

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC DẠNG THÙ HÌNH TINH THỂ TiO_2 ĐẾN SỰ THAY ĐỔI CẤU TRÚC CỦA POLYME BLEND EVA/PLA TRONG QUÁ TRÌNH THỬ NGHIỆM GIA TỐC THỜI TIẾT

Đỗ Văn Công*, Thái Hoàng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 25-12-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

Photo-degradation of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)/poly(lactic acid) (PLA) blend and EVA/PLA/ TiO_2 nanocomposites was carried out under accelerated weathering stimulation by alternating cycles of UV light and moisture at controlled and elevated temperatures. The degradation of these materials was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), color changes, viscosity, tensile test, thermogravimetric analysis (TGA) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) observation. The increase in the content of oxygen containing groups, color changes; the decrease in viscosity, tensile properties, and thermal stability is the evidences for the degradation of the blend and nanocomposites. After the aging, the appearance of many micro-holes and micro-pores on the surface of the collected samples was observed. The degradation degree of the nanocomposites depended on the TiO_2 -crystal form. Rutile TiO_2 nanoparticles nearly do not effect on the photo-degradation of nanocomposites, while anatase and mixed crystals TiO_2 nanoparticles promoted the photo-degradation of nanocomposites, in which, mixed crystals TiO_2 nanoparticles showed the highest photo-catalytic activity.

Keywords. Poly(ethylene-co-vinyl acetate), poly(lactic acid), titanium dioxide, nanocomposites, photo-degradation, accelerated weathering.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, vật liệu polyme blend trên cơ sở trộn hợp giữa poly (axit lactic) (PLA) với poly (etylen-co-vinyl axetat) (EVA) thu hút được sự quan tâm ngày càng tăng của các nhà nghiên cứu do có thể kết hợp được các ưu điểm nổi bật của hai polyme thành phần [1-6]. PLA là một trong những polyme có khả năng phân hủy sinh học được ứng dụng rộng rãi nhất do có nhiều tính chất nổi trội như nhẹ, trong suốt, dễ gia công như các nhựa nhiệt dẻo, tương thích sinh học và đặc biệt là khả năng phân hủy sinh học. Trong khi EVA là một polyme không phân hủy sinh học nhưng có nhiều ưu điểm như mềm dẻo, dai và bám dính tốt với nhiều loại vật liệu vô cơ và hữu cơ khác nhau. Trộn EVA với PLA có thể tăng độ dai và khả năng dẫn dài cho PLA [1-6]. Bên cạnh đó, trộn hợp EVA với PLA được xem như một hướng mới nhằm tạo ra các vật liệu thân thiện môi trường. Tuy nhiên, cũng giống như các vật liệu nhựa truyền thống, PLA và polyme blend EVA/PLA bị thải ra môi trường sau khi sử dụng. Tại đó, chúng chịu tác động của nhiều yếu tố môi trường gây phân hủy như độ ẩm, nhiệt độ, oxi, bức xạ tử ngoại (UV) và ánh sáng mặt trời. PLA là

một polyeste nhạy cảm với nước và dễ bị thủy phân khi có mặt hơi ẩm và nhiệt độ cao [7-8]. EVA trơ với nước nhưng khá “nhạy cảm” với các tia bức xạ UV [9]. Quá trình phân hủy quang hóa của PLA và EVA đều tuân theo cơ chế gốc, khơi mào bởi các gốc tự do hình thành khi nguyên tử H ở liên kết C-H bậc ba bị bứt ra dưới tác động của bức xạ UV. Các gốc này kết hợp với oxy tạo ra các gốc peroxy gây phân hủy các polyme, tạo ra các sản phẩm chứa oxi với mạch ngắn hơn như các axit cacboxylic, lacton, andehit, xeton... thông qua các phản ứng Norrish [7, 9-10]. Đã có rất nhiều nghiên cứu về sự phân hủy sinh học của polyme blend EVA/PLA nhưng có rất ít nghiên cứu về sự phân hủy quang hóa của vật liệu này. Chỉ duy nhất có Moura và các cộng sự nghiên cứu về sự phân hủy quang hóa của polyme blend EVA/PLA trong điều kiện bức xạ UV [5]. Cho đến nay, quá trình phân hủy quang hóa của polyme blend này khi có mặt của các chất xúc tác quang như titan dioxit (TiO_2) chưa được nghiên cứu.

