

Nghiên cứu ảnh hưởng của titan dioxit và benzophenon lên quá trình phân hủy quang hóa của polyethylen

Nguyễn Thị Kim Ngân^{1*}, Nguyễn Thị Thương²
Nguyễn Đăng Mão¹, Đặng Tấn Tài³, Bạch Long Giang²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

³Trung tâm Kỹ thuật nhựa - cao su và Đào tạo quản lý năng lượng TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 10.5.2015, ngày chuyển phản biện 25.5.2015, ngày nhận phản biện 23.6.2015, ngày chấp nhận đăng 15.7.2015

Nghiên cứu này khảo sát sự tác động của hỗn hợp titan dioxit (TiO_2) và benzophenon (BP) lên sự phân hủy màng polyethylen tỷ trọng thấp (LDPE) trong môi trường UV nhân tạo và dưới ánh sáng mặt trời. LDPE được phối trộn với hỗn hợp của polyethylen-co-vinyl acetat (EVA) và các chất khơi mào quang hóa bằng phương pháp trộn nóng chảy. Hình thái cấu trúc và tính chất cơ học của màng LDPE trước và sau khi tiếp xúc với ánh sáng mặt trời trong 3 tháng được xác định thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), quang phổ hồng ngoại (FTIR) và kiểm tra tính chất cơ lý. Kết quả cho thấy, tỷ lệ tối ưu của TiO_2 và BP là 1/3 (wt%) được xác định thông qua chỉ số cacbonyl (CI) của màng trong môi trường UV nhân tạo ở 72 giờ. Màng LDPE có chứa 4,5 phr EVA và 0,5 phr các chất quang hóa TiO_2 /BP (1/3) bị phân hủy nhanh nhất dưới ánh sáng mặt trời. CI của màng có chứa các chất phụ gia tăng dần theo thời gian và cao hơn đáng kể so với màng LDPE ban đầu. Ngoài ra, độ kết tinh tăng và nhiệt độ phân hủy giảm được thể hiện lần lượt thông qua dữ liệu DSC và phân tích TGA khẳng định rằng, TiO_2 và BP có vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy quá trình phân hủy màng LDPE.

Từ khóa: BP, chỉ số cacbonyl, phân hủy quang hóa, polyethylen, titan dioxit.

Chỉ số phân loại 2.4

THE EFFECT OF TITAN DIOXIDE AND BENZOPHENONE ON PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE FILMS

Summary

Photochemical degradation ability of LDPE films has been investigated by the addition of titan dioxide (TiO_2) and benzophenone (BP). Masterbatches based on LDPE mixed with ethylene vinyl acetate (EVA) and photochemical additives have been synthesized by melt method, and the mixture has been exposed to sunlight in three months or UV light for 72 hours. The physico-chemical properties of masterbatches have been characterized by SEM, FTIR, DSC, TGA and mechanical testing. The result has shown that LDPE films containing 4.5 phr of EVA and 0.5 phr of photochemical additives (TiO_2 /BP = 1/3 (wt.%)) is degraded at the highest rate under sunlight conditions.

Keywords: BP, carbonyl index, LDPE, photochemical degradation, TiO_2 .

Classification number 2.4

Mở đầu

Polyethylen (PE) là một trong những polyme được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực bao bì bởi nhiều ưu điểm nổi bật như khả năng kéo màng mỏng, độ giãn dài khá tốt và có tính chống thấm tốt. Do đó, nhu cầu sử dụng PE ngày càng cao, trong khi việc phân hủy bao bì phải mất thời gian rất dài và tiêu tốn nhiều năng lượng. Vì vậy, việc nghiên cứu ra những loại bao bì nhựa có khả năng phân hủy sinh học là một vấn đề cấp thiết góp phần giải quyết tình trạng ô nhiễm môi trường do chất thải nhựa. Có hai giải pháp được đưa ra cho vấn đề này, thứ nhất là thêm phụ gia có khả năng phân hủy vào màng PE nhằm tăng tốc độ phân hủy cho màng như: tinh bột dẻo (thermoplastic starch-TPS) [1], PLA (polylactic acid) [2], PHB (polyhydroxy butylene) [3]... Tuy nhiên, nhược điểm của các phương pháp này là giá thành rất cao và tính chất cơ lý chưa được đảm bảo trong quá trình sử dụng. Thứ hai là sử dụng các chất phụ gia oxy hóa như các ligand kim loại chuyển tiếp và các oxit kim loại để thúc đẩy sự phân hủy của PE. Có rất nhiều ion kim loại chuyển

