

## BIẾN ĐỔI CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT POLYETYLEN TỶ TRỌNG CAO/BỘT GỖ GIA CƯỜNG BỞI HẠT NANO TiO<sub>2</sub> SAU THỬ NGHIỆM GIA TỐC THỜI TIẾT

Nguyễn Vũ Giang\*, Thái Hoàng, Mai Đức Huỳnh, Trần Hữu Trung

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

Đến Tòa soạn 22-12-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

### Abstract

In this study, the composites based on high density polyethylene (HDPE) and wood flour (WF) in the presence of PEGMA compatibilizer and TiO<sub>2</sub> nanoparticles (in rutile crystal form) were investigated the accelerated weathering test. After 1.900 hours testing, tensile strength of HDPE/WF composite using PEGMA reduced significantly (remaining value of 55.98 %). Whereas, the mechanical properties of the HDPE/PEGMA/WF composites slightly decreased thanks to the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, the retention of tensile strength of composite using TiO<sub>2</sub> of 3 wt.% is 81.89 %. Calculating from Fourier transform infrared (FT-IR) spectra showed that the carbonyl index (CI) and wood index (WI) of composites without TiO<sub>2</sub> were higher than that of composites containing TiO<sub>2</sub>. Besides, the discoloration of HDPE/PEGMA/WF composite could lead to lightening on the surface, in fact, this occurs clearly in the case of composites containing TiO<sub>2</sub> in comparison with the sample without it. It may imply that TiO<sub>2</sub> nanoparticles played a role as the degrading inhibitors of composites under UV irradiation. In addition, observation from the SEM images, the surface of HDPE/PEGMA/WF/TiO<sub>2</sub> composites was destroyed less than that of composites without TiO<sub>2</sub>.

**Keywords.** Accelerated weathering test, discolour, photo-oxidation, wood plastic composites.

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu compozit nhựa nhiệt dẻo gỗ (WTPCs) đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học nhiều năm trở lại đây nhờ các ưu điểm so với vật liệu compozit có sử dụng các chất độn vô cơ truyền thống như: CaCO<sub>3</sub>, bột talc, CaSO<sub>4</sub>.... Bột gỗ tự nhiên và các sợi tự nhiên nói chung có chi phí rẻ, tỉ trọng thấp so với các chất độn vô cơ nói trên, quá trình gia công chế tạo vật liệu an toàn, ít gây độc hại (giảm nguy cơ phát sinh khí độc). Đặc biệt vật liệu WTPCs có thể chế tạo dễ dàng, sản phẩm thu được có thuộc tính thẩm mỹ đặc biệt giống gỗ. Do vậy, vật liệu này được sử dụng cho nhiều ứng dụng trong kiến trúc nội ngoại thất (trong ngành công nghiệp ô tô, ván sàn, vật liệu trang trí, bao bì...) [1-4]. Polyolefin, trong đó đặc biệt là polyetylen, là một trong những sản phẩm nhựa nhiệt dẻo được sử dụng rộng rãi trong việc kết hợp với các chất độn có nguồn gốc từ gỗ (bột, mảnh, sợi) [5, 6].

Các sản phẩm ứng dụng ngoài trời của WTPCs thường tiếp xúc nhiều với hơi ẩm, nấm mốc, tia tử ngoại và nhiệt độ cao. Bên cạnh đó, sợi gỗ và polyme nền đều có khả năng phân hủy quang dưới tác động của ánh sáng tử ngoại, kết quả là vật liệu WTPCs có khả năng bị mất màu và suy giảm đáng

kể tính chất cơ học [7, 8]. Một trong những điểm yếu của vật liệu WTPCs là độ bóng và giá trị thẩm mỹ giảm mạnh bởi sự thay đổi màu sắc. Đây là vấn đề cần được quan tâm nghiên cứu để có thể mở rộng lĩnh vực ứng dụng của loại vật liệu này.

