

POLYLACTIC VÀ BLEND CỦA POLYLACTIC VỚI POLYETYLEN TỈ TRỌNG THẤP

Đến Tòa soạn 17-9-2009

NGUYỄN THỊ THUY, NGUYỄN HUY TÙNG, BÙI CHƯỜNG

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

Blend of poly(l-lactide) (PLLA) and low density polyethylene (LDPE) were prepared by melt mixing in order to improve the brittleness and enhance the impact strength of PLLA. A reactive compatibilizer with glycidyl methacrylate or with maleic anhydride, PE-GMA or PE-MA, was required as a compatibilizer due to the immiscibility between PLLA and LDPE. They distribute to reduce the domain size of dispersed phase in blends. The presence of PE-GMA made increase considerably properties of blend: the tensile and impact strength increased in turn 22% and 35%; especially, the elongation increased 60%. Contrary to PE-GMA, the properties of blend with PE-MA were almost unchanged. The effect of reactive compatibilizer on morphology of blends was also investigated by using SEM.

Keywords: Poly(l-lactide), Low density polyethylene, Polymer blend, Compatibilization.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Polyeste no thuộc nhóm polyme phân hủy sinh học nên đã và đang được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây do chúng thân thiện môi trường và cũng tương hợp sinh học [1]. Trong số chúng, polylactic axit được biết đến như là một nhựa nhiệt dẻo tương hợp sinh học và có khả năng thủy phân [2]. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thường polylactic axit giòn và rất dễ bị thủy phân. Chính đặc điểm này đã phân nào thu hẹp bớt lĩnh vực ứng dụng của polylactic axit.

Blend polyme là phương pháp thường được sử dụng để khắc phục những nhược điểm này. Tuy số lượng ngày càng tăng các blend tương hợp đã và đang được thông tin trên các tài liệu nhưng phần lớn các cặp polyme không tương hợp với nhau do entropy trộn hợp trong các polyme blend là vô cùng nhỏ [1, 3]. Nếu không có xử lý đặc biệt gì thì các blend này sẽ không được thương mại hóa do tính chất giòn này

của chúng. Mặc dù không tương hợp ở mức độ phân tử nhưng các polyme blend không tương hợp có thể tương hợp với nhau bằng cách thêm vào đó chất trợ tương hợp trộn hợp. Chất này có tác dụng cải thiện sự phân tán và bám dính giữa các pha và ổn định hình thái [4].

LDPE có tính chất cơ học tuyệt vời và được sử dụng chính trong bao gói nên được lựa chọn làm đối tác của PLLA. Blend của PLLA và LDPE có thể là ứng cử tuyệt vời cho vật liệu bao gói tự phân hủy.

Trong nghiên cứu này tác giả đã chế tạo polyme blend của PLLA và LDPE bằng cách trộn hợp nóng chảy và nghiên cứu ảnh hưởng của chất trợ tương hợp đến tính chất và hình thái của chúng.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Nhựa PLLA sử dụng trong nghiên cứu này

của hãng Mitsui Chemicals Nhật Bản. LDPE của hãng Dow Chemicals. Hai copolyme được lựa chọn làm chất trợ tương hợp là PE-MA 2% của hãng Aldrich và PE-GMA của Trung tâm Polyme Đại học Bách khoa Hà Nội. Đặc trưng của các nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu này được tổng kết trong bảng 1.

Bảng 1: Các đặc trưng của nguyên liệu

Nguyên liệu	Nguồn	Đặc trưng
PLLA	Mitsui	$T_g = 60^\circ\text{C}$, $T_m = 170^\circ\text{C}$, MI = 8 g/10 phút
LDPE	Dow	$T_m = 100^\circ\text{C}$, MI = 4 g/10 phút
LDPE-MA	Aldrich	2% MA
LDPE-GMA	Trung tâm Polyme ĐHBK	

2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu cấu trúc hình thái của vật liệu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOLJMS 6360 LV của Nhật Bản. Chỉ số chảy của nhựa được xác định trên máy Tinius Olsen của Mỹ với điều kiện đo: tải trọng 2,16 kg và nhiệt độ 190°C . Độ bền kéo được đo theo tiêu chuẩn ISO 527—1993 trên máy INSTRON 5582—100 KN (Mỹ), với tốc độ đầu đo 5mm/phút, tại 25°C , độ ẩm 70%. Độ bền va đập Izod được đo theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên máy Tinius Olsen (Mỹ), ở 25°C , độ ẩm 70%.

