

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE TRÊN CƠ SỞ NỀN NHỰA EPOXY GIA CƯỜNG BẰNG CELLULOSE VI KHUẨN/MWCNTS

RESEARCH ON MANUFACTURING NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN REINFORCED WITH BACTERIAL CELLULOSE/MWCNTS

Nguyễn Tuấn Anh^{1,*}, Trương Hoàng Sơn²

DOI: <http://doi.org/10.57001/huiv5804.2024.278>

TÓM TẮT

Nghiên cứu này mở rộng khám phá về việc sử dụng cellulose vi khuẩn (BC) và ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) như là phụ gia gia cường cho vật liệu nanocomposite nền nhựa epoxy. Quá trình chế tạo vật liệu này được thực hiện thông qua một loạt các bước xử lý cụ thể. Đầu tiên, BC được xử lý bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 0,3M và kết hợp với phương pháp siêu âm trong môi trường nhiệt độ 65°C trong 90 phút. Quá trình này được lựa chọn với mục tiêu tối ưu hóa việc tạo ra BC với tính chất cấu trúc và hóa học tốt nhất để tương tác hiệu quả với nhựa epoxy. Mặt khác, MWCNTs được xử lý thông qua sự hòa tan trong một hỗn hợp dung dịch axit H₂SO₄/HNO₃ đặc với tỷ lệ 3:1 trong 80ml. Quá trình này giúp tạo ra MWCNTs có bề mặt phản ứng tăng cường, tạo điều kiện lý tưởng cho quá trình phối trộn và tương tác với BC và nhựa epoxy trong quá trình sản xuất vật liệu nanocomposite. Vật liệu nanocomposite được chế tạo với các tỷ lệ kết hợp khác nhau giữa BC và MWCNTs, cụ thể là 5/0,25; 5/0,5 và 5/0,75 (% khối lượng so với nhựa epoxy). Kết quả mới nhất từ nghiên cứu này cho thấy rằng tỷ lệ kết hợp 5% khối lượng BC và 0,5% khối lượng MWCNTs đạt được hiệu suất tốt nhất về cả tính chất cơ học và tính chất chống cháy của vật liệu nanocomposite. Điều này đồng nghĩa với việc sự kết hợp giữa BC và MWCNTs mang lại hiệu quả gia cường tối ưu, đồng thời cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu, mở ra tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, từ ngành công nghiệp đến ngành y tế.

Từ khóa: Epoxy polymer, nanocomposite, minimum oxygen concentration, bacterial cellulose.

ABSTRACT

This study focuses on fabricating epoxy-based nanocomposite materials reinforced with bacterial cellulose (BC) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The process of treating BC involves using a 0.3M NaOH solution combined with ultrasonic treatment at 65°C for 90 minutes. Meanwhile, MWCNTs are processed by dissolution in a concentrated H₂SO₄/HNO₃ acid mixture with a ratio of 3:1 in 80ml. This process enhances the reactive surface of MWCNTs, creating ideal conditions for mixing and interaction with BC and epoxy resin during nanocomposite material production. The nanocomposite materials are fabricated with different combinations of BC and MWCNTs, specifically at ratios of 5/0.25; 5/0.5, and 5/0.75 (by weight relative to epoxy resin). The latest results from this research indicate that the combination ratio of 5% BC by weight and 0.5% MWCNTs achieves the best performance in both mechanical properties and flame retardancy of the nanocomposite material. This implies that the combination of BC and MWCNTs provides optimal reinforcement efficiency, while improving the flame retardant capability of the material, opening up potential applications in various fields, from industries to medical sectors.

Keywords: Epoxy polymer, nanocomposite, minimum oxygen concentration, bacterial cellulose.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Phòng Hoá học nghiệp vụ (P5) - Viện Khoa học và công nghệ (H09), Bộ Công an

*Email: anhnt@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 07/5/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 24/6/2024

Ngày chấp nhận đăng: 27/8/2024

1. GIỚI THIỆU

Nghiên cứu về việc chế tạo vật liệu nanocomposite trên cơ sở nền nhựa epoxy được gia cường bằng cellulose vi khuẩn và MWCNTs đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trong thời gian gần đây. Đây là một lĩnh vực nghiên cứu đa chiều, nơi mà sự kết hợp giữa các vật liệu tự nhiên và công nghệ tiên tiến hứa hẹn mang lại những ứng dụng đa dạng và tiềm năng trong nhiều lĩnh vực, từ công nghệ năng lượng đến y tế và công nghiệp. Geng và đồng nghiệp [1] đã trình bày về những tiến bộ gần đây và thách thức trong ứng dụng của vật liệu nanocomposite dựa trên cellulose vi khuẩn cho các ứng dụng năng lượng. Trong khi đó, Liu và cộng sự [2] tập trung vào việc sử dụng vật liệu này trong các hệ thống cung cấp dược phẩm, điều trị vết thương và kỹ thuật mô.

Wang và đồng nghiệp [3] đã nghiên cứu về cải thiện tính cơ học của composite PVA bằng các nano tinh thể cellulose vi khuẩn có chuỗi linh hoạt. Trong khi đó, Haafiz và cộng sự [4] đã phân lập và đặc trưng các nano que cellulose từ tinh bột cellulose trong biomass cây dứa. Fan và Chen [5] đã nghiên cứu về quá trình chuẩn bị và đặc trưng của các composite nhựa epoxy được gia cường bằng sợi cacbon thông qua quá trình điện tử. Các tài liệu khác như của Zheng và cộng sự [6] tập trung vào việc chế tạo và đặc trưng của các composite cellulose vi khuẩn/agar. Lee và đồng nghiệp [7] đã khám phá các ứng dụng của cellulose vi khuẩn trong các composite sợi tiên tiến thông qua quá trình sinh học và xử lý. Trong khi đó, Pan và cộng sự [8] đã nghiên cứu về các tấm phim nanocomposite cellulose/SWNT vật lý mạnh mẽ, linh hoạt và dẫn điện. Cuối cùng, Niu và đồng nghiệp [9] đã đề xuất rằng cellulose vi khuẩn là một nền tảng mạnh mẽ cho thiết kế các vật liệu carbon ba chiều. Huang và cộng sự [10] cung cấp một ví dụ cụ thể về việc sử dụng màng composite cellulose vi khuẩn/MWCNTs như một điện cực mới cho siêu capacitor không đối xứng.