Nano TiO<sub>2</sub> là vật liệu bán dẫn có khả năng hấp phụ tia tử ngoại đã được quan tâm nghiên cứu để tăng cường khả năng chịu thời tiết của vật liệu. Trong các nghiên cứu trước, chúng tôi đã chế tạo vật liệu compozit HDPE/bột gỗ có sử dụng hạt gia cường nano TiO<sub>2</sub> và chất tương hợp HDPEgMA. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của các điều kiện thời tiết đến tính chất cơ học, hình thái cấu trúc và độ bền màu của vật liệu HDPE/bột gỗ có và không có TiO<sub>2</sub> kích thước nanomet.

### 2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1. Hóa chất

- Polyetylen tỉ trọng cao (HDPE) được cung cấp bởi công ty hóa chất LG - Hàn Quốc, tỉ trọng 0,916 g/cm<sup>3</sup>, chỉ số chảy MFI 2 g/10 phút/190 °C/2,16 kg.
- Bột gỗ của cây giáng hương có kích thước hạt

khoảng 40-75  $\mu\text{m}$ , độ ẩm < 6 % được cung cấp bởi Công ty TNHH VNDD, Việt Nam.

- Etanol (95 %) do công ty hóa chất Đức Giang sản xuất.

- Vinyl trimetoxysilan (VTMS) tinh khiết do Trung Quốc sản xuất (98 %).

- Anhydrit maleic (AM): hóa chất Trung Quốc (98 %).

- Dicumyl peroxit (DCP): sản phẩm của công ty hóa chất Merck (Đức) (99 %).

- Bột  $\text{TiO}_2$  nano loại rutile, kích thước (40-100 nm) do Công ty Polyplus - Hàn Quốc cung cấp.

- PEGMA được chế tạo tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới với hàm lượng MA là 0,3 %kl và DCP 0,1 %kl (tính theo khối lượng HDPE).

## 2.2. Chế tạo mẫu

### 2.2.1. Biến tính $\text{TiO}_2$ bằng vinyltrimetoxysilan (VTMS)

Thêm vào 100 ml dung dịch etanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  một lượng 3-4 giọt axit axetic  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và 1 ml chất biến tính VTMS 1 % kết hợp khuấy trộn và duy trì ở nhiệt độ là 50  $^\circ\text{C}$ . Sau đó, thêm 10 g  $\text{TiO}_2$  (ORT) đã sấy vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy trong 2 giờ. Tiến hành việc lọc rửa, sấy thu được hạt  $\text{TiO}_2$  biến tính VTMS (MRT).

### 2.2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp

Vật liệu WTPCs có thành phần bao gồm: HDPE, HDPEgMA, bột gỗ và  $\text{TiO}_2$  được chế tạo theo phương pháp trộn nóng chảy trên thiết bị trộn kín Haake Rheomix 610 (CHLB Đức) tại điều kiện: thời gian trộn 7 phút, nhiệt độ 180  $^\circ\text{C}$ , tốc độ quay của trục vít là 50 vòng/phút. Tiếp theo, hỗn hợp nóng chảy được chuyển sang máy ép định hình tấm phẳng trên thiết bị ép nhiệt Toyoseky (Nhật Bản) ở nhiệt độ 180  $^\circ\text{C}$  trong 2 phút, áp suất ép 5 MPa và được lấy ra làm nguội xuống nhiệt độ phòng trong không khí. Mẫu sau khi chế tạo được bảo quản ở điều kiện nhiệt độ phòng ít nhất 24 giờ trước khi đo đạc, xác định các tính chất.

## 2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm được thực hiện trong thiết bị thử nghiệm khí hậu gia tốc UV-CON NC-327-2 (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Độ bền kéo đứt và modul đàn hồi được đo trên máy Zwick Z2.5 (Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D638 với tốc độ kéo 50 mm/phút ở nhiệt độ phòng. Mỗi loại mẫu được đo ba lần để lấy giá trị trung bình.