3. Chế tạo blend

Blend của PLLA và LDPE có và không có mặt chất trợ tương hợp được chế tạo trên máy trộn kín Brabender với tốc độ trục quay 50 vòng/phút trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ xác định.

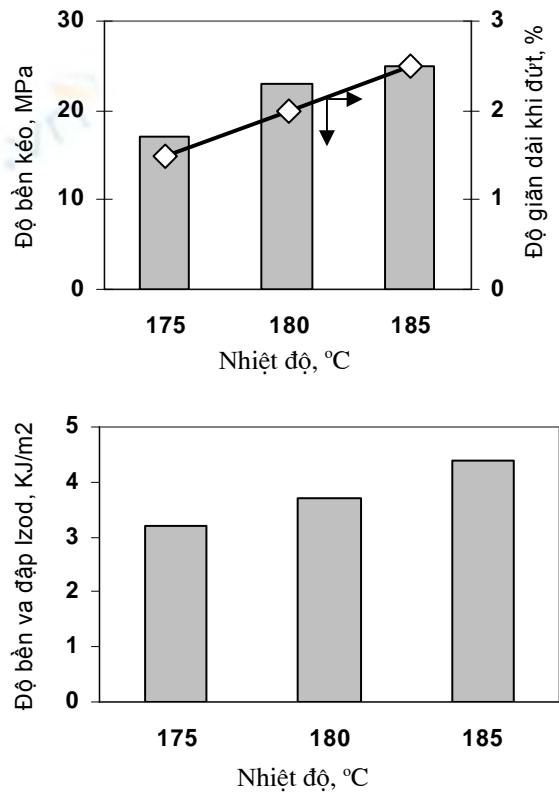
4. Chế tạo mẫu

Mẫu được chế tạo theo phương pháp ép nóng trong khuôn: vật liệu (PLLA hoặc blend) được điền đầy vào khuôn sau đó được ép trên máy ép thủy lực Gotech (Đài Loan) với áp lực 50 KG/cm^2 ở nhiệt độ xác định trong thời gian 15 phút.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất của blend

Tính chất cơ học của các blend với tỉ lệ PLLA/LDPE: 80/20 được trộn ở các nhiệt độ khác nhau trình bày trên hình 1.



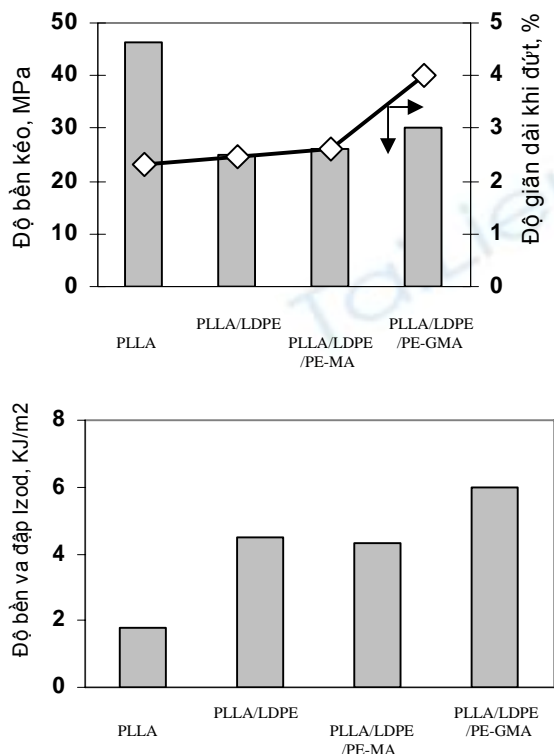
Hình 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ trộn đến tính chất của blend