Bài này nghiên cứu ảnh hưởng của các dạng thù hình tinh thể hạt nano TiO_2 đến sự thay đổi cấu trúc hình thái của polyme blend EVA/PLA trong điều kiện thử nghiệm gia tốc thời tiết.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Hạt EVA có hàm lượng vinyl axetat 12 %, nhiệt độ chảy mềm (T_m) 89-92 °C, tỷ trọng 0,93 và hệ số chảy nhớt (MFI) 3,5 g/10 phút /190 °C/2,16 kg, Hanwha (Hàn Quốc). Hạt PLA có T_m ở 155-165 °C, tỷ trọng 1,24, MFI 10-30 g/10 phút/190 °C/2,16 kg, M_n là 110 KDa và $M_w/M_n = 1,7$, Nature Works LLC (Hoa Kỳ) với tên thương mại là Nature Works@PLA polyme 2002D. Ba loại hạt nano TiO_2 có thù hình tinh thể khác nhau được sử dụng: Hỗn hợp tinh thể TiO_2 , Aeroxide® P25 (độ tinh khiết 99,5 %, tỉ lệ rutil/anatas là 20/80) với kích thước hạt trung bình 25 nm, Sigma Aldrich. Hạt TiO_2 dạng rutil, Polyplus (Hàn Quốc) có độ tinh khiết 99,4 %; kích thước hạt 30-40 nm. Hạt TiO_2 dạng anatas được chế tạo tại phòng thí nghiệm của chúng tôi theo phương pháp gel-sol từ gel đặc $Ti(OH)_4$ gel được hình thành do sự thủy phân phức Ti-trietanol amin (TEOA) theo phương pháp chế tạo của Sugimoto và cộng sự [11]. Kích thước hạt anatas thu được khoảng 25-35 nm. Vinyl trimetoxysilan (VTMS) (độ tinh khiết 98,0 %), Sigma Aldrich. Etanol tuyệt đối (Trung Quốc) được sử dụng làm dung môi.

2.2. Chế tạo nanocompozit EVA/PLA/ TiO_2

Cân EVA, PLA theo tỷ lệ 70/30 về khối lượng. VTMS với hàm lượng 0,5 % và hạt nano TiO_2 với hàm lượng 2,0 % (so với tổng khối lượng hỗn hợp) được đảo đều với hỗn hợp nhựa và trộn nóng chảy trong máy trộn kín Haake (CHLB Đức) ở 170 °C, tốc độ quay roto 50 vòng/phút trong 5 phút. Kết thúc quá trình trộn, hỗn hợp nóng chảy được lấy ra khỏi máy Haake và ép thành các tấm phẳng dày khoảng 1,0 mm trên máy ép thủy lực Toyoseiki (Nhật Bản) có gia nhiệt trước ở 170 °C. Ký hiệu và thành phần của các mẫu được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Ký hiệu và thành phần các mẫu

| Tên mẫu | Thành phần (%) | | | | | |
|---------|----------------|-----|------|-----|---------------|----------------|
| | EVA | PLA | VTMS | P25 | Rutil TiO_2 | Anatas TiO_2 |
| B | 70 | 30 | - | - | - | - |
| P | 70 | 30 | 0,5 | 2,0 | - | - |
| R | 70 | 30 | 0,5 | - | 2,0 | - |
| A | 70 | 30 | 0,5 | - | - | 2,0 |

2.3. Thử nghiệm gia tốc thời tiết

Các mẫu được thử nghiệm gia tốc thời tiết trên thiết bị UV CON 327 (Atlas, Hoa Kỳ) theo tiêu chuẩn ISO 4892/3. Mỗi chu kỳ thử nghiệm gồm 8 giờ chiếu bức xạ UV ở 60 °C, sau đó ngưng ẩm 4 giờ ở 45 °C. Sau kỳ thử nghiệm, các mẫu được phân tích các tính chất lý, hóa và cơ học để đánh giá mức độ phân hủy của vật liệu. Mẫu thử nghiệm dạng tấm, kích thước 110×80×1,0 (mm³) và màng mỏng dày khoảng 50 μ m.

2.4. Phương pháp nghiên cứu, đánh giá

2.4.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Các màng polyme blend EVA/PLA và nanocompozit EVA/PLA/ TiO_2 trước và sau khi thử nghiệm được chụp phổ FTIR trên máy Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR. Khoảng quét từ 400 đến 4000 cm^{-1} với 16 lần quét ở độ phân giải 4 cm^{-1} . Chỉ số cacbonyl (CI), hydroxyl (HI) và tỷ lệ hấp phụ EI được xác định theo các công thức sau [12]:

$$CI = \frac{A_{1750}}{A_{1368}} \quad HI = \frac{A_{3501}}{A_{1368}} \quad EI = \frac{A_{1209}}{A_{1368}}$$

Trong đó, A_{1750} ; A_{3501} và A_{1209} là độ hấp thụ của các dao động duỗi của các nhóm C=O, O-H và C-O-C lần lượt tại 1750 cm^{-1} ; 3501 cm^{-1} và 1209 cm^{-1} ; A_{1368} là độ hấp thụ của dao động uốn đối xứng của nhóm methyl ở 1368 cm^{-1} .

