghép vào mạch EVA khi có mặt gốc tự do (gốc tự do có thể sinh ra do quá trình ma sát cơ học giữa các mạch đại phân tử EVA với buồng trộn và truc xoắn hay do tác đông của nhiệt đô cao) như mô tả bằng phản ứng sau:



Bên cạnh đó, các nhóm silanol tạo thành do VTMS bị thủy phân khi có mặt hơi ẩm trong không khí có thể tương tác với mạch EVA bằng các liên kết

hydro. Ngoài ra, các nhóm vinyl trong TiO_2 biến tính bằng VTMS cũng tương hợp tốt hơn với các đoạn hydrocacbon trong mạch EVA. Do có các liên kết, tương tác này, các mạch đại phân tử EVA và các hạt TiO_2 phân tán, bám dính và tương tác với nhau tốt hơn, do đó tăng độ nhớt chảy và tăng momen xoắn của mẫu 2S-T2.



Hình 1: Giản đồ momen xoắn - thời gian trộn của mẫu EVA, 1S-T2, D-T2 và 2S-T2

Đối với mẫu 1S-T2, momen xoắn của mẫu đạt giá trị tương đối ổn định khoảng 7,5 Nm trong khoảng 1,5 đến 2,2 phút trộn đầu nhưng sau đó có xu hướng tăng lên từ 2,5 phút trở đi, thậm chí còn tiếp tục tăng khi kết thúc quá trình trộn mẫu. Đó có thể là kết quả của nhiều phản ứng tại chỗ xảy ra đồng thời như phản ứng ghép VTMS vào EVA; phản ứng thủy phân VTMS tạo ra các nhóm silanol; phản ứng ngưng tụ, khâu lưới giữa các nhóm silanol với nhau và giữa nhóm silanol với các nhóm hydroxyl (-OH) trên bề mặt các hạt TiO₂. Trong đó, mức độ phản ứng khâu lưới của mẫu 1S-T2 xảy ra lớn hơn so với các mẫu đã xét ở trên. Vì vậy, độ nhớt của mẫu tăng và momen xoắn của mẫu cũng tăng.

3.2. Tính chất cơ học của nanocompozit EVA/TiO₂

Bảng 1 trình bày một số tính chất cơ học của EVA và các nanocompozit EVA/TiO_2 chế tạo bằng các phương pháp khác nhau. Có thể nhận thấy độ dãn dài khi đứt (ε) của các nanocompozit nhìn chung giảm so với EVA nhưng mô đun Young (E_Y) của các nanocompozit đều lớn hơn. Đó là do sự có mặt của các hạt nano TiO₂ làm tăng độ cứng của EVA. Bên

cạnh đó, sự có mặt của nó làm giảm tính liên tục của nền EVA, dẫn đến giảm ɛ.

Bang 1: Độ bền kéo đứt σ , độ dãn dài khi đứt ϵ và mô đun Young E_Y của EVA và các nanocompozit EVA/TiO₂

Mẫu	σ, MPa	ε, %	E _Y , MPa
EVA	19,29	895,50	56,21
D-T2	18,89	794,85	68,19
2S-T2	22,81	864,06	65,29
1S-T2	23,46	873,23	72,72

Ở cùng hàm lượng 2 % TiO₂, độ bền kéo đứt (σ) của nanocompozit chế tạo bằng phương pháp hai giai đoạn (2S-T2) và phương pháp một giai đoạn (1S-T2) lớn hơn so với nanocompozit chế tạo bằng phương pháp trộn trực tiếp (D-T2) và EVA. Đó là do khi không có mặt các chất phụ gia biến tính VTMS, các hạt TiO₂ phân tán và tương tác kém hơn với nền EVA. Ngược lại, nanocompozit 2S (sử dụng TiO₂ biến tính bằng VTMS) có sự tương tác và bám dính tốt hơn giữa TiO₂ biến tính với EVA nên độ bền kéo đứt của vật liệu được cải thiện. Giá trị σ của nanocompozit 1S-T2 lớn hơn đáng kể so với hai nanocompozit còn lại và EVA. Đó có thể do khả năng phân tán, tương tác và bám dính của các hạt TiO₂ với nền EVA tốt hơn hơn khi có mặt VTMS. Sự có mặt của VTMS còn làm tăng khả năng khâu lưới của nanocompozit này, do đó tăng giá trị σ của vật liệu. Điều này phù hợp với các kết quả thu được ở mục 3.1.

