

PHỔ HỒNG NGOẠI, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT CỦA VẬT LIỆU POLYME BLEND TRÊN CƠ SỞ POLY AXIT LACTIC VÀ COPOYME ETYLEN-VINYLALEXETAT

Đến Tòa soạn 10-11-2006

THÁI HOÀNG¹, ĐỖ VĂN CÔNG¹, MASAO SUMITA²

¹Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hóa hữu cơ và khoa học vật liệu, Học viện Công nghệ Tokyo, Nhật Bản

SUMMARY

Polylactic acid is one of the most popular bioplastics used in recent years and it is often mixed with other polymers or chemicals to form polymer blend because polylactic acid is able to accelerate biodegradation of polymer blends. This paper presents some results of study on polymer blend based on polylactic acid (PLA) and ethylene-co-vinylacetate copolymer (EVA). Fourier transform infrared spectroscopy of polymer blend PLA/EVA shows that position of peaks of C=O, C-O-C groups shifts to intermediate position characterized these groups in PLA and EVA due to their dipole-dipole interactions. These interactions make PLA and EVA disperse into each other more regularly. The presence of PLA increases slightly initial degradation temperature of polymer blend with PLA contents of 20 - 60 wt.%. EVA enhances oxidation thermostability of polymer blend at high temperatures.

I - MỞ ĐẦU

Các chất dẻo có nguồn gốc dầu mỏ đã được đưa vào sử dụng trên thế giới khoảng những năm 1950 và trở thành vật liệu của thế kỷ 20 trong nhiều lĩnh vực như bao gói, vật liệu xây dựng, giao thông vận tải... và sẽ còn đóng vai trò quan trọng trong tương lai [1]. Tuy nhiên do khá bền trong điều kiện môi trường khí quyển, thời gian phân huỷ của các chất dẻo thường kéo dài nên chúng tồn đọng và gây ô nhiễm môi trường. Để hạn chế điều này, các nhà khoa học đã tiến hành nghiên cứu và chế tạo các chất dẻo mới, có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường và dễ bị phân huỷ khi qua sử dụng. Một trong số các chất dẻo đó là poly (axit lactic) (PLA), một polyeste có các tính chất gần giống với một polyme có nguồn gốc dầu mỏ là polyetylen terephthalat (PET) như độ cứng cao, nhiệt độ nóng chảy cao, modun đàn hồi cao và

độ bền kéo đứt lớn [2]. Đặc biệt, PLA có khả năng phân huỷ sinh học ở điều kiện thường, dễ tái sinh, do đó không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, PLA khá giòn và có độ dẫn dài khi đứt thấp nên hạn chế khả năng sử dụng của nó [3,4]. Để nâng cao các tính chất của PLA cũng như cải thiện khả năng phân huỷ sinh học của các polyme khác, PLA được trộn hợp (blend hoá) với các polyme có nguồn gốc tự nhiên như tinh bột [5], polyme có khả năng phân huỷ sinh học như polyvinylancol [6] hay các polyme không có khả năng phân huỷ sinh học và có nguồn gốc dầu mỏ như polyetylen, polypropylen [7]....

Copolymer etylen-vinylaxetat (EVA) là một polyeste có nhiều tính chất tốt như độ dẫn dài khi đứt lớn, mềm dẻo, bền xé, trong suốt [8 - 12].... Tuy nhiên, nó không có khả năng phân huỷ sinh học trong điều kiện thường. Việc trộn hợp EVA với PLA có thể cải thiện được khả

năng phân huỷ sinh học của EVA cũng như cải thiện một số tính chất cơ lý cho PLA.