Hình thái bề mặt được xác định trên kính hiển vi điện tử phát xạ trường S-4.500 của hãng Hitachi, Nhật Bản, với độ phóng đại 600.000 lần, tại phòng thí nghiệm trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Bảng 1: Thành phần của vật liệu composit HDPE/bột gỗ

Kí hiệu mẫu	Thành phần của mẫu				
	Bột gỗ (%)	HDPE (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{TiO}_2$ bt (%)	HDPE ghép AM(%)
M0T0	50	50	-	-	-
M4T0	50	46	-	-	4
MA4T1	50	45	1	-	4
MA4T2	50	44	2	-	4
MA4T3	50	43	3	-	4
M4T1	50	45	-	1	4
M4T2	50	44	-	2	4
M4T3	50	43	-	3	4

bt: biến tính.

Ghi phổ IR được thực hiện trên máy hồng ngoại biến đổi Fourier NEXUS 670 (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới với các điều kiện sau: độ phân giải 16  $\text{cm}^{-1}$ , số lần quét 8, trong dải số sóng 4.000÷400  $\text{cm}^{-1}$ .

Chỉ số gỗ và chỉ số cacbonyl được tính toán theo phương pháp Stark và Matuana [9]:

$$\text{Chỉ số gỗ} = \frac{I_{1030}}{I_{2915}} \times 100$$

và

$$\text{Chỉ số cacbonyl} = \frac{I_{1715}}{I_{2915}} \times 100$$

Độ bền màu sắc được xác định theo tiêu chuẩn ISO 2470 sử dụng một đèn flash 200, với hệ thống CIELAB được đặc trưng bởi ba thông số,  $L^*$ ;  $a^*$  và  $b^*$ :  $L^*$  được định nghĩa là độ sáng,  $a^*$  và  $b^*$  là kết hợp màu sắc. Những giá trị này được sử dụng để tính toán màu sắc thay đổi  $\Delta E^*$  như hàm thay đổi theo thời gian chiếu xạ UV - theo phương trình (4)-(7).

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \quad (4)$$

$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \quad (5)$$

$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \quad (6)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

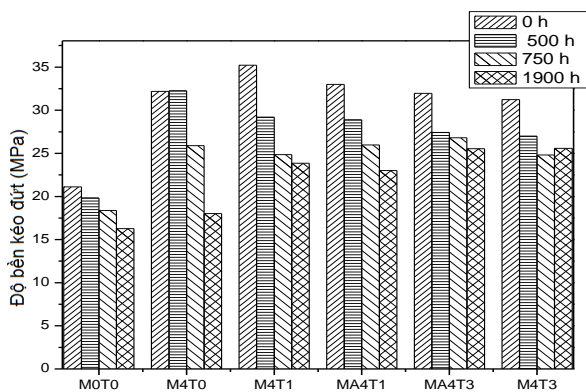
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đánh giá sự suy giảm tính chất cơ học của vật liệu sau 1.900 giờ thử nghiệm gia tốc thời tiết