3.3. Độ bền oxi hóa nhiệt của nanocompozit EVA/TiO₂

Độ bền oxi hóa nhiệt của vật liệu có thể đánh giá được nhờ sử dụng phương pháp phân tích nhiệt-khối lượng (TGA). Hình 2 thể hiện giản đồ TGA của EVA và các nanocompozit cùng chứa 2 % TiO₂ chế tạo bằng 3 phương pháp khác nhau. Có thể nhận thấy các đường TGA phân thành 2 giai đoạn khá rõ nét, ứng với quá trình phân hủy của các mẫu trải qua hai giai đoạn: Giai đoạn đầu ứng với quá trình phân hủy phần este vinylaxetat trong EVA [10]. Giai đoạn sau liên quan đến quá trình phân hủy của phần hydrocacbon của EVA.

Bảng 2 là các đặc trưng TGA của các mẫu trên cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_b) của các mẫu 1S-T2 và 2S-T2 cao hơn so với của EVA, trong khi T_b của mẫu D-T2 thấp hơn so với của EVA. Bên cạnh đó, các khối lượng của EVA cùng suy giảm xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn so với các mẫu 1S-T2 và 2S-T2 cho thấy đô bền oxi hóa nhiệt của các nanocompozit chế tạo bằng phương pháp một và hai giai đoan lớn hơn so với EVA. Hiên tương trên có thể giải thích do các hạt nano TiO_2 đã phân tán tốt vào trong nền EVA. Khi có mặt VTMS, các hạt này liên kết với nhau cũng như liên kết chặt hơn với EVA, tao ra cấu trúc vật liệu chặt khít hơn, ngăn cản sự xâm nhập của oxi không khí vào bên trong vật liệu. Nhờ vậy, độ bền oxi hóa nhiệt của vật liệu được cải thiên. Trong khi mất cùng khối lương của mẫu D-T2 xảy ra ở nhiệt đô cao hơn EVA ở giai đoan đầu (< 380 °C) nhưng thấp hơn EVA ở nhiệt độ > 380 °C. Nghĩa là nanocompozit chế tạo bằng phương pháp trộn trực tiếp (D) không cải thiện rõ độ bền oxi hóa nhiệt của EVA.



Hình 2: Giản đồ TGA của EVA và các nanocompozit chứa 2 % TiO₂ được chế tạo bằng 3 phương pháp khác nhau: D-T2, 1S-T2 và 2S-T2

Bảng 2: Các đặc trư	ưng TGA của EVA và c	ác nanocompozit EVA/TiO ₂
(cùng chứa 2 %	% TiO ₂) chế tạo bằng 3 p	phương pháp khác nhau

Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu	Nhiệt độ tại đó khối lượng mẫu bị suy giảm (°C)			
	phân hủy T _b (°C)	18 %	40 %	60 %	80 %
EVA	260,5	312,58	375,96	413,08	451,78
D-T2	258,9	338,52	389,72	411,35	440,64
2S-T2	261,7	362,71	409,28	427,67	444,19
1S-T2	263,1	435,12	443,18	444,00	445,75