*Tác giả chính: nguyenkilimngan1912@gmail.com

tiếp được sử dụng để khơi mào cho quá trình phân hủy quang hóa hoặc oxy hóa của PE như Co [4, 5], Fe - Ca [6] và Mn - Fe - Co [7] hay oxit kim loại như TiO_2 [8]. Trong những năm gần đây, các nhà nghiên cứu đã chỉ ra rằng hoạt tính của đất sét montmorillonit (MMT) được biến tính bởi amonium alkyl cũng có thể làm chất khơi mào oxy hóa, hỗ trợ cho sự phân hủy của PE [9]. Đây là nguyên liệu giá rẻ và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, việc sử dụng MMT ảnh hưởng đến tính chất cơ học và tính ưa nước của PE do MMT phân tán kém trong PE nền. Do đó, việc nghiên cứu tìm ra các chất phụ gia đặc biệt thay thế không chỉ phân tán tốt trong nhựa PE mà còn bảo đảm được các tính chất của nó khi sử dụng là cần thiết.

Qua các tài liệu cho thấy, các chất phụ gia có nguồn gốc từ các ion kim loại chuyển tiếp cho kết quả rất tốt đối với sự phân hủy của PE. Tuy nhiên, chúng có thể gây ô nhiễm môi trường. Trong khi đó, TiO_2 là một trong những oxit kim loại không độc hại và không gây ô nhiễm môi trường, được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp như một chất tạo màu trắng trong bao bì và sơn. Một số nghiên cứu đã cho kết quả về khả năng khơi mào phản ứng quang hóa của TiO_2 cho PE [10] và polypropylen [8] nhưng hiệu quả của chúng không cao. Các nhà nghiên cứu cố gắng để cải thiện hoạt tính của TiO_2 bằng cách biến tính chúng với sunfat [11] hay TiO_2 được phủ canxi photphat kết hợp với poly ethylene oxit (PEO) ứng dụng trong phân hủy màng polypropylene [12] hoặc sử dụng TiO_2 kết hợp với EVA trong phối trộn với PE [13]. Họ cho rằng các polyme ưa nước như PEO và poly vinyl acetate (PVA) sẽ hỗ trợ phản ứng khơi mào quang hóa của TiO_2 [14, 15]. Hơn nữa, sự có mặt của loại polyme này cải thiện đáng kể khả năng tương tác giữa TiO_2 và polyme nền.

Để giải quyết vấn đề về hoạt tính của TiO_2 , các nhà nghiên cứu Thái Lan [8] đã kết hợp TiO_2 với BP và nghiên cứu khả năng khơi mào của hỗn hợp trong dung môi hexan và benzen. Kết quả cho thấy, hiệu quả khơi mào của hỗn hợp gấp 5 lần so với TiO_2 tinh khiết hoặc BP tinh khiết. Do đó trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng TiO_2 và BP như chất phụ gia khơi mào phản ứng phân hủy, kết hợp với EVA để phối trộn trong bao bì LDPE và khảo sát sự phân hủy của màng trong 3 tháng phơi mẫu tự nhiên.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Nhựa LDPE (2426H- Lyondellbasell) có khối lượng riêng $d = 0,925 \text{ g/cm}^3$, chỉ số chảy (MI) là 1,9 g/10 phút, nhiệt độ gia công nằm trong khoảng từ 160

đến 200°C , được cung cấp bởi Công ty TNHH Á Châu (Việt Nam). Nhựa EVA có hàm lượng vinyl acetat 18%, khối lượng riêng $d = 0,935 \text{ g/cm}^3$ và chỉ số chảy 2,0 g/10 phút. TiO_2 (Ti-Pure®R902+, Dupont) với độ tinh khiết 93%, kích thước hạt trung bình $0,405 \mu\text{m}$, khoảng 90% có cấu trúc tinh thể ở dạng rutil. BP có dạng rắn màu trắng, độ tinh khiết $> 95\%$, nhiệt độ nóng chảy từ 47 đến 49°C , nhiệt độ sôi khoảng 305°C , khối lượng phân tử là 182,2 g, khối lượng riêng khoảng $1,11 \text{ g/cm}^3$ (Trung Quốc).

Phương pháp tạo mẫu

Tổng hợp phụ gia quang hóa: EVA và phụ gia quang hóa (TiO_2 và BP) được pha trộn trên máy Haake PolyDrive với nhiều thành phần tỷ lệ khác nhau sau khi được sấy đến khối lượng không đổi ở 60°C (bảng 1). Tất cả các thành phần được trộn lẫn cùng một lúc ở 120°C với tốc độ 80 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó, hỗn hợp được ép, cắt thành miếng nhỏ ($0,5\text{-}2 \text{ cm}^2$) và sấy khô ở 60°C trong 24 giờ.