2.4.2. Độ biến đổi màu

Các thông số màu sắc được xác định trên máy ColorTec PCM (PSMTM, Hoa Kỳ) theo tiêu chuẩn ASTM D2244-89. Độ biến đổi màu tổng (ΔE) của các mẫu tính theo phương trình sau:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Trong đó, $\Delta L = l_1 - l_0$; $\Delta a = a_1 - a_0$; $\Delta b = b_1 - b_0$. l biểu thị độ sáng ($\Delta l > 0$ cho màu sáng, $\Delta l < 0$ cho màu tối); a biểu thị cho sắc đỏ hay xanh lục ($\Delta a > 0$ cho màu đỏ, $\Delta a < 0$ cho màu xanh); b biểu thị sắc vàng hoặc xanh lam ($\Delta b > 0$ cho màu vàng và $\Delta b < 0$ cho màu xanh); l_1 , a_1 và b_1 là các thông số màu của mẫu qua thử nghiệm; l_0 , a_0 và b_0 thông số màu của các mẫu ban đầu. Các giá trị thu được là kết quả trung bình cộng của 10 điểm đo khác nhau trên bề mặt mẫu.

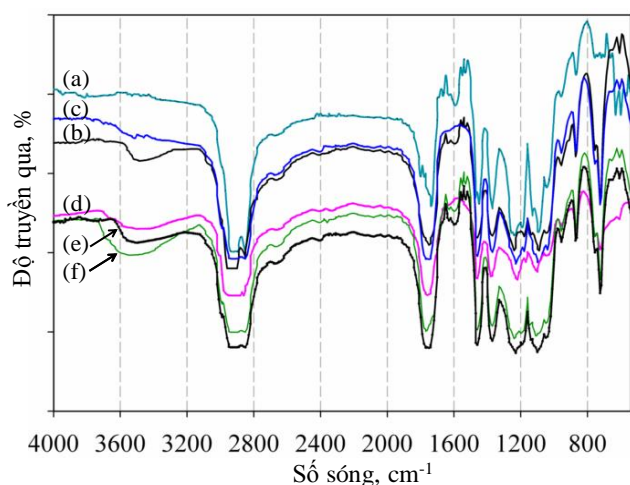
2.4.3. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM)

Ảnh hình thái cấu trúc của polyme blend EVA/PLA và nanocompozit EVA/PLA/TiO₂ trước và sau thử nghiệm gia tốc thời tiết được chụp trên máy FESEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích FTIR

Hình 1 biểu diễn phổ FTIR của polyme blend EVA/PLA (B) và các mẫu nanocompozit EVA/PLA/TiO₂ cho thấy phổ FTIR của các mẫu B và P trước khi thử nghiệm gia tốc thời tiết (hình 1a và 1c) có các pic và vùng hấp thụ đặc trưng cho các nhóm hydrocarbon của EVA và PLA khá giống nhau: Vùng hấp thụ ở 2842-2914 cm⁻¹ ứng với các dao động duỗi bất đối xứng và đối xứng của -CH₂-, -CH₃ và liên kết C-H ở nguyên tử C bậc 3. Pic hấp thụ ở 1468 cm⁻¹ ứng với dao động cắt kéo của -CH₂-, pic ở 1367 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động uốn của C-H trong nhóm -CH₃ và pic ở 724 cm⁻¹ ứng với dao động con lắc trong của -CH₂-. Sự khác biệt chỉ thấy ở các vùng hấp thụ đặc trưng cho các nhóm liên kết este. Pic và vùng hấp thụ đặc trưng cho dao động duỗi của liên kết C=O và dao động duỗi đối xứng và bất đối xứng của liên kết C-O-C trong mẫu blend tương ứng ở 1741 cm⁻¹ và 1091-1224 cm⁻¹. Trong khi pic hấp thụ đặc trưng cho dao động duỗi của liên kết C=O trong mẫu nanocompozit dịch chuyển đáng kể về bước sóng dài hơn (số sóng 1752 cm⁻¹) và vùng dao động duỗi đối xứng và bất đối xứng của liên kết C-O-C dịch chuyển nhẹ, từ 1091-1224 cm⁻¹ đến 1092-1200 cm⁻¹.