3.4. Hình thái cấu trúc của polyme nanocompozit EVA/TiO₂

Hình thái cấu trúc của EVA và các nanocompozit EVA/TiO₂ có thể quan sát bằng ảnh FESEM bề mặt cắt lớp của chúng. Hình 3a là ảnh FESEM bề mặt cắt lớp của EVA ban đầu cho thấy trên bề mặt mẫu không có sự xuất hiện của các hạt nano TiO₂. Trong khi ảnh FESEM bề mặt cắt lớp của các nanocompozit (hình 3b-d) cho thấy sự xuất hiện rõ ràng của các hạt TiO₂ phân bố trong nền EVA. Hình 3b là ảnh FESEM bề mặt cắt lớp của mẫu D-T2 cho thấy các hạt nano TiO₂ chưa được biến tính phân tán không đồng đều trong nền EVA, nhiều vị trí xuất hiện sự kết tụ thành đám co cụm của các hạt này. Khi TiO₂ được biến tính bằng VTMS, ảnh FESEM của mẫu 2S-T2 ở hình 3c cho thấy các hạt nano TiO₂ phân tán trong nền EVA tương đối đồng đều hơn, ít bị kết tụ hơn so với mẫu D-T2 (ở cùng hàm lượng TiO₂ là 2 %). Các hạt nano TiO₂ trong mẫu 1S-T2 có mức độ phân tán hạt trong nền EVA đồng đều nhất, các hạt ít xảy ra sự kết tụ, kết đám (hình 3d). Rõ ràng, sự có mặt của VTMS cải thiện khả năng phân tán của TiO₂ trong nền EVA và tăng khả năng tương tác, bám dính giữa TiO₂ với nền EVA.



Hình 3: Ånh FESEM bề mặt cắt lớp của EVA (độ phóng đại 50.000 lần) (a),
D-T2, 2S-T2 và 1S-T2 (cùng độ phóng đại 100.000 lần) (tương ứng b→d)

4. KÉT LUÂN

Vật liệu nanocompozit EVA/TiO₂ đã được chế tạo bằng 3 phương pháp khác nhau: trộn trực tiếp, trộn hai giai đoạn và trộn một giai đoạn. Các tính chất cơ học, nhiệt và nghiên cứu cấu trúc hình thái chỉ ra phương pháp trộn một giai đoạn phù hợp hơn để chế tạo vật liệu nanocompozit EVA/TiO₂.

Sự có mặt của VTMS cải thiện khả năng tương tác giữa TiO_2 và EVA.

Đưa TiO_2 vào EVA với sự có mặt của VTMS cải thiện độ bền kéo đứt, mô đun đàn hồi Young và độ bền oxi hóa nhiệt của vật liệu nanocompozit

 EVA/TiO_2 cũng như cải khả năng phân tán của TiO_2 trong nền EVA.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2012.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Rong, H. Z. Chen, G. Wu, M. Wang. *Preparation* and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization, Materials Chemistry and Physics, **91**, 370-374 (2005).

- 2. D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo J. G. Benit. Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO₂ nanoparticles, Polymer, **50**(7), 1732-1742 (2009).
- W. Bahloul, V. B. Legaré, L. David, P. Cassagnau. Morphology and viscoelasticity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by in situ sol-gel method, J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 48, 1213-1222 (2010).
- 4. N. Nakayama, T. Hayashi. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability, Polymer Degradation and Stability, **92**, 1255-1264 (2007).
- M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Z. Mehr, M. Atai. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, Progress in Organic Coatings, 65, 222-228 (2009).
- 6. S. Cho, W. Choi. Solid-phase photocatalytic

Liên hệ: Đỗ Văn Công

Viện Kỹ thuật nhiệt đới Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội E-mail: dovancongitt@itt.vast.vn; Điện thoại: 04.3756.4265/0943186633.

degradation of PVC–TiO₂ polymer composites, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **143**, 221-228 (2001).

- Z. Wanxi, Z. Chunxiao, L. Hongji. *Research on EVAinorganic nanocomposites*, Nanoelectronics Conference, INEC 2nd IEEE International, 24-27 March, 979-984 (2008).
- Nguyen Vu Giang, Mai Duc Huynh, Tran Huu Trung. Effect of modified TiO₂ nanoparticle loadings on the characteristics of HDPE/TiO₂ nanocomposite's, Tap chí Phân tích Hóa, lý và sinh học, 16(4), 54-60 (2012).
- 9. Nguyễn Vũ Giang, Thái Hoàng, Trần Hữu Trung, Mai Đức Huynh. Khảo sát ảnh hưởng của hạt TiO₂ nano dạng kết tinh anatas và rutil đến tính chất cơ lý và cấu trúc màng polyetylen tỷ trọng thấp, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **50(1A)**, 274-282 (2012).
- A. Marcilla, A. Gómez, S. Menargues. *TG/FTIR* study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **74(1-2)**, 224-230 (2005).