Bảng 1: thành phần tỷ lệ của EVA, TiO_2 và BP trong hỗn hợp

STT	EVA (wt%)	TiO_2 (wt%)	BP (wt%)	TiO_2/BP
1	90	0	10	-
2	90	2,5	7,5	1/3
3	90	5	5	1/1
4	90	7,5	2,5	3/1
5	90	10	0	-

Tổng hợp màng LDPE chứa phụ gia: nhựa LDPE và hỗn hợp phụ gia được sấy khô ở 60°C đến khối lượng không đổi trước khi sử dụng. Màng LDPE chứa hỗn hợp phụ gia được tạo thành bằng phương pháp đùn thổi trong máy trộn Haake Rheomex PTW16 với thông số ($L/D = 25/1$) có đường kính 19 mm. Nhiệt độ trong vùng nạp liệu là 150°C ; vùng nén là 165°C , vùng chảy là 175°C và vùng đùn là 190°C . 100 g LDPE sẽ chứa 5 g phụ gia (tỷ lệ giữa các chất EVA, TiO_2 và BP trong phụ gia được thể hiện trong bảng 2), tất cả các màng thu được có độ dày khoảng 25-40 μm và được lưu trữ ở nhiệt độ phòng.

Bảng 2: tỷ lệ thành phần của các chất phụ gia trong màng LDPE

Mẫu	LDPE	EVA	TiO_2	BP	$\text{TiO}_2/\text{BP} = 3/1$	$\text{TiO}_2/\text{BP} = 1/1$	$\text{TiO}_2/\text{BP} = 1/3$
P	100	-	-	-	-	-	-
ET	100	4,5	0,5	-	-	-	-
EB	100	4,5	-	0,5	-	-	-
4,5ET3	100	4,5	-	-	0,5	-	-
4,5ET2	100	4,5	-	-	-	0,5	-
4,5ET1	100	4,5	-	-	-	-	0,5
4ET1	100	4	-	-	-	-	1
3,5ET1	100	3,5	-	-	-	-	1,5

Phương pháp phân tích

Có 2 phương pháp khảo sát sự phân hủy của màng, thứ nhất là các màng được sử dụng để khảo sát tỷ lệ hàm lượng của TiO_2 và BP trong LDPE được tiến hành phân hủy trong máy đo lão hóa thời tiết Solarbox 1.500, sử dụng đèn xenon 2.500 W với cường độ sáng 550 W/m^2 trong vùng bước sóng 300-800 nm. Nhiệt độ luôn được duy trì ở 40°C và độ ẩm tương đối là 60%. Thứ hai là các màng sẽ được phơi ngoài trời tại Trung tâm Kỹ thuật nhựa - cao su và Đào tạo quản lý năng lượng TP Hồ Chí Minh liên tục trong 3 tháng, nhiệt độ trung bình khoảng 25°C (đêm) đến 38°C (ngày), độ ẩm tương đối trung bình 60-80% (được đo bởi máy đo độ ẩm và cảm biến nhiệt độ). Mẫu được đặt phơi dưới ánh nắng theo chuẩn ASTM D1435-99, nghiêng 1 một góc 45° so với mặt đất hướng về phía tây nam. Các mẫu sẽ được phân tích tính chất cơ lý sau mỗi 4 tuần và xác định chỉ số CI sau mỗi 2 tuần. Trước khi xác định tính chất, mẫu màng được rửa sạch 3 lần trong nước cất và sấy khô ở 50°C để loại bỏ bụi bẩn ngoài trời.

Chỉ số CI là thông số thể hiện khả năng hình thành liên kết C=O trong các nhóm chức este, lacton, xeton và axit cacboxylic, là những sản phẩm của quá trình phân hủy màng polyme. Chỉ số CI được tính theo công thức sau [9].

$$CI = \frac{A_{1717}}{A_{1464}}$$

Trong đó: A_{1717} là độ hấp phụ ở bước sóng $1,717 \text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động kéo của liên kết C=O; A_{1464} là độ hấp phụ ở bước sóng $1,464 \text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động cắt kéo của nhóm $-\text{CH}_2-$.

Các màng sau khi được phơi lão hóa được xác định cấu trúc thông qua FTIR, xác định sự thay đổi cấu trúc hình thái bề mặt bằng quan sát ảnh SEM, tính chất cơ lý được xác định thông qua độ bền kéo và độ giãn dài, xác định tính chất nhiệt thông qua TGA và độ kết tinh thông qua DSC.

Độ kết tinh của các mẫu màng được xác định thông qua công thức:

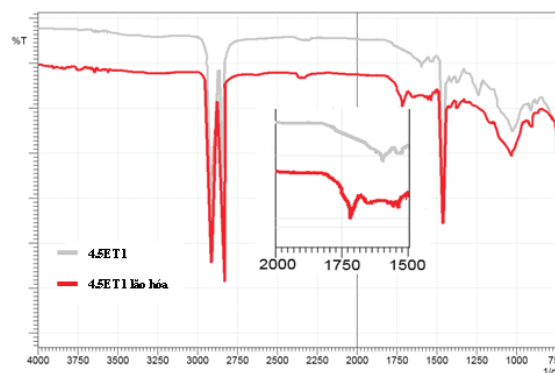
$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\%$$

Trong đó: ΔH_f là giá trị enthalpy của mẫu và ΔH_f^* là giá trị enthalpy nóng chảy của PE tinh khiết và có giá trị bằng $277,1 \text{ J/g}$ [13].