Từ các nghiên cứu trước đó, rõ ràng thấy sự quan tâm và tiềm năng của việc nghiên cứu và phát triển vật liệu nanocomposite trên nền nhựa epoxy được gia cường bằng cellulose vi khuẩn (BC) và ống nano cacbon đa tường (MWCNTs). Các tài liệu tham khảo đã bóc tách và phân tích một loạt các ứng dụng tiềm năng của vật liệu này trong các lĩnh vực khác nhau như năng lượng, y tế, công nghiệp và điện tử. Tính cấp thiết của việc nghiên cứu về chế tạo vật liệu nanocomposite trên cơ sở nền nhựa epoxy gia cường bằng BC/MWCNTs nằm ở sự kết

hợp độc đáo giữa hai thành phần này và tiềm năng ứng dụng rộng lớn mà nó mang lại. BC, với tính chất tự nhiên và cấu trúc sợi đặc biệt, cùng với khả năng tương tác tốt với ma trận nhựa epoxy, hứa hẹn mang lại sự cứng cáp và đồng nhất cho vật liệu. Trong khi đó, MWCNTs với cấu trúc nano và tính chất dẫn điện tốt có thể cải thiện tính cơ học và chịu nhiệt của vật liệu, đồng thời cung cấp khả năng chống cháy. Sự kết hợp này tạo ra tiềm năng cho việc tạo ra các vật liệu đa dạng, có hiệu suất cao và khả năng ứng dụng rộng lớn trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và kỹ thuật. Do đó, nghiên cứu về chế tạo vật liệu nanocomposite trên nền nhựa epoxy gia cường bằng BC/MWCNTs là cực kỳ cấp thiết để khai thác tiềm năng của các thành phần này và phát triển các ứng dụng mới trong tương lai.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và vật liệu

HNO₃, H₂SO₄, NaOH, Axeton (Trung Quốc); Nhựa epoxy Epikote 240 được cung cấp bởi Dow Chemical (Mỹ). Epoxy Epikote 240 là loại có độ nhớt thấp, dựa trên đại nhựa bisphenol A và nhựa bisphenol B, hàm lượng nhóm epoxy 24,6%, trọng lượng phân tử (Mw) 5100 - 5400mmol/kg, mật độ 1,12g/ml, độ nhớt ở 25°C là 0,7 - 1,1Pa.s. Diethylenetriamine (DETA) cung cấp bởi Dow Chemical (Mỹ) có mật độ 0,95g/ml, nhiệt độ sôi 207°C, Mw là 103mmol/kg và được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Nghiên cứu xử lý thạch dừa bằng phương pháp siêu âm, sử dụng NaOH

Quá trình xử lý thạch dừa bằng phương pháp siêu âm và sử dụng NaOH bao gồm các bước sau:

Đầu tiên, thạch dừa được chuẩn bị bằng cách làm sạch và cắt thành các mẫu nhỏ để sẵn sàng cho quá trình xử lý. Tiếp theo, dung dịch NaOH được chuẩn bị với nồng độ 0,3M bằng cách hòa tan NaOH vào nước cất. Thạch dừa được đun với dung dịch NaOH này ở 80°C trong 90 phút, sau đó được rửa sạch bằng nước cất cho đến khi pH = 7. Mẫu thạch dừa sau đó được xay nhuyễn trong nước cất và sau đó làm khô bằng cách sử dụng cồn y tế. Sau đó, hỗn hợp được siêu âm ở 65°C trong 90 phút để kích thích các phản ứng hóa học và nhanh chóng thẩm thấu dung dịch vào mẫu thạch dừa. Kết thúc quá trình siêu âm, tiến hành lọc hút chân không, thu được màng BC. Cuối cùng, mẫu thạch dừa đã qua xử lý được phân tích và đánh giá để xác định các thuộc tính hóa học và cấu trúc, như hàm lượng cellulose, độ dài và độ dày sợi, hoặc sự thay đổi trong cấu trúc hóa học.

2.3. Nghiên cứu xử lý MWCNTs bằng phương pháp hóa học, sử dụng H₂SO₄/HNO₃ đặc với tỷ lệ 3:1 theo thể tích

Biến tính bằng 80ml dung dịch axit H₂SO₄/HNO₃ đặc với tỷ lệ 3:1 theo thể tích:

0,5g MWCNTs trộn với hỗn hợp 80ml dung dịch axit H₂SO₄/HNO₃ (tỷ lệ 3:1 theo thể tích) siêu âm ở 70°C trong 4 giờ. Chất rắn màu đen thu được sau khi được lọc rửa trong nước cất nhiều lần đem sấy khô trong chân không ở 80°C trong 8 giờ.

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (IR) của MWCNTs biến tính bằng 80ml dung dịch axit H₂SO₄/HNO₃ đặc với tỷ lệ 3:1 theo thể tích.

2.4. Nghiên cứu chế tạo vật liệu epoxy nanocomposite gia cường bằng BC và MWCNTs

Hàm lượng BC và MWCNTs được sử dụng trong nghiên cứu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng BC và MWCNTs được sử dụng trong nghiên cứu

TT	Ký hiệu vật liệu	% Khối lượng, BC	% Khối lượng, MWCNTs
1	EP/BC0	5	0
2	EP/MWCNTs0	0	0,5
3	EP/MWCNTs1	5	0,25
4	EP/MWCNTs2	5	0,50
5	EP/MWCNTs3	5	0.75

Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo vật liệu epoxy nanocomposite gia cường bằng bacterial cellulose (BC) và multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Quá trình chế tạo bao gồm các bước sau: đầu tiên, hỗn hợp được khuấy cơ học ở 80°C trong 3 giờ với tốc độ 3000 vòng/phút, sau đó tiếp tục khuấy siêu âm ở 65°C trong 90 phút. Khi hoàn thành quá trình hỗn hợp, khí bọt được loại bỏ bằng phương pháp hút chân không. Sau đó, chất đóng rắn DETA được bổ sung vào hỗn hợp với tỷ lệ Epoxy/DETA là 100/14 phần khối lượng. Vật liệu sau đó được sấy ở 80°C trong 3 giờ và để ổn định trong vòng 7 ngày. Cuối cùng, vật liệu được đem đi đo các tính chất cơ học, tính chất chậm cháy và được phân tích bằng phương pháp SEM.