Bài này trình bày các kết quả nghiên cứu sự tương tác của PLA với EVA bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, cấu trúc hình thái và độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu polyme blend PLA/EVA. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, khi trộn hợp PLA với EVA, các píc hấp thụ của nhóm C=O và C-O-C bị chuyển dịch về giá trị nằm trung gian giữa các giá trị của chúng trong PLA và EVA. Sự phân tán của PLA và EVA vào nhau xảy ra tốt hơn khi hàm lượng PLA hay EVA lớn. Sự có mặt của PLA làm tăng nhiệt độ bắt đầu phân huỷ trong khi EVA cải thiện độ bền oxy hóa nhiệt ở nhiệt độ cao của vật liệu polyme blend.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Nhựa poly axit lactic (PLA) có tên thương mại là Lacty # 5000, nhiệt độ thủy tinh hóa $T_g = 61^\circ\text{C}$, nhiệt độ chảy mềm $T_m = 175^\circ\text{C}$, $M_n = 170.000$, $M_w = 320.000$ do Toyota Motor Company (Nhật Bản) sản xuất. EVA có hàm lượng vinyl axetat 18%, nhiệt độ chảy mềm $95 - 99^\circ\text{C}$, khối lượng riêng $0,93 \text{ g/cm}^3$. Xylen tinh khiết do Trung Quốc sản xuất.

2. Chế tạo các polyme blend PLA/EVA bằng phương pháp tạo màng trong dung dịch

Cân 0,5 g hỗn hợp PLA và EVA theo tỷ lệ đã tính toán vào 25 ml xylen, đun hồi-lưu, có khuấy từ và gia nhiệt ở 80°C . Khi 2 polyme đã tan hoàn toàn, mẫu được trải ra các tấm thủy tinh phẳng và cho dung môi bay hơi tự nhiên, thu được các polyme blend ở dạng màng mỏng với chiều dày khoảng $50 \mu\text{m}$. Sấy màng ở 60°C trong tủ hút chân không tới khi khối lượng không đổi.

3. Các phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu tương tác giữa PLA và EVA bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Màng polyme blend được chụp phổ hồng ngoại trên thiết bị Nexus 670 của hãng Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Cấu trúc của polyme blend được quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu, chụp trên thiết bị JEOL 5300 (Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới với độ phóng đại 1000 lần, mẫu được phủ lớp bạc mỏng trước khi chụp.

- Phân tích nhiệt-khối lượng (TGA) được thực hiện trên máy Universal V3.8BTA (Nhật Bản) tại Khoa Vật lý trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút trong môi trường không khí, từ nhiệt độ phòng đến 500°C .

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tương tác của 2 polyme thành phần trong polyme blend PLA/EVA

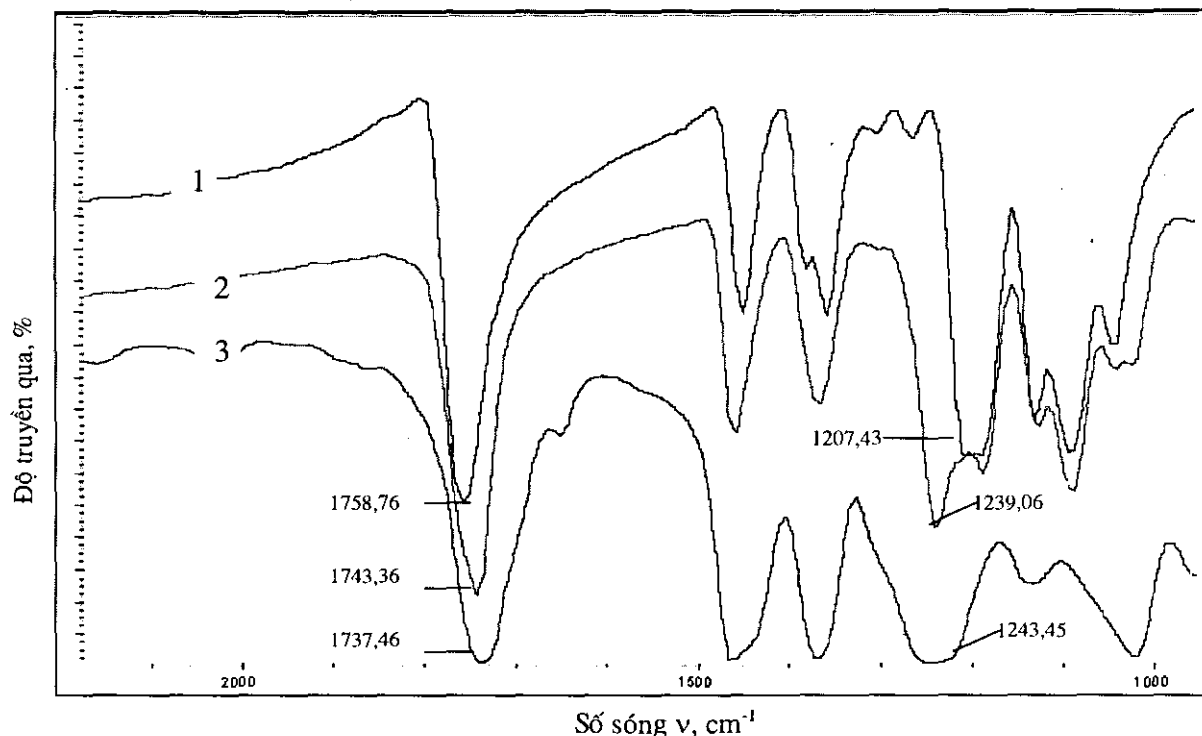
Hình 1 biểu diễn phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của các polyme PLA, EVA và polyme blend PLA/EVA cho thấy vị trí hấp thụ đặc trưng của một số nhóm chức trong PLA và EVA đã thay đổi khi 2 polyme này được trộn lẫn với nhau. Bảng 1 trình bày chi tiết sự thay đổi của các píc đặc trưng đó. Có thể nhận thấy vị trí các nhóm C=O, C-O-C trong polyme blend nằm trung gian giữa vị trí của các nhóm trên trong PLA và EVA (bảng 1). Điều này cho thấy giữa các nhóm chức của PLA và EVA có sự tương tác với nhau. Mối tương tác giữa chúng, ngoài lực Van der Waals thông thường, còn có tương tác dipol-dipol (tương tác lưỡng cực) xảy ra giữa các nhóm cacbonyl C=O của EVA với nguyên tử O trong nhóm C-O-C của PLA và ngược lại, giữa nhóm C=O của PLA với nguyên tử O trong C-O-C của EVA. Ngoài ra, còn có liên kết hydro giữa nhóm COOH trong PLA với nhóm C=O trong EVA. Chính các tương tác này giúp cho 2 polyme có thể trộn lẫn với nhau.