Do nhiệt độ chảy mềm của PLLA là $T_m = 170^\circ\text{C}$ nên tại nhiệt độ trộn 175°C độ chảy của PLLA thấp nên ngay cả sự trộn hợp cơ học giữa PLLA và LDPE cũng không được tốt và điều này đưa đến kết quả là độ bền cơ học của blend tương đối thấp. Cùng với sự tăng nhiệt độ trộn thì độ chảy của PLLA cũng tăng theo và cặp đôi polyme sẽ được trộn hợp đều hơn, blend có tính chất cơ học cao hơn. Tuy nhiên, nếu trộn ở nhiệt độ quá cao thì PLLA dễ bị phân hủy và đương nhiên sẽ ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu. Vì vậy 185°C được chọn làm nhiệt độ

trộn cho chế tạo blend.

2. Ảnh hưởng của chất trợ tương hợp đến tính chất của blend

Tiến hành chế tạo blend (PLLA/LDPE = 80/20) không có và có mặt 5 phần khối lượng (PKL) chất trợ tương hợp PE-MA hoặc PE-GMA tại nhiệt độ trộn 185°C. Tính chất cơ học của vật liệu trình bày ở hình 2.



Hình 2: Ảnh hưởng của chất trợ tương hợp đến tính chất của blend

Do cực tính của PLLA và LDPE hoàn toàn khác nhau nên cặp đôi polyme này không tương hợp với nhau và kết quả là làm thay đổi đáng kể tính chất của PLLA. Sự thay đổi này bao gồm cả chiều hướng tích cực và tiêu cực. Cụ thể, làm tăng độ bền va đập lên 150% nhưng lại làm giảm độ bền kéo đi 46%.

Để khắc phục điều này đã tiến hành bổ sung thêm các copolyme đóng vai trò chất trợ tương hợp PE-MA hoặc PE-GMA. Tuy nhiên, từ hình 2 nhận thấy, sự có mặt của PE-MA hầu như không làm thay đổi tính chất của blend.

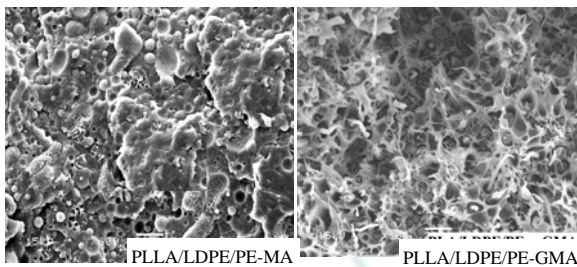
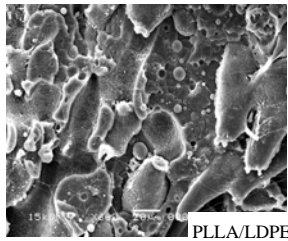
Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt tuy có tăng lên chút ít nhưng độ bền va đập Izod lại giảm đi một chút. Ngược lại, copolyme PE-GMA với sự có mặt của nhóm epoxy trong phân tử đã thực sự phát huy tác dụng của chất trợ tương hợp. Chính nhóm epoxy này đã phản ứng với nhóm -OH và -COOH của PLLA để tạo ra sản phẩm tương hợp tốt với LDPE [4]. Điều này được thể hiện rất rõ bởi sự tăng độ bền của blend. Cụ thể, độ bền kéo tăng khoảng 22%, độ bền va đập Izod tăng khoảng 35% và đặc biệt là độ giãn dài khi đứt tăng khoảng 60% so với blend không có mặt chất trợ tương hợp hoặc có mặt chất trợ tương hợp PE-MA.

Cũng từ hình 2 nhận thấy blend của PLLA và LDPE với sự có mặt của chất trợ tương hợp PE-GMA đã cải thiện đáng kể tính giòn của PLLA. Điều này được thể hiện rất rõ bởi sự tăng độ bền va đập Izod 230% và độ giãn dài khi đứt 74% so với bản thân PLLA. Điều này có thể được diễn giải như sau: với sự có mặt của PE-GMA thì sự trộn hợp giữa PLLA và LDPE không chỉ là “trộn hợp cơ học” thông thường mà là “trộn hợp hóa học” do đã xuất hiện các liên kết hóa học. Chính vì vậy blend nhận được gần như là đồng nhất có nghĩa là LDPE đã phát huy được ưu điểm mềm dẻo của mình trong mạch đại phân tử của PLLA và như vậy tính giòn được cải thiện.