2.5. Các phương pháp nghiên cứu

a) *Phương pháp chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM):* nghiên cứu cấu trúc vật liệu trên máy hiển vi điện tử quét JSM-6490 (JEOL - Nhật Bản) tại phòng đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với điện thế tăng tốc là 10kV. Máy S-4800 FESEM, Hitachi, Nhật Bản tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

b) *Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR):* Phổ hấp thụ hồng ngoại còn được gọi là phổ dao động quay vì khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại thì cả chuyển động dao động và chuyển động quay đều bị kích thích. Bức xạ hồng ngoại được chia thành ba vùng: vùng hồng ngoại xa (400 ÷ 50cm⁻¹), vùng hồng ngoại trung bình (4000 ÷ 400cm⁻¹), vùng hồng ngoại gần (12500 ÷ 4000cm⁻¹). Đo tại Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

c) *Tính chất nhiệt TGA:* Phân tích khối lượng nhiệt (TGA) được thực hiện bởi DTG-60H, Shimadzu (Nhật Bản) sử dụng tốc độ lan tỏa 10°C/phút dưới không khí 20cm³/phút. Đo tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

d) *Tính chất cơ học:* Các thí nghiệm cơ học đã được thực hiện trên ít nhất năm mẫu thử, sử dụng máy thử nghiệm đa năng 100kN (INSTRON-5582, Hoa Kỳ) để đánh giá các đặc tính cơ học của vật liệu. Đặc tính uốn của vật liệu được xác định bằng cách sử dụng mẫu thử uốn ba điểm có kích thước 100×15×4mm theo tiêu chuẩn ISO 178. Đối với đặc tính nén, mẫu thử uốn ba điểm kích thước 15×10×10mm theo ISO 178-1993 đã được sử dụng. Độ bền va đập theo phương pháp Izod được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D265 của Tinius Olsen (Mỹ). Cuối cùng, đặc tính kéo được xác định thông qua mẫu thử uốn ba điểm theo tiêu chuẩn ISO 178. Quá trình thử nghiệm này cung cấp cái nhìn toàn diện về tính chất cơ học của vật liệu trong nhiều điều kiện tải trọng khác nhau, từ độ bền uốn đến khả năng chịu va đập và độ dẻo dai trong quá trình kéo căng.

e) *LOI:* Các giá trị chỉ số oxy giới hạn được đo bằng thiết bị chỉ số oxy (Công nghệ thử lửa, Nhật Bản) có máy phân tích oxy thuận từ để có thể thực hiện điều chỉnh chính xác nồng độ oxy và thu được kết quả lặp lại. Các thử nghiệm được tiến hành trên các thanh có kích thước từ 70 đến 150×6,5 ± 0,5×3 ± 0,5mm ở độ ẩm tương đối 40%. Nồng độ oxy thay đổi theo quy trình tăng giảm của Dixon được giải thích trong JIS K7201. Phương pháp này đòi hỏi phải sử dụng một số lượng lớn mẫu vật cùng loại để xác định chỉ số oxy với độ lệch chuẩn ~0,15% O₂.

f) *UL-94:* Thử nghiệm đốt ngang (UL-94HB), mẫu thanh tiêu chuẩn phải dài 125 ± 5mm, rộng 13,0 ± 0,5mm và được cung cấp ở độ dày tối thiểu và dày 3,0 (-0,0 + 0,2)mm (ASTM D635-12).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

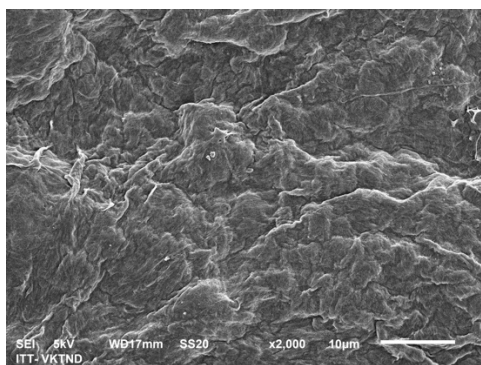
3.1. Hình thái cấu trúc của cellulose vi khuẩn (BC)

Trong quá trình sản xuất cellulose vi khuẩn từ thạch dừa, NaOH (natri hydroxit) đóng vai trò quan trọng. Đầu

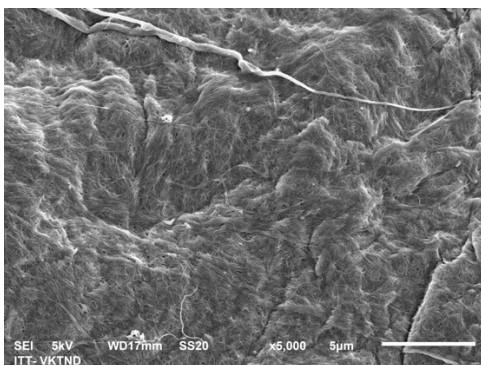
tiên, NaOH được sử dụng để tách chất lignin và hemicellulose ra khỏi sợi dứa bằng cách phân huỷ các liên kết hóa học giữa chúng và cellulose. Điều này giúp làm sạch nguyên liệu và tạo điều kiện cho việc tổng hợp cellulose sau này. Tiếp theo, NaOH được thêm vào môi trường nuôi cấy để tăng độ kiềm. Môi trường kiềm cung cấp điều kiện lý tưởng cho vi khuẩn tổng hợp cellulose, giúp chúng phát triển và sản xuất cellulose một cách hiệu quả. Cuối cùng, NaOH cũng đóng vai trò trong việc loại bỏ các tạp chất và vi khuẩn không mong muốn khác trong quá trình xử lý, đảm bảo sự tinh khiết của sản phẩm cuối cùng là bacterial cellulose. Nhờ vai trò đa chiều này, NaOH đóng vai trò không thể thiếu trong quá trình chế biến thạch dứa để thu được bacterial cellulose.