#### 3.1.1. Độ bền kéo đứt

Hình 1 phản ánh sự phụ thuộc của độ bền kéo

đứt theo thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết trong 1.900 giờ. Từ kết quả trên cho thấy, sự suy giảm của tính chất cơ học của các mẫu đã được thể hiện tương đối rõ nét. Mẫu M4T0 có độ bền kéo đứt đạt giá trị ban đầu là 32,18 MPa lớn hơn so với mẫu M0T0 có độ bền kéo đứt đạt 21,11 MPa. Tuy nhiên tốc độ suy giảm độ bền kéo đứt của M4T0 lại nhanh hơn so với mẫu M0T0 ban đầu. Sau 1.900 giờ thử nghiệm, độ bền kéo đứt chỉ còn lại 59,98 %, trong khi mẫu M0T0 còn lại là 77,11 %. Sự chênh lệch về tốc độ suy giảm độ bền kéo giữa hai mẫu này là do sự có mặt chất tương hợp PEGMA. Chất tương hợp này thể hiện rõ ưu điểm là cải thiện sự tương hợp giữa bột gỗ và nhựa nền HDPE. Tuy nhiên, trong môi trường thử nghiệm, dưới tác động của tia UV lên trên bề mặt mẫu, PEGMA lại đóng vai trò khơi mào phản ứng phân hủy quang nhờ có nhóm phân cực mạnh như COO-, và nhóm C=C. Do vậy tính chất cơ học của độ bền kéo đứt giảm mạnh so với mẫu M0T0. Sự suy giảm này còn tiếp tục được quan sát trên các mẫu M4T1, MA4T1, M4T3 và MA4T3. Tuy nhiên, tốc độ suy giảm này chậm hơn so với mẫu M4T0 nhờ sự có mặt của chất ổn định UV TiO<sub>2</sub>. Điều này được thể hiện rõ, khi tăng hàm lượng TiO<sub>2</sub> từ 1 lên 3 %, tốc độ suy giảm đã được cải thiện đáng kể. Các mẫu M4T1 và MA4T1 có độ bền kéo đứt còn lại sau 1.900 giờ là 67,72 và 69,71 %, trong khi các mẫu M4T3 và MA4T3 còn lại lần lượt là 79,47 và 83,85 %. Một điều đáng lưu ý là các mẫu sử dụng TiO<sub>2</sub> biến tính VTMS có tốc độ suy giảm nhanh hơn so với mẫu không biến tính. Có thể có sự đóng góp của nhóm vinyl trong VTMS làm thúc đẩy sự phân hủy tăng lên.

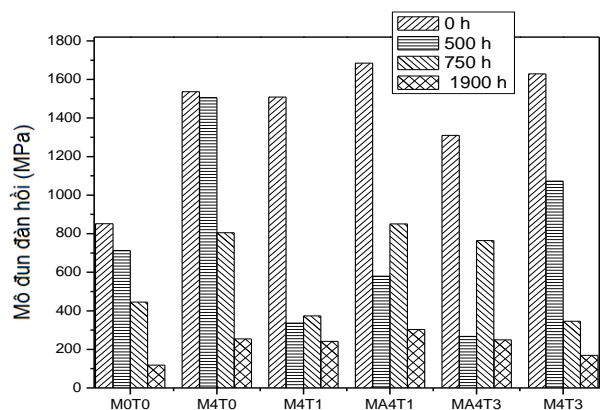


Hình 1: Ảnh hưởng của thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết đến độ bền kéo đứt của vật liệu composit HDPE/BG

### 3.1.2. Mô đun đàn hồi

Hình 2 thể hiện sự phụ thuộc mạnh của mô đun

đàn hồi theo thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết. Có thể thấy, mô đun đàn hồi đã giảm mạnh theo khi ngay sau 500 giờ thử nghiệm đầu tiên. Các mẫu M0T0 và M4T0 có tốc độ suy giảm trong khoảng thời gian này chậm hơn so với các mẫu sử dụng TiO<sub>2</sub>. Sau 250 h thử nghiệm tiếp theo, tốc độ suy giảm của các mẫu này bắt đầu nhanh hơn và sau 1.900 giờ thử nghiệm phần trăm mô đun đàn hồi còn lại của mẫu M0T0 và M4T0 lần lượt 13,84 và 16,52 %. Trong khi các mẫu sử dụng TiO<sub>2</sub> cao hơn là 16,03 %; 17,98 %; 19,00 % tương ứng cho các mẫu M4T1, MA4T1, M4T3 và MA4T3. Nhìn chung, sự suy giảm nhanh về mô đun đàn hồi có thể có tác động của nước hấp thụ vào bề bên trong, làm mềm cấu trúc gỗ. Đồng thời dưới tác động của UV, chất tương hợp bị tác động mạnh nhất, làm suy giảm tương tác pha giữa PEGMA với bột gỗ và PEGMA và HDPE.