Hình 1: Phổ FTIR của các mẫu B (a, c), P (b, d), R (e) và mẫu A (f); a, b tương ứng với các mẫu ban đầu và c, e, f tương ứng với các mẫu sau 14 chu kỳ thử nghiệm

Những thay đổi này có thể gây ra bởi các phản ứng và các tương tác được cải thiện giữa các thành phần trong nanocompozit. Nhóm vinyl của VTMS có thể ghép vào các mạch EVA và PLA trong quá trình trộn nóng chảy. Các nhóm silanol sinh ra do thủy phân VTMS có thể liên kết với các nhóm O-H trên bề mặt hạt nano TiO₂ nhờ phản ứng ngưng tụ tại chỗ. Ngoài ra, các nhóm silanol và nhóm O-H trên bề mặt hạt TiO₂ có thể tương tác với các nhóm hoạt tính phân cực như C=O, C-O-C trên mạch EVA và PLA thông qua các liên kết hydro và các tương tác lưỡng cực [13-15]. Điều này gây ra sự dịch chuyển các pic và các dải hấp thụ trong nanocompozit. Cũng nhờ các liên kết và tương tác trên, sự tương hợp và dính kết giữa các thành phần trong nanocompozit được cải thiện. Các pic và dải hấp thụ đặc trưng của TiO₂ như dao động duỗi của Ti-O-Ti ở 1460 cm⁻¹, dao động uốn của nhóm O-H ở 1610 cm⁻¹, các dao động hóa trị của Si-CH₃ và Si-O ở 2950-2840 cm⁻¹ và 1270-1090 cm⁻¹ không xuất hiện trên phổ FTIR của nanocompozit do chồng lấn với các pic và dải hấp thụ của các nhóm liên kết trong EVA và PLA. Phổ FTIR của các nanocompozit EVA/PLA/TiO₂ sử dụng tinh thể dạng rutil (R) và dạng anatase (A) hầu như trùng khít với phổ FTIR của nanocompozit P nên không được thể hiện trên hình 1. Sau 14 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết, phổ FTIR của polyme blend và các nanocompozit thay đổi đáng kể. Các pic hấp thụ đặc trưng cho liên kết C-H hầu như không đổi nhưng các pic hấp thụ đặc trưng cho các liên kết C=O và C-O-C (trong nhóm este) thay đổi đáng kể (hình 1b, d, e và f). Vai của pic C=O mở rộng và dịch chuyển về bước sóng dài hơn (từ 1741 cm⁻¹ về 1751 cm⁻¹ đối với mẫu B và từ 1752 cm⁻¹ về 1761 cm⁻¹ đối với các mẫu nanocompozit). Sự hình thành các nhóm xeton, andehit, anhydrit và lacton theo các phản ứng quang hóa Norrish II và phản ứng loại nước của các hydropeoxit [5] là nguyên nhân gây ra những thay đổi trên. Đặc biệt là sự xuất hiện pic hấp thụ mới ở 3400-3700 cm⁻¹ trên phổ FTIR của các mẫu polyme blend và nanocompozit tương ứng với dao động duỗi của liên kết O-H trong nhóm cacboxyl. Nó là kết quả của thủy phân PLA [8] và phản ứng oxi hóa quang của EVA và PLA [9, 16].

Ảnh hưởng của dạng thù hình tinh thể TiO₂ đến sự thay đổi cấu trúc hóa học của các nanocompozit có thể đánh giá định lượng qua các chỉ số CI, HI và tỉ lệ hấp thụ EI. Bảng 3 trình bày kết quả các giá trị thu được sau 0, 8 và 14 chu kỳ thử nghiệm. Kết quả cho thấy tất cả các giá trị CI, HI và EI đều phản ánh sự tăng hàm lượng các nhóm chứa O trong polyme blend EVA/PLA và các nanocompozit. Điều này khẳng định quá trình phân hủy của các vật liệu đã

xảy ra. H₂O và O₂ đóng vai trò quan trọng trong hoạt tính quang hóa của TiO₂. Chúng tham gia vào quá trình hình thành các gốc tự do gây phân hủy EVA và PLA thông qua các phân hủy oxi hóa. H₂O còn gây ra sự thủy phân các liên kết este của PLA. Trong điều kiện nhiệt độ cao (45-60 °C) và độ ẩm cao, sự phân hủy oxi hóa quang của EVA, PLA và sự thủy phân của PLA xảy ra với tốc độ nhanh hơn, dẫn đến sự hình thành các nhóm chứa oxi với hàm

lượng nhiều hơn. Sự tăng các chỉ số CI, HI và R tương ứng với tăng hàm lượng các nhóm C=O, O-H và C-O-C trong cùng thời gian thử nghiệm của các mẫu sắp xếp tuần tự: Mẫu P > A > B > R. Điều này có nghĩa rằng các hạt nano TiO₂ dạng anatase và đặc biệt là hỗn hợp tinh thể anatase/rutil với tỉ lệ 80/20 gây ra sự thay đổi cấu trúc hóa học của polyme blend EVA/PLA nhiều hơn so với hạt nano TiO₂ dạng rutil.