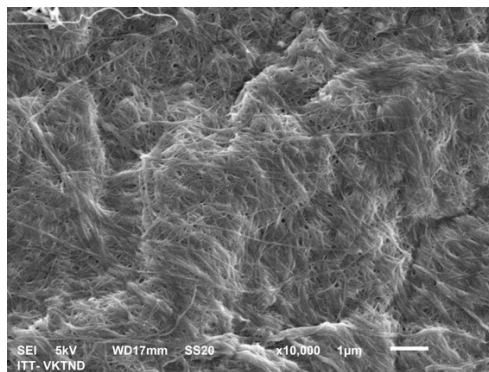
(a) Màng bacterial cellulose



(b) Độ phân giải $\times 2.000$

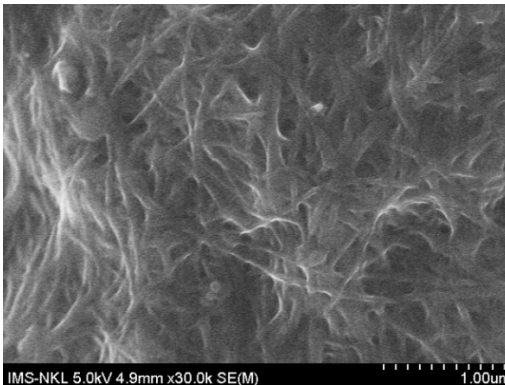
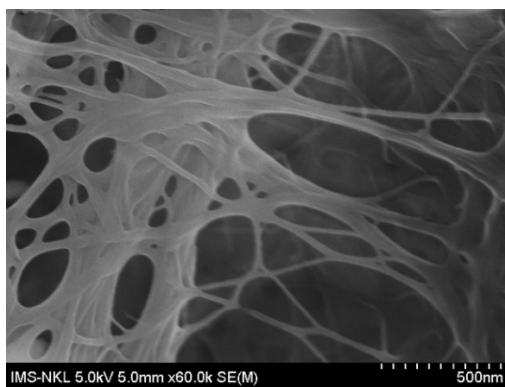


(c) Độ phân giải $\times 5.000$



(d) Độ phân giải $\times 10.000$

Hình 1. Ảnh SEM của màng cellulose vi khuẩn (BC) ở các độ phân giải khác nhau

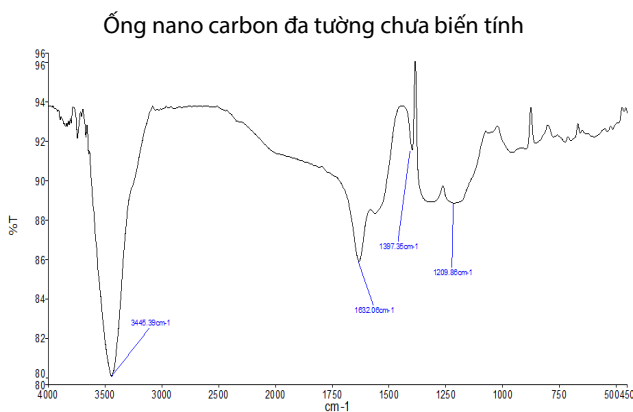


Hình 2. Ảnh SEM của màng BC ở độ phóng đại 30.0K và 60.0K

Từ hình 1, 2 cho thấy màng cellulose vi khuẩn có một cấu trúc tự nhiên độc đáo và sạch, với các đặc điểm đặc trưng như sự đan xen của các sợi cellulose và tính linh hoạt của mạng lưới cellulose. Điều này là kết quả của quá trình sinh học tự nhiên mà vi khuẩn tổng hợp cellulose trong môi trường nuôi cấy. Một trong những đặc điểm quan trọng nhất của màng cellulose vi khuẩn là sự đa dạng trong hình thái cấu trúc. Cấu trúc của màng cellulose vi khuẩn biến đổi từ dạng gel đến dạng sợi, từ mảnh vỡ tới mảnh liên tục, tùy thuộc vào điều kiện môi trường và quy trình sản xuất. Điều này tạo ra một loạt các cấu trúc và hình dạng mà màng, ảnh hưởng đến tính chất cơ học và hoá học của nó.

Cấu trúc của màng cellulose vi khuẩn là một mạng lưới sợi cellulose có tổ chức chặt chẽ, với các sợi cellulose đan xen và liên kết với nhau thông qua các liên kết hydrogen. Sự tổ chức chặt chẽ này tạo ra một môi trường ổn định và độ bền cao cho màng, đồng thời cung cấp khả năng linh hoạt cho màng để thích ứng với các điều kiện môi trường thay đổi. Các sợi cellulose trong màng có kích thước nhỏ và có tính chất nano, điều này góp phần làm tăng cường tính linh hoạt và khả năng tương tác với các phân tử khác trong hệ thống. Sự đan xen của các sợi cellulose cũng tạo ra một mặt tiếp xúc lớn giữa màng và môi trường xung quanh, làm tăng cường khả năng hấp thụ và tương tác với các chất trong môi trường. Tóm lại, màng cellulose vi khuẩn có một cấu trúc tự nhiên, sạch, với các sợi đan xen móc nối, tạo ra một môi trường linh hoạt và ổn định cho ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y tế, môi trường và công nghiệp.

3.2. Nghiên cứu biến tính MWCNTs bằng dung dịch axit H₂SO₄/HNO₃ đặc với tỷ lệ 3:1 theo thể tích

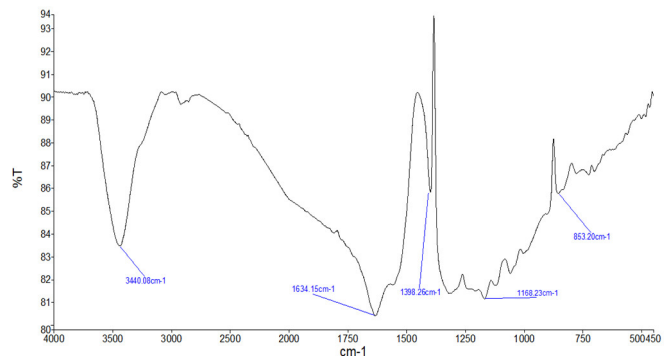


Hình 3. Phổ IR ống nano carbon đa tường chưa biến tính

Phân tích phổ hồng ngoại (hình 3) của ống nano carbon đa tường cho thấy trên hình ảnh phổ IR xuất hiện băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH tại 3446cm⁻¹ với cường độ tương đối thấp, chứng tỏ cấu trúc nano cacbon có chứa ít nhất một nhóm OH trong phân tử. Ngoài ra trên phổ đồ còn cho thấy sự xuất hiện của băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C ở 1632cm⁻¹ với cường độ yếu. Sự xuất hiện của nhóm OH gợi ý cho sự xuất hiện của băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của của liên kết C-O ở 1209cm⁻¹.