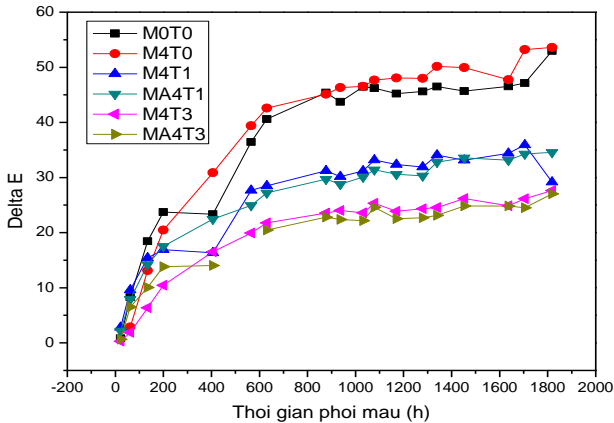
Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian thử nghiệm thời tiết đến mô đun đàn hồi của vật liệu HDPE/BG

### 3.2. Khảo sát sự thay đổi màu sắc của vật liệu theo thời gian thử nghiệm

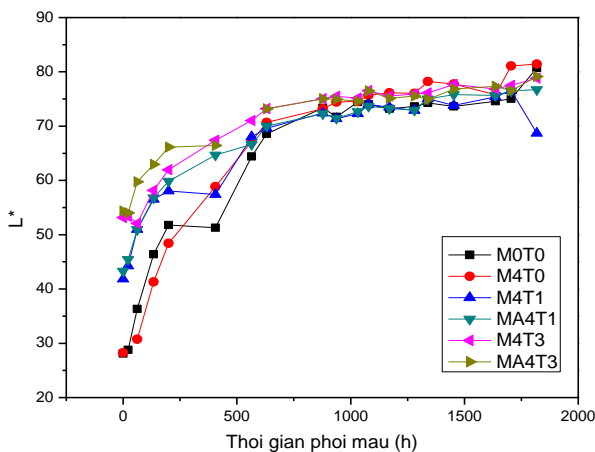
Kết quả trên hình 3 và 4 cho thấy, sự thay đổi các giá trị ΔL và ΔE của vật liệu cho thấy độ mất màu xảy ra mạnh trong khoảng thời gian ở 600 giờ đầu thử nghiệm gia tốc thời tiết. Trong khoảng tiếp theo từ 800 tới 1.900 giờ, tốc độ thay đổi màu của vật liệu chậm dần theo thời gian. Sự mất màu xảy ra mạnh nhất trên hai mẫu M0T0 và M4T0. Trong đó mẫu M4T0 có sử dụng chất tương hợp cho sự mất màu mạnh nhất trong khoảng thời gian từ 400 tới 1.900 giờ. Sự có mặt của chất tương hợp PEGMA được cho là tác nhân thay đổi trên. Ngoài ra quá trình xâm nhập của nước và oxy, có thể gây nên quá trình oxy hóa kết hợp với sự cắt mạch có thể bắt đầu hình thành vết nứt tế vi và cũng dẫn đến sự suy giảm tính chất cơ học.

Tuy nhiên với các mẫu M4T1 và MA4T1, sự mất màu xảy ra với tốc độ chậm hơn do sự có mặt

của các hạt nano TiO<sub>2</sub> dạng tinh thể rutil. Do vậy, sự thay đổi màu sắc của vật liệu thấp hơn so với các mẫu M0T0 và M4T0. Hàm lượng TiO<sub>2</sub> càng cao thì hiệu quả bảo vệ càng rõ. Điều này đã được khẳng định khi mẫu M4T3 và MA4T3 có độ bền màu vượt trội so với các mẫu còn lại.