Bảng 2: Pic và dải hấp thụ đặc trưng của polyme blend EVA/PLA (B) và các nanocompozit EVA/PLA/TiO₂ trước và sau thử nghiệm gia tốc thời tiết

| Mẫu | Thời gian (chu kỳ) | Số sóng, cm ⁻¹ | | | | | | |
|-----|--------------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------|
| | | v _{OH} | v _{C-H} | v _{C=O} | δ _{C-H(-CH₂-)} | δ _{C-H(-CH₃)} | v _{C-O-C} | γ _{C-H} |
| B | 0 | - | 2842-2914 | 1741 | 1468 | 1367 | 1091-1224 | 724 |
| | 14 | 3501 | 2843-2930 | 1751 | 1469 | 1368 | 1090-1240 | 723 |
| P | 0 | - | 2839-2929 | 1752 | 1469 | 1368 | 1092-1200 | 723 |
| | 14 | 3502 | 2863-2931 | 1761 | 1468 | 1368 | 1089-1210 | 723 |
| R | 14 | 3501 | 2861-2930 | 1760 | 1468 | 1368 | 1091-1210 | 723 |
| A | 14 | 3502 | 2863-2932 | 1763 | 1468 | 1368 | 1089-1209 | 723 |

Bảng 3: Các chỉ số CI, HI và R của các mẫu B, P, R và A theo thời gian thử nghiệm

| Mẫu | Thời gian (chu kỳ) | A ₁₂₀₉ /A ₁₃₆₈ (EI) | A ₁₇₅₀ /A ₁₃₆₈ (CI) | A ₃₆₀₁ /A ₁₃₆₈ (HI) |
|-----|--------------------|---|---|---|
| B | 0 | 0,15 | 0,25 | 0,02 |
| | 8 | 0,28 | 0,32 | 0,07 |
| | 14 | 0,40 | 0,48 | 0,13 |
| P | 0 | 0,16 | 0,24 | 0,04 |
| | 8 | 0,45 | 0,41 | 0,11 |
| | 14 | 0,69 | 0,67 | 0,20 |
| R | 0 | 0,16 | 0,24 | 0,02 |
| | 8 | 0,25 | 0,30 | 0,05 |
| | 14 | 0,37 | 0,42 | 0,11 |
| A | 0 | 0,16 | 0,25 | 0,03 |
| | 8 | 0,37 | 0,35 | 0,09 |
| | 14 | 0,53 | 0,55 | 0,15 |

3.2. Sự biến đổi màu sắc

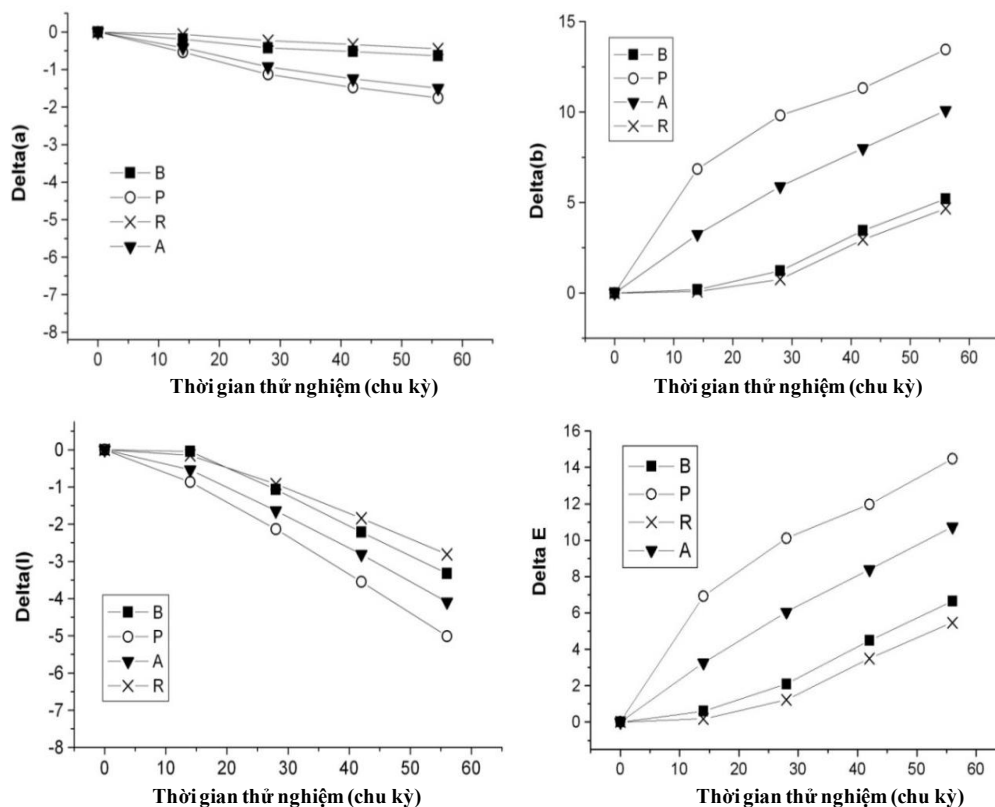
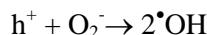
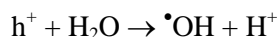
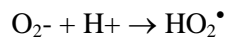
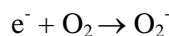
Sự biến đổi màu sắc của polyme blend EVA/PLA và các nanocompozit có thể định lượng bằng phương pháp so màu. Hình 2 biểu diễn sự thay đổi các thông số màu sắc của các mẫu (ΔE, ΔI, Δa và Δb) theo thời gian thử nghiệm. ΔI và Δa của tất cả các mẫu giảm theo thời gian thử nghiệm cho thấy màu của các mẫu ngày càng trở nên tối hơn. Trong khi đó, Δb tăng theo thời gian thử nghiệm chỉ ra rằng màu của các mẫu chuyển thành màu vàng. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu do có sự hình thành các nhóm mang màu (cacboxyl, cacbonyl, xeton,