Từ hình 4 nhận thấy: trên phổ hồng ngoại của ống nano carbon đa tường biến tính bằng 200ml hỗn hợp axit H₂SO₄ /HNO₃ xuất hiện các pic đặc trưng tại số sóng 3440,08cm⁻¹; 1168,13cm⁻¹; 1634,15cm⁻¹. Trên phổ hồng ngoại các băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa

trị của nhóm OH nằm ở 3440,08cm⁻¹. Trên phổ hồng ngoại các băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C-O nằm ở 1168,23cm⁻¹. Ngoài ra trên phổ hồng ngoại ta thấy còn xuất hiện các băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O nằm ở 1634,15cm⁻¹.



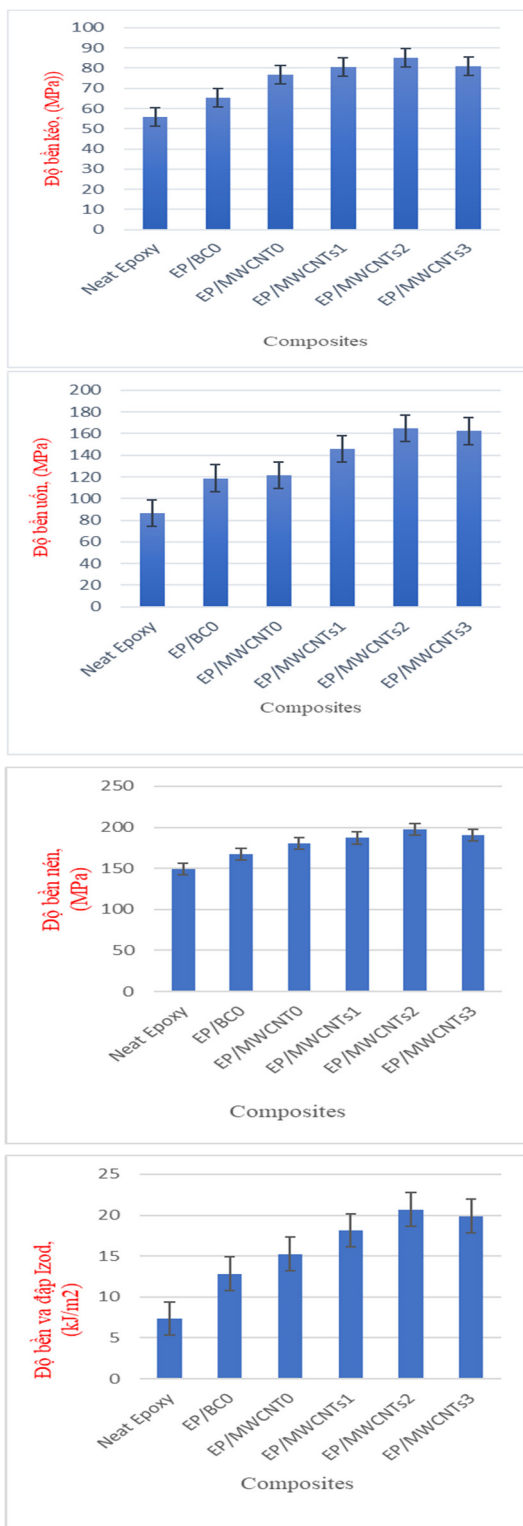
Hình 4. Phổ IR ống nano carbon đa tường sau khi biến tính

3.3. Tính chất cơ học của vật liệu nanocomposite trên hệ epoxy gia cường bằng MWCNTs/cellulose vi khuẩn

Vật liệu nano composite trên nền nhựa epoxy gia cường bằng cellulose vi khuẩn (BC) và MWCNTs. Kết quả tính chất cơ học cho thấy khi có mặt phụ gia nano BC hoặc MWCNTs thì tính chất cơ học tăng và hơn nữa khi kết hợp hiệp lực BC và MWCNTs thì các độ bền cơ học tăng cao hơn. Vật liệu được xác lập ở tỷ lệ kết hợp 5% khối lượng BC và 0,5% khối lượng MWCNTs có độ bền tốt nhất (độ bền kéo: 85,09MPa, độ bền uốn: 165,19MPa, độ bền nén: 197,22MPa, độ bền va đập Izod 20,69kJ/m²). Việc gia công vật liệu nano composite trên nền nhựa epoxy bằng cách kết hợp cellulose vi khuẩn (BC) và ống nano carbon đa tường (MWCNTs) là một phương pháp hiệu quả để cải thiện tính chất cơ học của vật liệu. Kết quả tính chất cơ học cho thấy rằng sự hiện diện của phụ gia nano BC hoặc MWCNTs đều làm tăng tính chất cơ học của vật liệu, như độ bền kéo, độ bền uốn, độ bền nén và độ bền va đập. Khi kết hợp cả hai loại phụ gia, BC và MWCNTs, vào nhựa epoxy, ta quan sát được một hiệu ứng hiệp lực tích cực. Điều này có nghĩa là tính chất cơ học của vật liệu tăng lên một cách đáng kể hơn so với việc sử dụng mỗi loại phụ gia một cách độc lập.

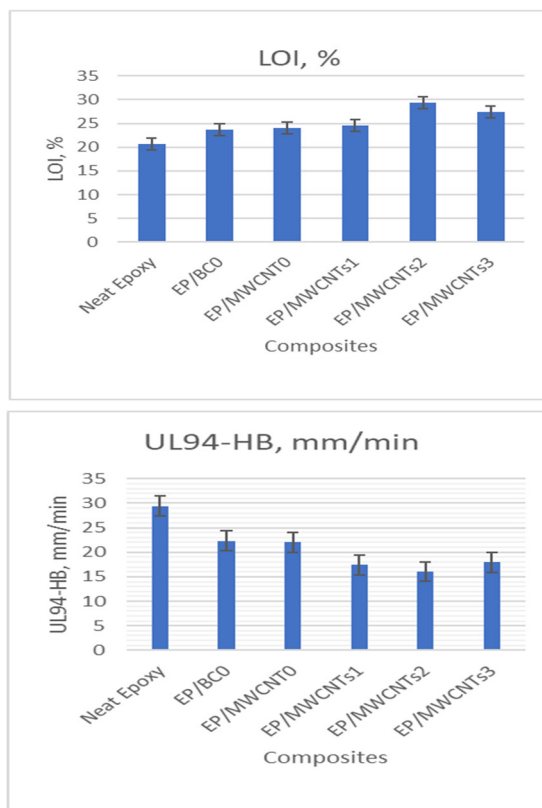
Tại tỷ lệ kết hợp 5% khối lượng BC và 0,5% khối lượng MWCNTs, vật liệu đạt được độ bền cơ học tốt nhất, với độ bền kéo, độ bền uốn, độ bền nén và độ bền va đập đều cao nhất so với các tỷ lệ khác. Điều này có thể được giải thích bằng việc BC cung cấp sự cố định và mạnh mẽ cho ma trận nhựa epoxy, trong khi MWCNTs cung cấp sự cứng và độ bền tốt, đồng thời cả hai loại phụ gia đều tạo ra các

cấu trúc tương tác với ma trận nhựa epoxy, cải thiện tính chất cơ học của vật liệu. Sự kết hợp của BC và MWCNTs cùng đóng góp vào việc tăng cường tính chất cơ học của vật liệu composite, làm cho nó trở thành lựa chọn lý tưởng cho nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như công nghiệp, y tế và vật liệu xây dựng.