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của tỷ lệ TiO_2 và BP lên sự phân hủy của màng LDPE

Phổ FTIR được sử dụng để xác định cấu trúc và thành phần các nhóm chức của màng LDPE chứa 5 phr hỗn hợp của EVA và phụ gia quang hóa trước và sau khi lão hóa 72 giờ (hình 1). Đặc tính phổ cơ bản của LDPE gồm có vùng phổ chính gồm pic dao động của nhóm C-H ở $2.800\text{-}2.900 \text{ cm}^{-1}$, pic dao động cắt kéo của nhóm $-\text{CH}_2-$ ở $1,464 \text{ cm}^{-1}$ và dao động của dây $-\text{CH}_2-$ ở 722 cm^{-1} . Trong khi đó, đặc tính phổ FTIR của thành phần nhóm vinyl acetate có trong EVA được thể hiện ở các pic $1,740 \text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn của nhóm CO este), $1,242 \text{ cm}^{-1}$ là dao động kéo giãn đối xứng của nhóm C-O-C và 1.021 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn bất đối xứng của C-O-C được thể hiện trong hình 1.

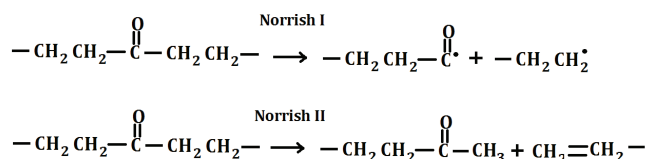


Hình 1: phổ FTIR của mẫu 4,5ET1 trước và sau khi bị lão hóa trong máy Solarbox 1.500 trong 72 giờ

Sau khi lão hóa, ngoài những pic căn bản của EVA và LDPE nêu trên, phổ FTIR của màng còn có sự xuất hiện một pic ở $1,717 \text{ cm}^{-1}$, đây là pic đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm C=O trong xeton. Điều này chứng tỏ sau khi lão hóa, màng đã xuất hiện thành phần mới là xeton hoặc andehyt, một sản phẩm của quá trình phân hủy quang hóa [16].

Đối với 2 mẫu ET chỉ chứa TiO_2 và EB chỉ chứa BP, màng chứa BP cho kết quả tăng chỉ số CO cao hơn màng chứa TiO_2 được thể hiện trong bảng 3, chứng tỏ hiệu quả oxy hóa của BP tốt hơn TiO_2 . Điều này được giải thích là do TiO_2 đóng vai trò chủ yếu tạo ra những gốc tự do đầu tiên cho polyme (R^*), khởi đầu cho quá trình phân hủy polyme. Các gốc tự do này sẽ lấy H trên mạch cacbon chính để tạo thành gốc tự do trên mạch chính, kết hợp với O_2 hình thành hydroperoxit, tiếp tục

loại H₂O hình thành các xeton. Trong khi đó, các phân tử BP hoạt động như một chất hấp thụ năng lượng ánh sáng ở trạng thái bền và tạo thành trạng thái kích thích. Năng lượng được lưu trữ trong trạng thái kích thích có thể chuyển sang các phân tử khác và tạo nên phản ứng quang hóa xa hơn [13]. BP và dẫn xuất của nó tương tác với ánh sáng thông qua cơ chế Norrish II (hình 2). Cơ chế Norrish II chủ yếu thực hiện được trên các keton có sẵn để tạo ra các nhóm chức chứa CO khác.