2. Cấu trúc hình thái của polyme blend PLA/EVA

Trên hình 2 ta thấy, trong polyme blend PLA/EVA có thành phần EVA chiếm ưu thế (ở tỷ lệ 20/80, hình 2c), 2 polyme này phân tán khá tốt vào nhau (kích thước pha phân tán khá nhỏ, khoảng $2 - 10 \mu\text{m}$). Rõ ràng là giữa các polyme thành phần đã có sự tương tác, bám dính khá tốt với nhau. Trong polyme blend PLA/EVA có thành phần PLA chiếm ưu thế (ở tỷ lệ 80/20,

hình 2a), sự phân tán của các polyme khá tốt nhưng không liên tục, tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc của mẫu. Với các polyme blend có tỷ lệ 2 polyme thành phần gần tương đương nhau (hình 2b), các pha phân tán vào nhau không liên

tục kích thước hạt khá lớn (8 - 20 μm). Điều này cho thấy sự phân tán và bám dính của PLA với EVA ở tỷ lệ tương đương không tốt bằng ở tỷ lệ mà một trong 2 polyme chiếm ưu thế.



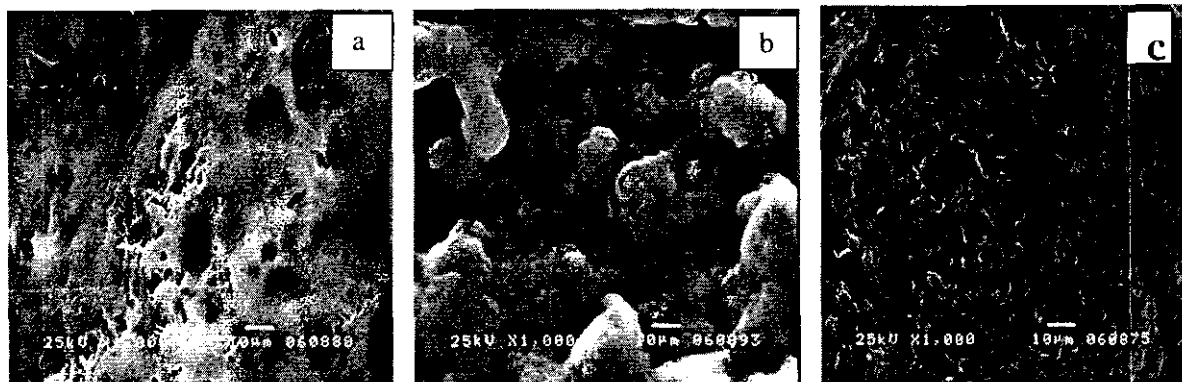
Hình 1: Phổ hồng ngoại của PLA (đường 1), EVA (đường 3) và polyme blend PLA/EVA 60/40 (đường 2) ở vùng 900 – 2200 cm^{-1}