Hình 5. Tính chất cơ học của các vật liệu

3.4. Tính chất chậm cháy của vật liệu nanocomposite trên hệ epoxy gia cường bằng MWCNTs/cellulose vi khuẩn



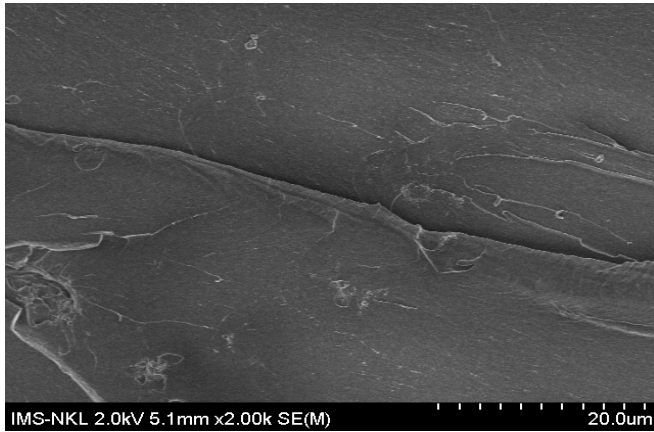
Hình 6. Tính chất chậm cháy của các vật liệu

Việc sử dụng vật liệu nano composite trên nền nhựa epoxy gia cường bằng cellulose vi khuẩn (BC) và ống nano carbon đa tường (MWCNTs) là một phương pháp hiệu quả để cải thiện tính chất chậm cháy của vật liệu. Kết quả tính chất chậm cháy cho thấy rằng sự hiện diện của phụ gia nano BC hoặc MWCNTs đều làm tăng tính chất chậm cháy của vật liệu, và khi kết hợp cả hai loại phụ gia, BC và MWCNTs, thì hiệu ứng hiệp lực giữa chúng cũng làm tăng khả năng chống cháy của vật liệu một cách đáng kể. Ở tỷ lệ kết hợp 5% khối lượng BC và 0,5% khối lượng MWCNTs, vật liệu đạt được độ chậm cháy tốt nhất, được đo bằng tỷ lệ oxy hóa (LOI) và tốc độ chậm cháy. LOI là tỷ lệ phần trăm của oxy trong không khí cần thiết để duy trì đốt cháy, và một LOI cao hơn cho thấy vật liệu có khả năng chống cháy tốt hơn. Tốc độ chậm cháy càng chậm càng cho thấy vật liệu có khả năng chống cháy tốt hơn trong trường hợp xảy ra sự cố.

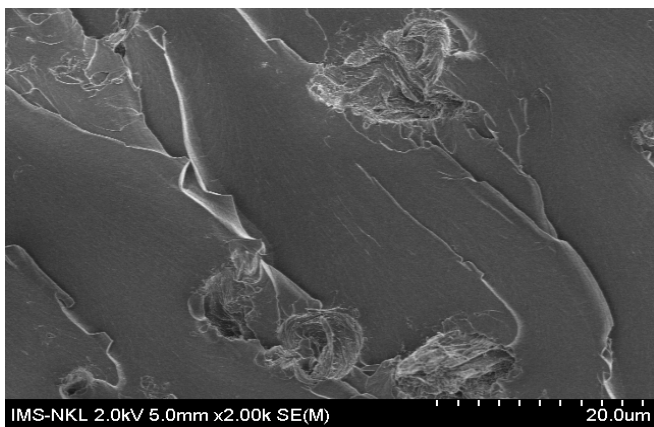
Sự cải thiện tính chất chậm cháy của vật liệu khi kết hợp BC và MWCNTs có thể được giải thích bằng cách tương tác giữa các thành phần trong hệ thống composite. BC có khả năng hấp thụ nước và tạo ra một lớp chất bảo vệ trên bề mặt của vật liệu, giảm thiểu sự

tiếp xúc giữa vật liệu và oxy, từ đó làm giảm khả năng cháy. MWCNTs với cấu trúc nano và tính chất dẫn điện tốt, cũng có thể tạo ra một lớp chắn cháy và làm chậm quá trình cháy của vật liệu. Sự kết hợp của BC và MWCNTs tạo ra một hiệu ứng tương hợp, giúp cải thiện tính chất chậm cháy của vật liệu composite và làm cho nó trở thành một lựa chọn an toàn và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như xây dựng, vận tải và điện tử.

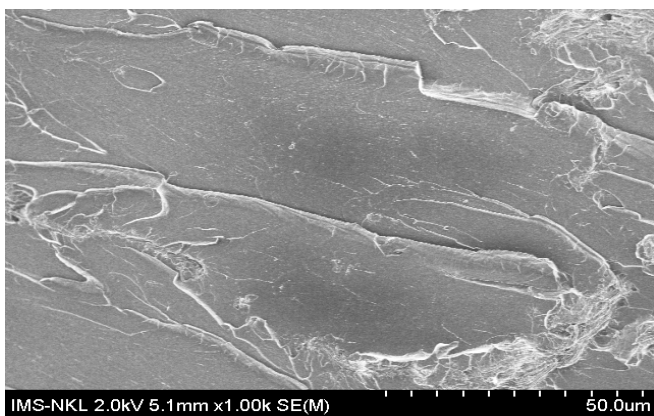
3.5. Hình thái cấu trúc của vật liệu nanocomposite trên hệ epoxy gia cường bằng MWCNTs/cellulose vi khuẩn