Ảnh hưởng của chất trợ tương hợp tới tính chất của blend không chỉ được thể hiện thông qua độ bền cơ học mà còn được thể hiện rất rõ thông qua cấu trúc hình thái của vật liệu. Hình 3 là ảnh SEM chụp bề mặt phá hủy giòn của blend.

Từ hình 3 nhận thấy, ở cùng độ phóng đại 600 lần, blend PLLA/LDPE là hệ hai pha với pha nền là PLLA và pha phân tán là các “hạt” LDPE có kích thước không đồng đều và đây chính là dạng của blend không tương hợp. Còn với blend PLLA/LDPE/PE-MA thì sự phân tách pha không còn rõ ràng như với blend PLLA/LDPE, các “hạt” phân tán LDPE có kích thước nhỏ và đồng đều hơn. Tuy nhiên hai polyme này trộn hợp rất ngẫu nhiên và sự trộn lẫn này hoàn toàn chỉ mang tính cơ học. Nhưng với blend PLLA/LDPE/PE-GMA thì hoàn toàn khác: trên ảnh chụp SEM chỉ còn thấy rất ít các

“hạt” phân tán với kích thước rất nhỏ, bề mặt vật liệu gần như đồng nhất và đây là dạng blend tương hợp.

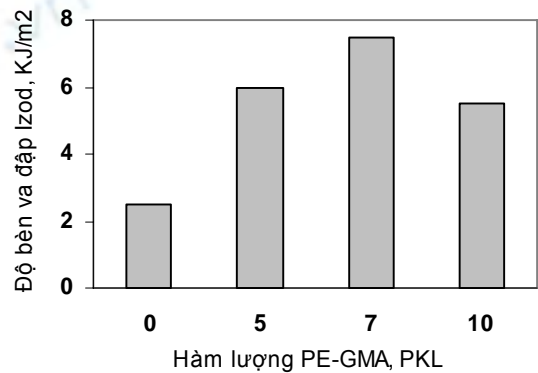
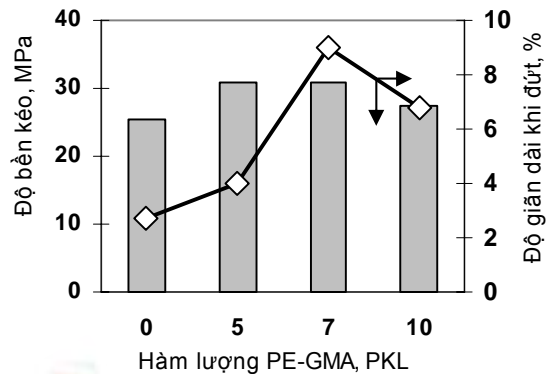


Hình 3: Ảnh chụp bề mặt phá hủy giòn của blend

3. Ảnh hưởng của hàm lượng PE-GMA đến tính chất của blend

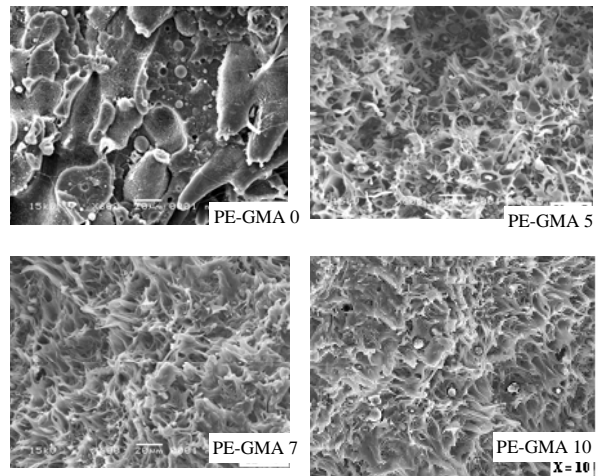
Tiến hành trộn blend tại nhiệt độ 185°C với tỉ lệ PLLA/LDPE = 80/20 và hàm lượng chất trợ tương hợp PE-GMA thay đổi từ 5 đến 10 PKL. Tính chất cơ học của blend sau thời gian để ổn định được trình bày ở hình 4.