Hình 2: cơ chế cắt mạch xeton theo Norrish I và II

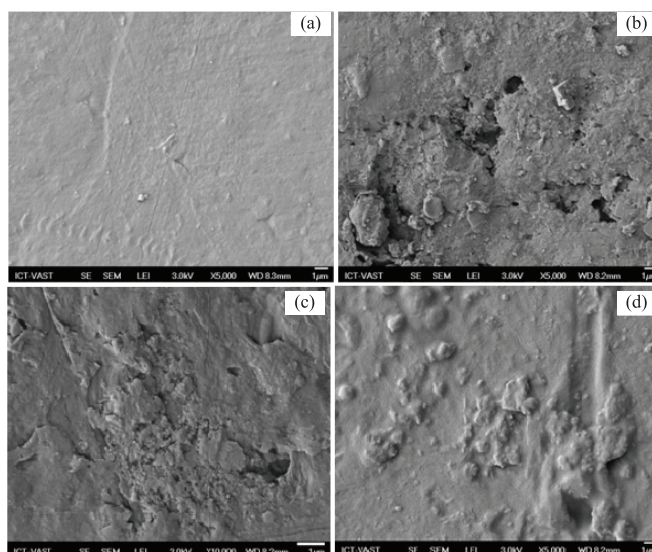
Do đó có thể dự đoán rằng, sự kết hợp giữa TiO₂ và BP sẽ làm tăng khả năng oxy quang hóa của vật liệu. Kết quả thực nghiệm đã chứng minh được điều này, khi kết hợp TiO₂ và BP ở các tỷ lệ khác nhau thì độ chênh lệch chỉ số CO đều cao hơn màng không kết hợp. Trong đó, tỷ lệ của TiO₂ và BP là 1/3 trong màng 4,5ET1 cho kết quả tăng chỉ số CO cao nhất. CO của mẫu 4,5ET1 tăng 33,07% so với màng ET và tăng 22,46% so với màng EB (bảng 3).

Bảng 3: độ chênh lệch chỉ số CO của các mẫu với tỷ lệ hàm lượng TiO₂ và BP khác nhau

Mẫu	ΔCO
ET	0,254
4,5ET1	0,338
4,5ET2	0,316
4,5ET3	0,312
EB	0,276

Tính chất của màng LDPE chứa hỗn hợp phụ gia EVA, TiO₂ và BP

Cấu trúc màng LDPE và composite sau lão hóa: hình 3 (a) thể hiện bề mặt (SEM) của màng 4,5ET1 trước lão hóa, nhận thấy bề mặt của màng khá mịn và không thấy xuất hiện khuyết tật ở cả hai kích thước 1 và 10 μm. Nhưng sau khi màng 4,5ET1 bị lão hóa thì bề mặt trở nên gồ ghề, rất nhiều lỗ hổng, lồi lõm, có sự tích tụ của hạt TiO₂ và BP có kích thước lớn hơn 1 μm diễn ra trên bề mặt màng được thể hiện trong hình 3 (b). Điều này chứng tỏ, cấu trúc của màng đã bị phá hủy, các mạch có sự phân hủy để tạo nên bề mặt gồ ghề.

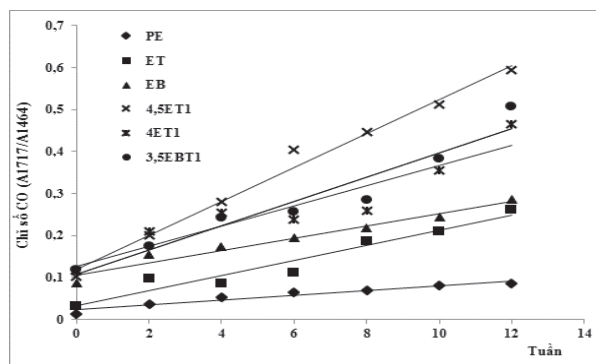


Hình 3: ảnh SEM của các màng composite 4,5ET1 trước phân hủy (a), 4,5ET1 sau phân hủy (b), 4ET1 sau phân hủy (c) và 3,5ET1 sau phân hủy ở kích thước 1 μm (d)

Đối với các hỗn hợp chứa hàm lượng phụ gia khác nhau (tỷ lệ khối lượng của EVA so với hỗn hợp TiO₂ và BP lần lượt là 4,5/0,5; 4/1 và 3,5/1,5) tương ứng với mẫu 4,5; 4 và 3,5ET1 (hình 3 a, b, c). Sau khi bị lão hóa, các màng có hàm lượng phụ gia càng cao thì bề mặt màng càng ít khuyết tật, bề mặt nhẵn hơn và ít lỗ hổng. Điều này chứng tỏ, khi tăng hàm lượng phụ gia quang hóa sẽ làm giảm hiệu suất khơi mào và ảnh hưởng đến khả năng phân hủy, dẫn đến bề mặt của màng trở nên nhẵn hơn. Hơn nữa, sự xuất hiện của các hạt với kích thước lớn 3-5 μm, có thể là do sự tích tụ của các phụ gia còn lại trong màng. Việc phân bố đều phụ gia trong màng rất quan trọng, các phân tử sẽ phát huy hết khả năng khơi mào khi tăng diện tích tiếp xúc với ánh sáng. Việc tụ lại của các phân tử sẽ làm giảm số lượng phân tử khơi mào hiệu quả. Như vậy, kết quả SEM cho thấy mẫu 4,5ET1 phân hủy tốt nhất.