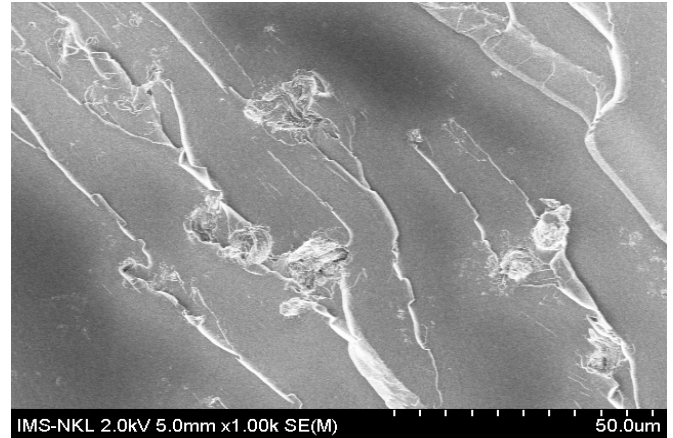
(a)



(b)



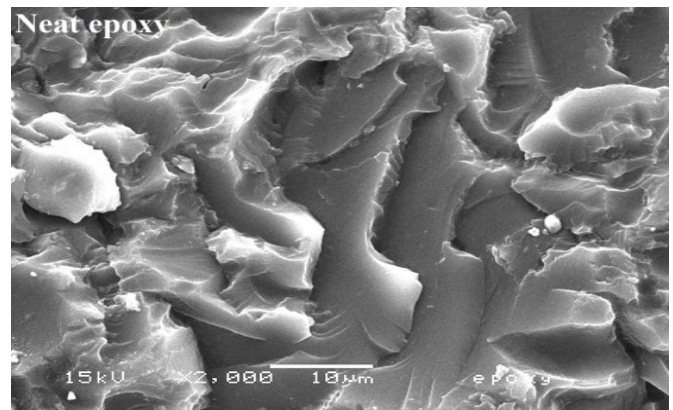
(c)



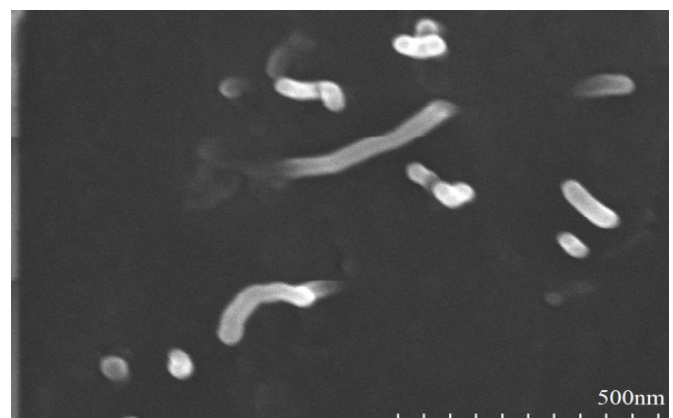
(d)

Hình 7. Ảnh SEM của vật liệu nanocomposite epoxy có mặt BC/MWCNTs: (a) 3% BC, 0,5% MWCNTs; (b) 3% BC, 0,75% MWCNTs; (c) 3% BC, 0,75% MWCNTs

Hình thái cấu trúc (SEM) của vật liệu nanocomposite nền nhựa epoxy gia cường bằng cellulose vi khuẩn (BC) và ống nano carbon đa tường (MWCNTs) cung cấp một cái nhìn chi tiết về sự phân bố và liên kết giữa các thành phần trong hệ thống composite. Từ hình ảnh SEM (hình 7-9), có thể quan sát được sự tương tác chặt chẽ và thấm ướt hiệu quả của nhựa epoxy với BC và MWCNTs.

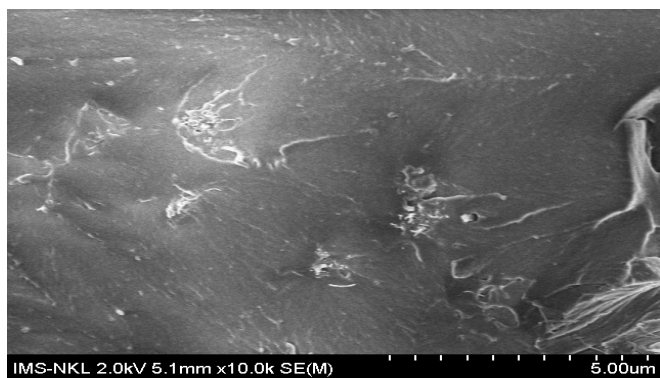


(a) Epoxy polyme

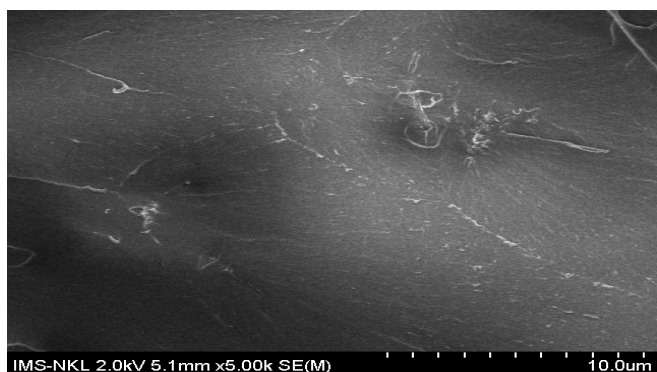


(b) BC/MWCNTs nanocomposite

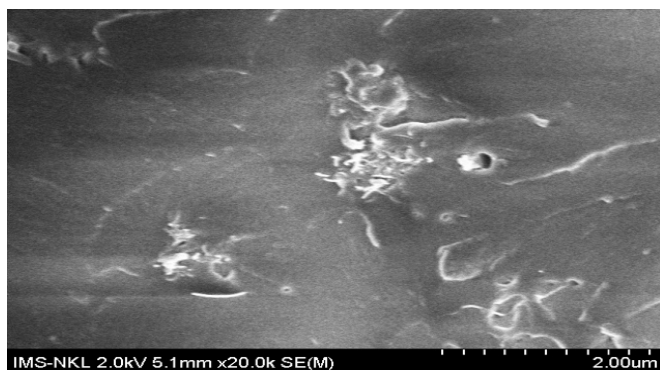
Hình 8. Ảnh SEM của epoxy polyme và BC/MWCNTs nanocomposit