andehit, hydroxyl, este...) và các nối đôi liên hợp hình thành do các phản ứng oxi hóa quang của EVA và PLA trong quá trình thử nghiệm [12, 17].

Trong số các thông số màu sắc, giá trị của Δb lớn nhất cho thấy nó ảnh hưởng lớn nhất đến sự thay đổi màu tổng (ΔE). Nó là thông số quan trọng nhất để đánh giá trạng thái màu sắc của mẫu. Giá trị của Δa khá nhỏ, cho thấy nó ít đóng góp vào ΔE. Độ dốc đồ thị biểu thị mối quan hệ giữa các thông số màu theo thời gian thử nghiệm của các mẫu được sắp xếp theo thứ tự sau: P > A > B > R. Điều này tương tự như kết quả thu được khi phân tích FTIR và ảnh chụp mẫu. TiO₂ dạng anatase và dạng hỗn hợp tinh

thể gây thay đổi màu sắc polyme blend EVA/PLA nhanh hơn. Trong khi TiO₂ dạng rutil làm chậm quá trình biến đổi màu của polyme blend. Điều này được giải thích như sau: Theo cơ chế xúc tác quang hóa của các hạt nano TiO₂, khi TiO₂ tiếp xúc với các bức xạ tử ngoại, các electron (e⁻) từ dải hóa trị bị kích thích lên dải dẫn, sinh ra các lỗ trống tích điện dương (h⁺) và các e hoạt động (e⁻) ở vùng dẫn. Hai thành phần này có hoạt tính cao. Khả năng oxi hóa mạnh của h⁺ oxi hóa nước tạo thành các gốc [•]OH. Nó cũng có thể oxi hóa trực tiếp oxi và các hợp chất hữu

cơ khác. Bên cạnh đó, nhiều dạng hợp chất hoạt tính khác của oxy như O₂⁻, [•]OH, HO₂[•] và O[•] tạo thành do các phản ứng sau cũng tham gia vào các phản ứng phân hủy EVA và PLA [18]:



Hình 2: Các thông số màu sắc của các mẫu theo thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết

Hiệu suất xúc tác quang của các hạt nano TiO₂ quyết định bởi tốc độ tái kết hợp giữa e⁻ và h⁺ [18]. Anatas có tốc độ tái kết hợp e⁻/h⁺ nhỏ hơn so với rutil do sự uốn cong dải thế bề mặt riêng, tạo ra các vùng lõm sâu hơn với thế dốc hơn, do đó gây ra tốc độ bẫy lỗ trống lớn hơn 10 lần [19, 20]. Deanna đã chỉ ra rằng ái lực hấp phụ các chất hữu cơ và khả năng hấp phụ ở bề mặt của anatas lớn hơn rutil [20]. Chính vì thế, dạng anatas có hoạt tính xúc tác quang cao hơn so với rutil. Tuy nhiên, Liu và cộng sự đã chỉ ra rằng hỗn hợp tinh thể TiO₂ với tỉ lệ anatas/rutil = 80/20 có hoạt tính xúc tác quang đối với nanocompozit LDPE/EVA/TiO₂ cao hơn cả dạng anatas hay rutil nguyên chất [17]. Deanna lí giải hoạt tính xúc tác quang cao của hỗn hợp tinh thể là do sự hoạt hóa cộng hưởng của rutil gây ra bởi anatas. Pha