Bảng 1: Sự thay đổi pic đặc trưng trên phổ FTIR của các nhóm chức trong polyme blend PLA/EVA

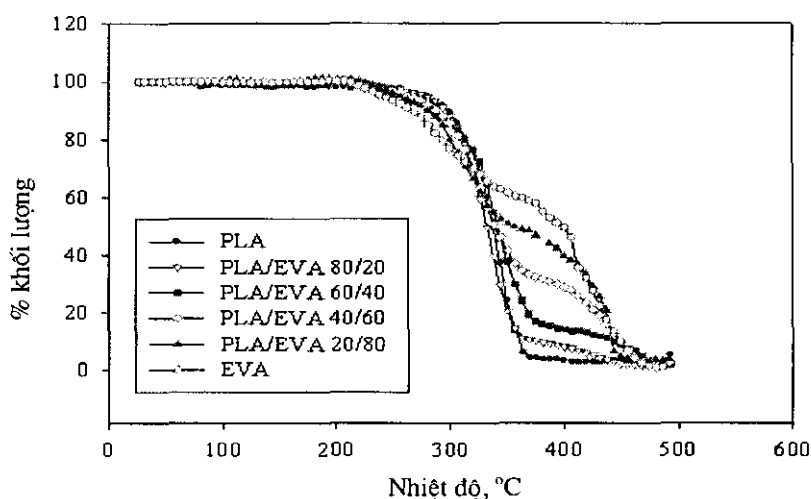
Thành phần PLA/EVA	Sự thay đổi các pic đặc trưng trên phổ hồng ngoại FTIR (cm^{-1})	
	Dao động hóa trị của C=O	Dao động hóa trị của nhóm C-O-C
100/0	1758,76	1207,43
80/20	1758,19	1208,13
60/40	1743,36	1239,06
40/60	1741,17	1241,05
20/80	1739,76	1241,40
0/100	1737,46	1243,45

3. Tính chất nhiệt của polyme blend PLA/EVA

Hình 3 biểu diễn các đường phân tích nhiệt-khối lượng (TGA) của PLA, EVA và các polyme blend ở các thành phần khác nhau. Nói chung, từ 310°C trở đi, độ dốc đường TGA của các polyme blend nằm trung gian giữa độ dốc của các đường TGA của 2 polyme ban đầu.



Hình 2: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các polyme blend PLA/EVA ở các tỷ lệ 80/20 (a), 60/40 (b) và 20/80 (c)



Hình 3: Các đường nhiệt- khối lượng của PLA, EVA và polyme blend của chúng ở các tỷ lệ khác nhau

Bảng 2: Các đặc trưng TGA của PLA, EVA và polyme blend PLA/EVA

Thành phần PLA/EVA	Nhiệt độ bắt đầu phân huỷ, T_b	% Khối lượng còn lại ở			
		320°C	370°C	420°C	470°C
100/0	310,59	75,53	4,43	2,94	2,89
80/20	221,25	69,69	10,60	6,15	1,57
60/40	225,23	76,54	18,78	12,73	4,60
40/60	223,76	70,42	33,16	23,10	3,53
20/80	224,10	66,41	48,13	32,88	3,22
0/100	222,14	70,24	58,51	31,57	2,10