Từ hình 4 nhận thấy, cùng với sự tăng hàm lượng PE-GMA thì độ bền của blend tăng và đạt giá trị lớn nhất tại 7 PKL chất trợ tương hợp. Khi đó độ bền va đập Izod đạt 7,5 KJ/m² tăng gấp 3 lần, độ giãn dài khi đứt đạt 8,9% tăng gấp 3,9 lần so với blend không có mặt chất trợ tương hợp. Tuy nhiên khi hàm lượng PE-GMA lớn hơn 7 PKL thì cơ tính của blend lại giảm xuống. Điều này có thể được giải thích là do khi hàm lượng chất trợ tương hợp quá lớn sẽ dẫn đến sự gia tăng mạnh số lượng nhóm epoxy và do đó không những làm mất sự cân đối giữa nhóm epoxy và hai nhóm —OH và —COOH mà có thể còn làm tăng sự khác nhau về cực tính của các thành phần trong hệ, kết quả là tính tương hợp giảm, độ bền của vật liệu cũng giảm theo.



Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng PE-GMA đến tính chất blend

Để khẳng định rõ thêm các kết quả trên đã tiến hành nghiên cứu cấu trúc hình thái bề mặt phá hủy giòn của blend thông qua ảnh chụp SEM trình bày ở hình 5.



Hình 5: Ảnh chụp bề mặt phá hủy dòn của blend

Từ hình 5 nhận thấy, khi hàm lượng PE-GMA thấp (5 PKL) thì trên ảnh chụp bề mặt vật liệu không còn nhìn thấy rõ sự phân tách pha như ở vật liệu không có trợ tương hợp nhưng vẫn thấy các hạt phân tán với kích thước nhỏ và tương đối đồng đều. Tuy nhiên, với hàm lượng PE-GMA 7 PKL thì với cùng độ phóng đại 600 lần không hề nhìn thấy sự xuất hiện của các hạt phân tán, bề mặt vật liệu gần như hoàn toàn đồng nhất và do đó toàn bộ pha của vật liệu đều định hướng theo hướng tác dụng lực nên blend có độ bền cao. Với hàm lượng PE-GMA cao (10 PKL), trên ảnh SEM chụp bề mặt vật liệu lại thấy xuất hiện các hạt phân tán. Mặc dù mật độ các hạt tuy có ít hơn so với trường hợp 5 PKL PE-GMA nhưng kích thước hạt lại lớn hơn nhiều. Đây chính là biểu hiện của sự kết tụ LDPE và độ bền blend lại có xu hướng giảm xuống.

IV - KẾT LUẬN

- Đã tiến hành chế tạo blend của PLLA và LDPE theo phương pháp trộn hợp nóng chảy trên máy trộn kín Brabender.

- Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ trộn tới độ bền của blend và tìm được

nhiệt độ trộn thích hợp 185°C.

- Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hai loại copolyme tới độ bền, cấu trúc hình thái của blend và nhận thấy PE-GMA phát huy được vai trò của chất trợ tương hợp.

- Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng PE-GMA tới tính chất, cấu trúc hình thái của blend và nhận được hàm lượng PE-GMA tối ưu là 7 PKL. Khi đó blend đạt: độ bền kéo 31,8 MPa, độ giãn dài khi đứt đạt 8,9% và độ bền va đập Izod đạt 7,5 KJ/m².

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Young Fil Kim, Chang Nam Choi, Young Dae Kim, Ki Young Lee, and Moo Sung Lee. *Fibers and Polymers*, Vol. 5(4), 270 - 274 (2004).
2. D. S. Rosa, C. G. F. Guedes, M. A. G Bardi. *Polymer Testing*, Vol. 26, 209 - 215 (2007).
3. Yunbing Wang, Marc A. Hillmyer. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 2755 - 2766 (2001).
4. Kelly S. Anderson, Marc A. Hillmyer, *Polymer*, Vol. 45, 8809 - 8823 (2004).

Liên hệ: **Bùi Chương**

Trung tâm nghiên cứu vật liệu polyme
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
1 Đại Cồ Việt, Hà Nội