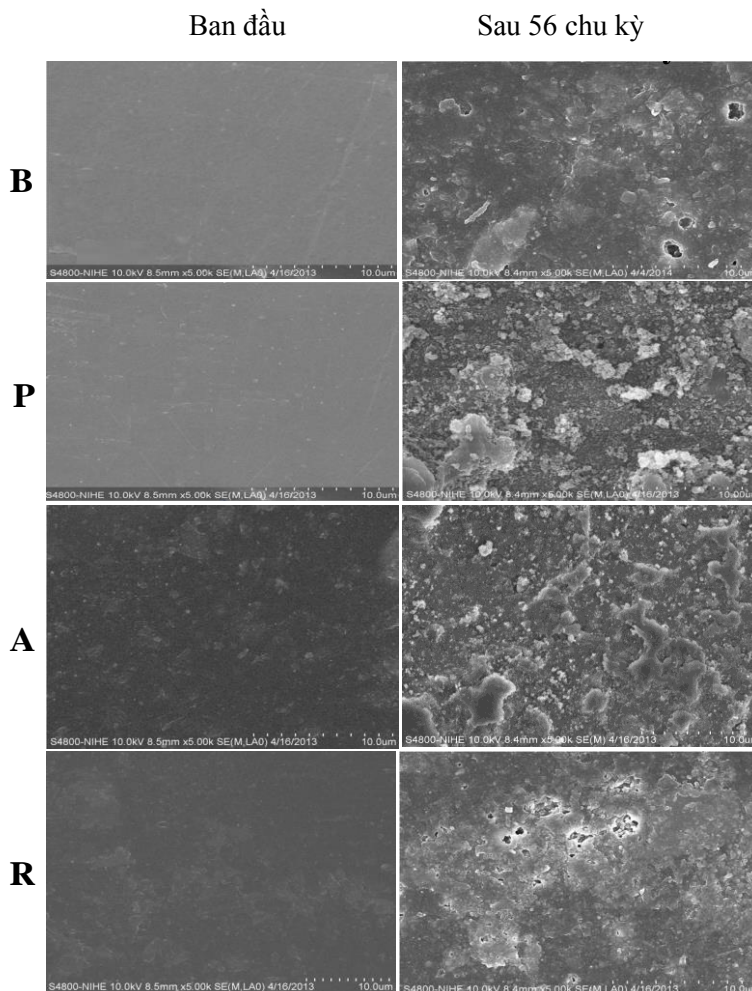
rutil mở rộng vùng hoạt động quang đến vùng khả kiến nên thu nhiều ánh sáng hơn và gây sự chuyển các electron từ rutil đến các vị trí bẫy của anatas, ngăn cản sự tái kết hợp của e⁻ và h⁺ [20]. Do có hoạt tính xúc tác quang lớn, anatas và đặc biệt là hỗn hợp tinh thể TiO₂ đã thúc đẩy sự phân hủy quang hóa, do đó làm thay đổi mạnh màu sắc của polyme blend EVA/PLA.

3.3. Hình thái cấu trúc của vật liệu

Ảnh FESEM của polyme blend EVA/PLA và nanocompozit EVA/PLA/TiO₂ trước và sau 56 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết được biểu diễn trên hình 3. Hình thái cấu trúc bề mặt ban đầu của polyme blend B và các nanocompozit P, A và R

tương đối mịn và bằng phẳng, các hạt nano TiO_2 phân tán khá đồng đều trong nền polyme blend EVA/PLA. Sau khi thử nghiệm gia tốc thời tiết, bề mặt tất cả các mẫu xuất hiện các lỗ và hốc. Điều này chứng tỏ rằng polyme blend và các nanocompozit đã bị phân hủy sau khi thử nghiệm. Bề mặt mẫu P xuất hiện các lỗ và hốc có mật độ lớn nhất và sâu nhất chỉ ra rằng hỗn hợp tinh thể TiO_2 gây ra sự phân hủy

mẫu mạnh nhất. Hạt nano TiO_2 dạng anatase có hoạt tính quang cao hơn dạng rutil, do vậy, sau khi thử nghiệm, các lỗ và hốc xuất hiện ở mẫu A có mật độ lớn hơn và sâu hơn so với mẫu R. Mật độ, kích thước và chiều sâu của các khuyết tật trên xuất hiện ở mẫu R thậm chí còn nhỏ hơn so với ở mẫu B. Nó cho thấy hạt nano TiO_2 dạng rutil hầu như không thúc đẩy sự phân hủy của polyme blend EVA/PLA.



Hình 3: Ảnh FESEM của các mẫu trước và sau 56 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết

4. KẾT LUẬN

Bằng phân tích FTIR và so màu cho thấy cấu trúc hóa học của polyme blend EVA/PLA và nanocompozit EVA/PLA/ TiO_2 đã thay đổi sau thử nghiệm gia tốc thời tiết. Sự tăng lên của các chỉ số CI, HI và R khẳng định sự tăng hàm lượng các nhóm chứa oxi trong các mẫu theo thời gian thử nghiệm. Các mẫu chuyển dần từ màu trắng sáng sang màu vàng và tối, màu của mẫu sẫm dần. Sau 56 chu kỳ thử nghiệm, bề mặt các mẫu xuất hiện các lỗ, hốc ăn mòn. Hạt nano TiO_2 dạng rutil không ảnh hưởng đến quá trình phân hủy của polyme blend EVA/PLA.