Hình 3: Sự thay đổi màu sắc của vật liệu composit theo thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết



Hình 4: Sự thay đổi độ sáng của vật liệu composit sau 1.900 giờ thử nghiệm

**3.3. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của vật liệu composit trước và sau thử nghiệm thời tiết**

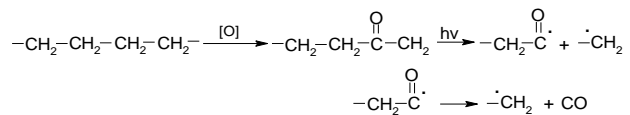
Từ bảng 2 cho thấy, các chỉ số cacbonyl (CI) và chỉ số gỗ (WI) của vật liệu đều thay đổi và có xu hướng tăng lên theo thời gian thử nghiệm. Trong đó, các mẫu M0T0 và M0T1 có sự thay đổi về chỉ số CI và WI mạnh nhất. Sau 360 giờ thử nghiệm, chỉ số CI và WI của mẫu M0T0 có tăng lần lượt 3,2 lần và 1,95 lần. Trong khi các mẫu composit M4T0 và MA4T1 có xu hướng tăng chậm hơn. Điều này có thể giải thích bởi sự có mặt của chất tương hợp trong các mẫu M4T0 và M4T1 đã cải thiện sự tương hợp pha giữa bột gỗ và nhựa nền PE giúp cho vật liệu có cấu trúc chặt khít hơn. Do vậy, trong giai đoạn đầu ảnh hưởng của sự suy thoái quang do PEGMA chưa

đáng kể. Điều này cũng phù hợp với kết quả sự biến đổi màu sắc của vật liệu, trong khoảng 300 giờ đầu tiên, sự thay đổi màu sắc của các mẫu không có sự khác biệt nhiều. Tuy nhiên, sau 500 giờ thử nghiệm, các giá trị WI và CI có xu hướng giảm nhẹ. Điều này có thể do tác động của lớp nước ngưng tụ trên bề mặt vật liệu đã rửa trôi các nhóm mang màu đã bị oxi hóa.

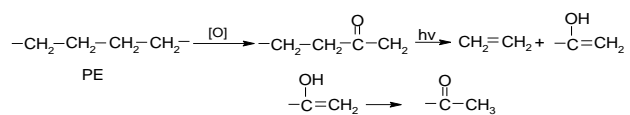
Bảng 2: Sự thay đổi chỉ số cacbonyl (CI) và chỉ số gỗ (WI) trong mẫu composit theo thời gian thử nghiệm

Thời gian (h)	M0T0		M0T1		M4T0		MA4T1	
	CI	WI	CI	WI	CI	WI	CI	WI
0	0,05	0,24	0,29	0,34	0,15	0,39	0,04	0,21
96	0,01	0,33	0,29	0,38	0,18	0,37	0,07	0,24
192	0,05	0,46	0,12	0,48	0,13	0,55	0,05	0,24
360	0,16	0,47	0,1	0,58	0,15	0,58	0,02	0,13
504	0,06	0,22	0,24	0,36	0,24	0,52	0,05	0,15

Kết quả trên đã phản ánh sự phân hủy quang của cả nền nhựa HDPE và bột gỗ dưới tác động của UV và quá trình nước phun. Oxi hóa kết hợp với sự cắt mạch có thể bắt đầu hình thành vết nứt tế vi và cũng dẫn đến sự suy giảm tính chất cơ học. Trong sự suy thoái của nhựa nền, nhóm cacbonyl được cho là nhóm hấp thụ UV gây ra phản ứng quang hóa làm suy thoái polyme. Sự phân hủy polyme nền trong thời gian chiếu sáng, có thể xảy ra theo 2 cơ chế sau [10]:



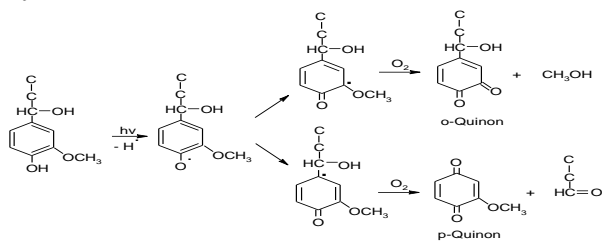
Cơ chế 1: phản ứng thoái hóa quang của HDPE