Bảng 2 trình bày các đặc trưng TGA của PLA, EVA và các polyme blend PLA/EVA. Dễ dàng nhận thấy nhiệt độ bắt đầu phân huỷ (T_b)

của PLA cao hơn nhiều so với EVA. Các polyme blend PLA/EVA ở các tỷ lệ từ 60/40 đến 20/80 có T_b cao hơn EVA một ít. Tuy nhiên mẫu

polyme blend PLA/EVA 80/20 có T_b thậm chí còn thấp hơn T_b của EVA. Có thể ở tỉ lệ trên, 2 polyme tương tác và bám dính với nhau không tốt, cấu trúc vật liệu kém chặt chẽ, dễ bị tác động của nhiệt độ cao và oxi không khí, gây phân huỷ oxi hóa nhiệt polyme blend. Kết hợp bảng 2 và hình 3 ta thấy PLA có T_b cao hơn EVA nhưng quá trình phân huỷ lại diễn ra rất nhanh và xảy ra theo 1 giai đoạn, trong khi EVA có T_b thấp hơn nhưng quá trình phân huỷ kéo dài và trải qua 2 giai đoạn vì quá trình phân huỷ oxi hóa nhiệt của EVA diễn ra tuần tự, phần este của polyvinylacetat trong EVA sẽ bị phân huỷ trước, sau đó đến phần hydrocacbon của EVA [13]. Khả năng bền oxi hóa nhiệt của EVA ở vùng nhiệt độ cao (từ khoảng 350°C trở lên) lớn hơn so với PLA. Chính vì vậy, %khối lượng còn lại của các polyme blend có thành phần EVA lớn đều cao hơn so với của polyme blend có thành phần EVA thấp (so sánh ở vùng nhiệt độ từ 370°C trở lên). Thậm chí polyme blend PLA/EVA 20/80 có % khối lượng còn lại ở 420°C còn cao hơn của EVA. Như vậy, sự có mặt của PLA làm tăng giá trị T_b cho polyme blend trong khi sự có mặt của EVA lại làm tăng độ bền nhiệt cho polyme blend ở vùng nhiệt độ cao hơn. Điều này được thể hiện rõ ở các polyme blend giàu thành phần EVA (ở tỉ lệ PLA/EVA 40/60, 20/80) (bảng 2).

IV - KẾT LUẬN

1. Sự chuyển dịch một số vị trí pic đặc trưng của các nhóm C=O, C-O-C trên phổ FTIR của polyme blend PLA/EVA chứng tỏ PLA và EVA có sự tương tác với nhau.

2. Các pha PLA và EVA phân tán vào nhau tốt hơn ở các mẫu giàu PLA hay EVA. Trong đó, PLA phân tán vào EVA đều hơn so với EVA phân tán vào PLA.

3. Sự có mặt của PLA làm tăng nhiệt độ bắt đầu phân huỷ của polyme blend trong khi EVA làm tăng khả năng bền oxi hóa nhiệt của polyme blend ở nhiệt độ cao.

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Hội đồng Khoa học Tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Maria J. Martinez-Veloz. Aston University, Biopolymers versus oil-based polymers "The challenge of the 21st Century" (2004).
2. David Stanton and Nicole Whiteman, Cargill Dow. Personal Communication, May 20 (2004).
3. Lipinsky ES, Sinclair RGI. Chem. Eng. Prog., 82(8), 26 - 32 (1986).
4. P. A. Davis, S. J. Huang, L. Ambrosio, D. Ronca, L. Nicolais. J. Mater. Sci. Mater. Med.; 3, 359 - 364 (1991).
5. G. M. Ganjyal, N. Reddy, Y Q Yang, M. A. Hanna. J. Appl. Polym. Sci., 93(6), 2627-2633 (2004).
6. Water-responsive, biodegradable compositions and films and articles comprising a blend of polylactide and polyvinyl alcohol and methods for making the same, United States Patent, 6552162.
7. CSIR research on biodegradable packaging film, Popular Plastics and Packaging 47, No. 4, P. 26 (2002).
8. Choon K. Chai, J. L. Selo and Eric Osmond. ANTEC, 332 - 334 (2000).
9. <http://www.palimpsest.stanford.edu/byform/mailling-list/cdl/1993/0024>
10. <http://www.2lib.chalmer.se/cth/diss/doc>
11. J. R. Fried. Polymer Science and Technology, New Jersey (1995).
12. J. F. Kuan, W. H. Lin, M. F. Shen, J. M. Huang. ANTEC, 3680 - 3682 (2000).
13. <http://www.isi-newsletter.com/newsletter/feb06/lin-0906/art2.pdf>