Tuy nhiên, sự có mặt của các hạt nano TiO_2 dạng anatase và hỗn hợp tinh thể TiO_2 thúc đẩy quá trình phân hủy của vật liệu, trong đó dạng hỗn hợp tinh thể TiO_2 có hoạt tính xúc tác quang cao nhất.

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. H. M. Said. *Effects of gamma irradiation on the crystallization, thermal and mechanical properties of poly(l-lactic acid)/ethylene-co-vinyl acetate blends,*

- Journal of Radiation Research and Applied Sciences, **6(2)**, 11-16 (2013).
2. P. Ma, D. G. Hristova-Bogaerds, J. G. P. Goossens, A. B. Spoelstra, Y. Zhang, P. J. Lemstra. *Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents*, European Polymer Journal, **48(1)**, 146-154 (2012).
 3. J. S. Yoon, S. H. Oh, M. N. Kim, I. J. Chin, Y. H. Kim. *Thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends*, Polymer, **40(9)**, 2303-2312 (1999).
 4. I. Moura, R. Nogueira, V. B. Legare, A. V. Machado. *Synthesis of EVA-g-PLA copolymers using transesterification reactions*, Materials Chemistry and Physics, **134(1)**, 103-110 (2012).
 5. I. Moura, G. Botelho, A. V. Machado. *Characterization of EVA/PLA blends when exposed to different environments*, Journal of Polymers and Environment, Journal of Polymers and the Environment, **22(1)**, 148-157 (2014).
 6. I. Moura, A. V. Machado, R. Nogueira, V. Bounor-Legare. *Synthesis of biodegradable copolymers based on ethylene vinyl acetate and polylactic acid*, Materials Science Forum, **636-637**, 819-824 (2010).
 7. W. W. Wang, C. Z. Man, C. M. Zhang, L. Jiang, Y. Dan, T. P. Nguyen. *Stability of poly(L-lactide)/TiO₂ nanocomposite thin films under UV irradiation at 254 nm*, Polymer Degradation and Stability, **98(4)**, 885-893 (2013).
 8. H. Y. Tan, E. Widjaja, F. Boey, S. C. J. Loo. *Spectroscopy techniques for analyzing the hydrolysis of PLGA and PLLA*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, **91B(1)**, 433-440 (2009).
 9. S. M. Therias, E. Fanton, J. L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre, P. Dubois. *Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation*, Polymer Degradation and Stability, **92(10)**, 1873-1882 (2007).
 10. M. Gardette, S. Thérias, J. L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois. *Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites*, Polymer Degradation and Stability, **96**, 616-623 (2011).
 11. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu. *Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 3. Formation process and size control*, Journal of Colloid and Interface Science, **259(1)**, 43-52 (2003).
 12. Z. Liu, J. Jin, S. Chen, J. Zhang. *Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite*, Polymer Degradation and Stability, **96(1)**, 43-50 (2011).
 13. A. K. Mohapatra, S. Mohanty, and S. K. Nayak. *Poly(lactic acid) and layered silicate nanocomposites prepared by melt mixing: Thermomechanical and morphological properties*, Polymer Composites, **33(12)**, 2095-2104 (2012).
 14. J. Morshedean, P. M. Hoseinpour, H. Azizi, and R. Parvizzad. *Effect of polymer structure and additives on silane grafting of polyethylene*, Express Polymer Letter, **3(2)**, 105-115 (2009).
 15. J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. G. Warmoeskerken, and V. Dutschk. *Physicochemical and engineering aspects*, Colloids and Surfaces A, **413**, 273-279 (2012).
 16. M. Gardette, S. Thérias, J. L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois. *Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites*, Polymer Degradation and Stability, **96(4)**, 616-623 (2011).
 17. F. J. Pern, A. W. Czanderna, K. A. Emery, R. G. Dhere. *Weathering degradation of EVA encapsulant and the effect of its yellowing on solar cell efficiency*, Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE, 7-11 October, 557-561 (1991).
 18. K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima. *TiO₂ Photocatalysis: A Historical overview and future prospects*, Japanese Journal of applied physics, **44(12)**, 8269-8285 (2005).
 19. S M Gupta, M. Tripathi. *A review of TiO₂ nanoparticles*, Chinese Science Bulletin, **56**, 1639-1657 (2011).
 20. D. C. Hurum, A. G. Agrios, and K. A. GrayTijanaRajh and M. C. Thurnauer. *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*, Journal of Physical Chemistry B, **107(19)**, 4545-4549 (2003).

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, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: dovancongitt@itt.vast.vn; Điện thoại: 04.37564265.