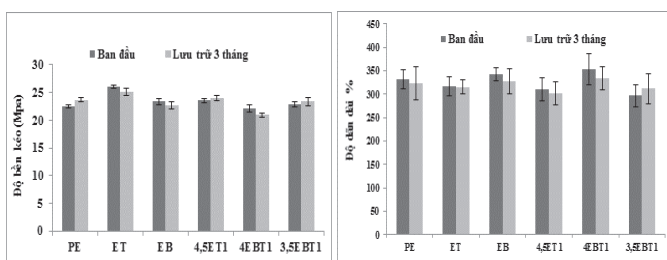
Để khẳng định về bản chất sự phân hủy của các mẫu màng, phổ FTIR được sử dụng để xác định chỉ số CO, khảo sát sự xuất hiện của các nhóm chức xeton và este (hình 4). Kết quả phổ FTIR cho thấy, màng LDPE hầu như không có sự thay đổi đáng kể về chỉ số CO, trong khi đó các màng composite còn lại đều có sự thay đổi rõ ràng về chỉ số CO. Các mẫu màng chỉ chứa 1 loại phụ gia quang hóa TiO₂ hoặc BP đều có tốc độ thay đổi chỉ số CO như nhau. Kết quả tương tự được ghi nhận cho 2 màng có chứa chất quang hóa TiO₂ và BP ở 2 hàm lượng hỗn hợp phụ gia là 4,0 phr (4ET1) và 3,5 phr (3,5ET1). Mẫu màng LDPE chỉ chứa 0,5 phr chất quang hóa cho kết quả tốt nhất về sự chênh lệch chỉ số CO và tốc độ tăng đáng kể chỉ số CO so với

các mẫu còn lại. Sự phân bố phụ gia quang hóa ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu quả xúc tác quang hóa. Khi tăng hàm lượng của TiO_2 và BP, đồng thời giảm hàm lượng của EVA, làm giảm khả năng phân tán đồng đều các loại phụ gia trong màng LDPE. TiO_2 và BP sẽ bị kết tụ trong EVA và sự di chuyển ra khỏi EVA để hỗ trợ phản ứng khơi mào trong màng LDPE bị hạn chế. Kết quả trên cho thấy, với tỷ lệ của TiO_2 và BP ít nhất trong EVA cho khả năng phân hủy của màng LDPE hiệu quả nhất.

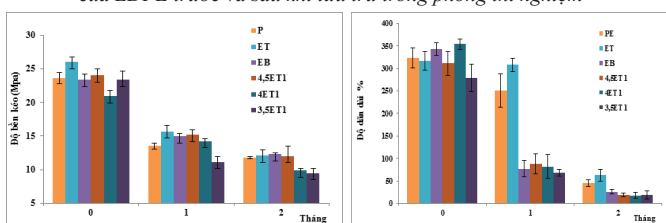


Hình 4: sự thay đổi chỉ số CO của màng LDPE và màng composite sau 3 tháng lão hóa

Tính chất cơ lý: các màng sau khi thổi được lưu trữ ở phòng thí nghiệm ở nhiệt độ 30°C và độ ẩm tương đối 30%. Sau 3 tháng, tính chất cơ lý được khảo sát để quan sát sự thay đổi tính chất độ bền kéo và độ giãn dài. Kết quả đo cơ lý trước và sau 3 tháng được thể hiện trong hình 5. Nhìn chung, các màng trong quá trình lưu trữ vẫn giữ nguyên tính chất, sự chênh lệch các giá trị độ giãn dài và độ bền kéo đều không đáng kể, như vậy các màng vẫn giữ nguyên tính chất cơ lý sau 3 tháng lưu trữ.



Hình 5: độ bền kéo và độ giãn dài của các màng LDPE trắng và composite của LDPE trước và sau khi lưu trữ trong phòng thí nghiệm



Hình 6: độ bền kéo và độ giãn dài của các màng LDPE trắng và composite của LDPE trước và sau khi lão hóa 2 tháng ngoài trời

Đối với các mẫu phơi tự nhiên ngoài trời, độ bền kéo và độ giãn dài của các mẫu LDPE và composite đều có xu hướng giảm mạnh sau tháng thứ 1 và giảm chậm sau tháng thứ 2 (hình 6). Tuy nhiên, mẫu P (LDPE trắng) và ET (chứa LDPE, EVA và TiO_2) vẫn duy trì được độ giãn dài khá cao so với các composite còn lại sau 1 tháng phơi ngoài trời và đạt giá trị tương đương sau tháng thứ 2. Số liệu không được ghi nhận sau tháng thứ 3 bởi vì các mẫu bị phân rã thành nhiều mảnh nhỏ. Như vậy, các mẫu đều bị giảm cấp mạnh sau 2 tháng phơi ngoài trời.