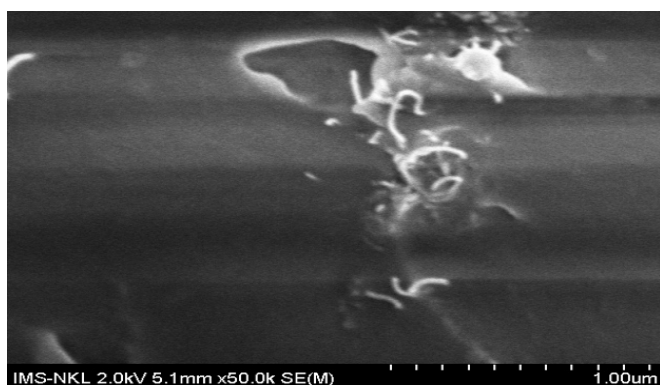
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 9. Ảnh SEM của vật liệu nanocomposite epoxy có mặt BC/MWCNTs: (a) 3% BC, 0,5% MWCNTs; (b) 3% BC, 0,75% MWCNTs; (c) 3% BC, 0,75% MWCNTs ở độ phân giải cao

Sự liên kết chặt chẽ và thấm ướt này giữa các thành phần giúp tăng cường kết nối và sự đồng nhất của cấu trúc composite, làm cho nó trở nên chắc chắn và mạnh mẽ hơn. Đặc biệt, hình ảnh SEM cũng cho thấy sự không tách pha và phân tán đồng đều của BC và MWCNTs trong ma trận nhựa epoxy. Sự phân bố đồng đều này không chỉ tạo ra một cấu trúc composite ổn định mà còn tăng cường tính đồng nhất của vật liệu. Kích thước nano giao động trong khoảng 45 - 57nm của các pha nano cũng giúp tăng diện tích tiếp xúc giữa các thành phần, cải thiện tính chất cơ học và khả năng chống cháy của vật liệu. Như vậy, sự tương tác chặt chẽ và phân bố đồng đều của BC và MWCNTs trong nhựa epoxy tạo ra một cấu trúc composite đồng nhất và ổn định, đồng thời cải thiện tính chất cơ học và khả năng chống cháy của vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng vật liệu nanocomposite ở tỷ lệ kết hợp 5% khối lượng cellulose vi khuẩn (BC) và 0,5% khối lượng ống nano carbon đa tường (MWCNTs) đạt được hiệu suất tốt nhất trong các tính chất cơ học và chống cháy. Trong chiều cơ học, vật liệu này thể hiện độ bền kéo, độ bền uốn, độ bền nén và độ bền va đập tốt nhất so với các tỷ lệ kết hợp khác. Đồng thời, trong khía cạnh chống cháy, vật liệu ở tỷ lệ này có khả năng chống cháy cao nhất, được biểu diễn qua chỉ số oxy tối thiểu đạt 29,3% và tốc độ chậm cháy là 16,02mm/phút.

Kết quả này là kết quả của sự kết hợp độc đáo giữa BC và MWCNTs, hai thành phần chính của vật liệu nanocomposite. BC, với cấu trúc sợi tự nhiên và tính chất cơ học tốt, cung cấp sự cứng cáp và khả năng tương tác tốt với ma trận nhựa epoxy. MWCNTs, với hình dạng và cấu trúc nano, cung cấp khả năng gia cường cơ học và khả năng chống cháy cho vật liệu. Sự kết hợp này giúp cải thiện tính đồng nhất và phân tán của pha gia cường trong ma trận nhựa epoxy, từ đó tăng cường tính chất cơ học và khả năng chống cháy của vật liệu nanocomposite.

Với các tính chất ưu việt như vậy, vật liệu nanocomposite BC/MWCNTs không chỉ có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như hàng không vũ trụ, ô tô, xây dựng, mà còn có tiềm năng lớn trong lĩnh vực y tế và môi trường, nơi yêu cầu vật liệu có độ bền cao và khả năng chống cháy tốt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Geng Y., Wang Y., Wang Y., Xu H., Cao X., "Bacterial Cellulose-Based Nanocomposites for Energy Applications: Recent Advances and Future Challenges," *Advanced Energy Materials*, 8(24), 1801233, 2018. DOI: 10.1002/aenm.201801233
- [2]. Liu Q., Song L., Wang L., Han Y., "Recent progress on bacterial cellulose-based materials for wound healing, delivery systems, and tissue engineering," *Journal of Applied Polymer Science*, 136(11), 47256, 2019. DOI: 10.1002/app.47256
- [3]. Wang Y., Xu H., Zhang D., Geng Y., "Enhanced mechanical properties of polyvinyl alcohol composites reinforced by bacterial cellulose nanocrystals with flexible chains," *Cellulose*, 26(2), 961-972, 2019. DOI: 10.1007/s10570-018-2133-4
- [4]. Haafiz M. K. M., Hassan A., Zakaria Z., Inuwa I. M., "Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose," *Carbohydrate Polymers*, 103, 119-125, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.12.026
- [5]. Fan B., Chen H., "Preparation and characterization of carbon fiber-reinforced epoxy composites by electron beam curing," *Journal of Applied Polymer Science*, 134(17), 44623, 2017. DOI: 10.1002/app.44623
- [6]. Zheng Y., Li Z., Li F., Huang Y., "Fabrication and characterization of bacterial cellulose/agar composites," *Carbohydrate Polymers*, 181, 664-671, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.049
- [7]. Lee K. Y., Buldum G., Mantalaris A., Bismarck A., "More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites," *Macromolecular bioscience*, 14(1), 10-32, 2014. DOI: 10.1002/mabi.201300287
- [8]. Pan Y., Xiao H., Cheng X., "Physically robust, flexible, and electrically conductive cellulose/SWNT nanocomposite films," *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 761-768, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.080
- [9]. Niu J., Qi Z., Wang J., Su R., He Z., "Bacterial cellulose: A robust platform for design of three-dimensional carbon-based functional nanomaterials," *Nano Today*, 19, 200-220, 2018. DOI: 10.1016/j.nantod.2018.09.002
- [10]. Huang Y., Zhu M., Li T., Wang F., Lu Y., Chen S., Feng Y., "Bacterial Cellulose-Multiwalled Carbon Nanotubes Hybrid Membrane as a Novel Electrode for Asymmetric Supercapacitor," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(15), 14351-14360, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b00739

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Tuan Anh¹, Truong Hoang Son²

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

²Department of Professional Chemistry (P5) - Institute of Science and Technology (H09) - Ministry of Public Security, Vietnam