Trong phân tích DSC, các mẫu màng được quét nhiệt 2 lần từ 25°C đến 140°C . Kết quả cho thấy, hầu hết các mẫu bị lão hóa có nhiệt độ nóng chảy cao hơn so với các mẫu không bị lão hóa (bảng 4). Điều này chứng tỏ có sự thay đổi về cấu trúc kết tinh của mẫu trước và sau khi lão hóa.

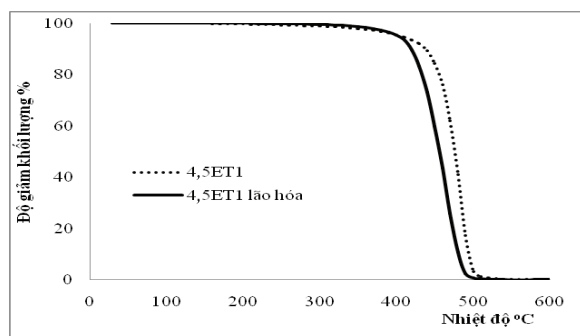
Bảng 4: các giá trị nhiệt độ nóng chảy và độ kết tinh của màng LDPE và màng composite

Mẫu	Thời gian lão hóa (ngày)	Quét nhiệt lần 1			Quét nhiệt lần 2		
		$T_m (^\circ\text{C})$	$T_{peak} (^\circ\text{C})$	$\chi_c (\%)$	$T_m (^\circ\text{C})$	$T_{peak} (^\circ\text{C})$	$\chi_c (\%)$
P	0	104	111	23,56	104	110	24,90
	90	106	111	27,26	105	112	25,04
ET	0	106	109	30,72	104	111	32,87
	90	105	112	43,30	105	112	39,50
EB	0	106	111	30,16	105	112	34,52
	90	106	112	42,56	106	112	39,12
4,5ET1	0	106	109	36,62	104	111	37,85
	90	106	113	49,54	105	112	43,52
4ET1	0	106	109	31,51	104	111	33,38
	90	105	111	46,56	104	111	40,23
3,5ET1	0	106	109	33,96	104	110	35,51
	90	105	112	46,46	104	111	41,18

Đối với các mẫu trước lão hóa, độ kết tinh của lần quét nhiệt đầu tiên luôn thấp hơn lần quét thứ 2, mẫu có thời gian để xảy ra sự tái sắp xếp lại các mạch trong quá trình hạ nhiệt lần thứ 1 làm tăng độ kết tinh trong lần quét thứ 2. Nhưng các mẫu sau khi lão hóa thì có biểu hiện ngược lại, độ kết tinh ở lần quét nhiệt thứ 2 luôn cao hơn ở lần quét nhiệt đầu tiên. Độ kết tinh của mẫu bị lão hóa luôn lớn hơn các mẫu không bị lão hóa. Sở dĩ như vậy là vì ở các mẫu sau khi bị lão hóa, ngoài pha kết tinh của LDPE ban đầu, còn có thêm thành phần kết tinh lại của pha vô định hình. Có thể giải thích là do pha vô định hình xảy ra sự tái sắp xếp lại của các mạch ngắn bị phân hủy để tạo thành cấu trúc kết tinh làm tăng độ kết tinh so với các mẫu chưa lão hóa và đã có báo cáo chứng minh rằng kích thước tinh thể tăng sau quá trình tái sắp xếp [17]. Điều này cho ta hiểu rõ hơn về cơ chế oxy hóa của TiO_2 và BP, quá trình cắt

mạch chủ yếu xảy ra trên pha định hình, phần kết tinh của các mạch ngắn sẽ trở thành pha vô định hình trở lại khi bị quét nhiệt lần 1 làm giảm độ kết tinh ở lần quét nhiệt thứ 2.

Kết quả TGA của mẫu 4,5ET1 trước lão hóa xuất hiện một bước phân hủy bắt đầu ở nhiệt độ 423,0°C, cao hơn 27,86°C so với mẫu sau lão hóa, tương ứng với nhiệt độ phân hủy mạnh nhất ở 483,26°C, cao hơn 18,61°C so với mẫu sau lão hóa với khối lượng giảm 98,85% (hình 7). Vì TiO_2 bền nhiệt và TiO_2 tương tác tốt với EVA nên làm tăng khả năng chịu nhiệt của màng LDPE.



Hình 7: các đường TGA của mẫu 4,5ET1 trước và sau khi bị lão hóa

Mẫu sau lão hóa chỉ có một bước phân hủy nhiệt duy nhất với nhiệt độ bắt đầu ở 423°C và kết thúc ở 500°C, nhiệt độ để mẫu phân hủy mạnh nhất ở 464,65°C và độ giảm khối lượng trong giai đoạn này là 100% (hình 7). Có thể hiểu rằng, hàm lượng TiO_2 được sử dụng trong quá trình khơi mào phản ứng quang hóa để cắt các mạch cacbon thành những mảnh nhỏ làm giảm nhiệt độ phân hủy của màng LDPE. Kết quả cho thấy, nhiệt độ bắt đầu phân hủy và nhiệt độ phân hủy mạnh nhất của màng sau lão hóa luôn nhỏ hơn mẫu không bị lão hóa, điều này phù hợp với giả thuyết hỗn hợp phụ gia quang hóa làm tăng khả năng phân hủy của màng. Khi màng bị lão hóa sẽ giảm khả năng bền nhiệt do cấu trúc mạch đã bị cắt ngắn, dễ phân hủy hơn ở nhiệt độ cao. Hơn nữa, trong màng polyme xuất hiện các nhóm chức chứa oxy càng xúc tác mạnh mẽ quá trình phân hủy ở nhiệt độ cao [5, 13, 16].

Bảng 5: kết quả tính chất nhiệt của mẫu 4,5ET1 trước và sau khi bị lão hóa

Mẫu	t lão hóa (tháng)	T _{on} (°C)	T _{peak} (°C)	Khối lượng giảm (%)
4,5ET1	0	450,87	483,26	98,85
	3	423,01	464,65	100

Kết luận

Qua các kết quả phân tích hình thái cấu trúc màng LDPE, tính chất cơ lý và nhiệt cho thấy, việc sử dụng

các chất trợ quang hóa hay oxy hóa đã thúc đẩy quá trình phân hủy PE sau 3 tháng phơi thử nghiệm tự nhiên. Màng LDPE chứa 4,5 phr EVA và 0,5 phr phụ gia quang hóa (tỷ lệ TiO_2 và BP tối ưu là 1/3) cho kết quả chỉ số CO cao nhất, xúc tiến quá trình phân hủy màng LDPE hiệu quả nhất. Kết quả nghiên cứu đã mở ra một hướng đi mới cho việc chế tạo bao bì polyme có khả năng phân hủy và làm cơ sở cho một số nghiên cứu tiếp theo ở Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

- [1] Gupta A.P, Sharma M (2010), "Characterization of biodegradable packaging films derived from potato starch and LDPE grafted with maleic anhydride-LDPE composition. Part-II", *Journal of Polymers and the Environment*, **18**(4), pp.492-499.
- [2] Tokiwa Y, et al (2009), "Biodegradability of plastics", *International Journal of Molecular Sciences*, **10**(9), pp.3722-3742.
- [3] Ohashi E, et al (2009), "Biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposite", *Macromolecular Symposia*, **279**(1), pp.138-144.
- [4] Roy P.K, et al (2006), "Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, **91**(9), pp.1980-1988.
- [5] Roy P.K, et al (2005), "Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films", *Polymer Degradation and Stability*, **90**(3), pp.577-585.
- [6] Pablos J.L, et al (2010), "Photodegradation of polyethylenes: comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives", *Polymer Degradation and Stability*, **95**(10), pp.2057-2064.
- [7] Fontanella S et al (2010), "Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives", *Polymer Degradation and Stability*, **95**(6), pp.1011-1021.
- [8] Manangan T et al (2010), "Nano sized titanium dioxides as photo-catalysts in degradation of polyethylene and polypropylene packagings", *Science Journal*, **1**, pp.14-20.
- [9] Kumanayaka T.O, Parthasarathy R, Jollands M (2010), "Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **95**(4), pp.672-676.
- [10] Zan L, Fa W, Wang S (2006), "Novel photodegradable low-density polyethylene - TiO_2 nanocomposite film", *Environmental Science & Technology*, **40**(5), pp.1681-1685.
- [11] Colón G, et al (2006), "Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO_2 photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**(1-2), pp.45-59.
- [12] Miyazaki K, Shibata K, Nakatani H (2011), "Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO_2 , Part III: effect of existence of calcium phosphate on biodegradation behavior", *Polymer Degradation and Stability*, **96**(5), pp.1039-1046.
- [13] Liu Z, et al (2011), "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), pp.43-50.
- [14] Allen N.S, et al (2004), "Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles", *Polymer Degradation and Stability*, **85**(3), pp.927-946.
- [15] Allen N.S, et al (2006), "Factors affecting the interfacial adsorption of stabilisers on to titanium dioxide particles (flow microcalorimetry, modelling, oxidation and FTIR studies): nano versus pigmentary grades", *Dyes and Pigments*, **70**(3), pp.192-203.
- [16] Tokiwa Y, Calabia B (2007), "Biodegradability and biodegradation of polyesters", *Journal of Polymers and the Environment*, **15**(4), pp.259-267.
- [17] Tavanai H, et al (2005), "A study of the nucleation effect of pigment dyes on the microstructure of mass dyed bulked continuous filament polypropylene", *Iran Polymer Journal*, **14**, pp.267-276.