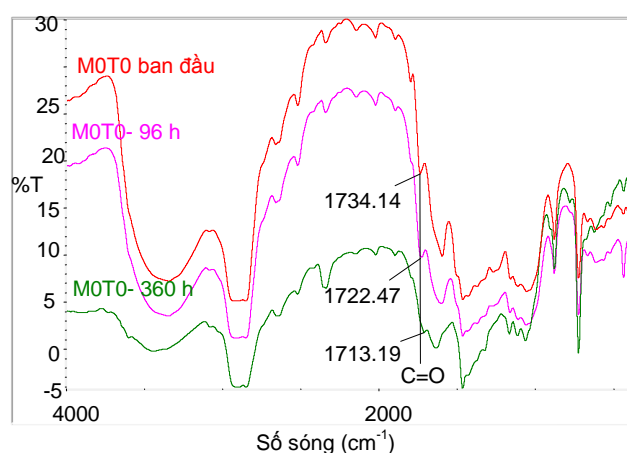
Cơ chế 2: Phản ứng thoái hóa quang của HDPE

Nếu sự phân hủy của HDPE xảy ra theo cơ chế 1, các gốc tự do được tạo thành và có thể tiếp tục tấn công vào chuỗi polyme làm cắt chuỗi mạch polyme. Nếu xảy ra theo cơ chế 2, nhóm cacbonyl và vinyl được hình thành gây ra sự cắt mạch dây truyền gây ra độ giòn của vật liệu. Ngoài ra, nhóm cacbonyl hình thành tiếp tục tham gia vào quá trình thoái hóa quang của HDPE.

Sự phân hủy của vật liệu WPC còn phụ thuộc và sự oxy hóa quang các thành phần của bột gỗ. Trong đó lignin là thành phần chính bị thoái hóa quang. Sau thời gian thử nghiệm, lignin bị biến đổi tạo thành o-quinon và p-quinon. Cơ chế phân hủy của lignin được trình bày trong sơ đồ phản ứng dưới đây:



Cơ chế phân hủy lignin khi tiếp xúc UV



Hình 5: Phổ hồng ngoại của mẫu MOTO với các thời gian chiếu khác nhau 0, 96 và 360 giờ

Phổ IR của các mẫu MOTO với các thời gian thử nghiệm khác nhau được trình bày trên hình 5. Phổ hồng ngoại của các mẫu trước thử nghiệm thời tiết đã chỉ ra các dao động đặc trưng của cả bột gỗ và nhựa nền HDPE. Sự thay đổi trên bề mặt của mẫu sau thử nghiệm thời tiết được chỉ ra trên phổ hồng ngoại. Trong đó sự thay đổi chính của phổ được thấy trong khoảng  $3300\div 3354\text{ cm}^{-1}$ ,  $1712\div 1738\text{ cm}^{-1}$  và  $1029\div 1033\text{ cm}^{-1}$ , đây là các dao động đặc trưng cho bột gỗ. Có thể thấy, cường độ pic tại số sóng  $3300\div 3354\text{ cm}^{-1}$  (nhóm OH trong xenluloza) và  $1033\text{ cm}^{-1}$  (C-O trong xenluloza và nhóm rượu trong lignin) đã có sự suy giảm mạnh mẽ sau 96 giờ thử nghiệm đầu tiên và sau 360 giờ thử nghiệm, cường độ của các pic này chỉ còn một nửa. Điều này được cho là do nước trong chu kỳ ngưng đã làm rửa trôi các thành phần của bột gỗ (sự phân hủy của lignin) và sự hình thành các vết nứt đã thúc đẩy quá trình rửa trôi nhanh hơn trên bề mặt vật liệu [10]. Kết quả này cũng phù hợp với sự suy giảm chỉ số CI và WI đã được xác định trên phổ hồng ngoại. Một điều thú

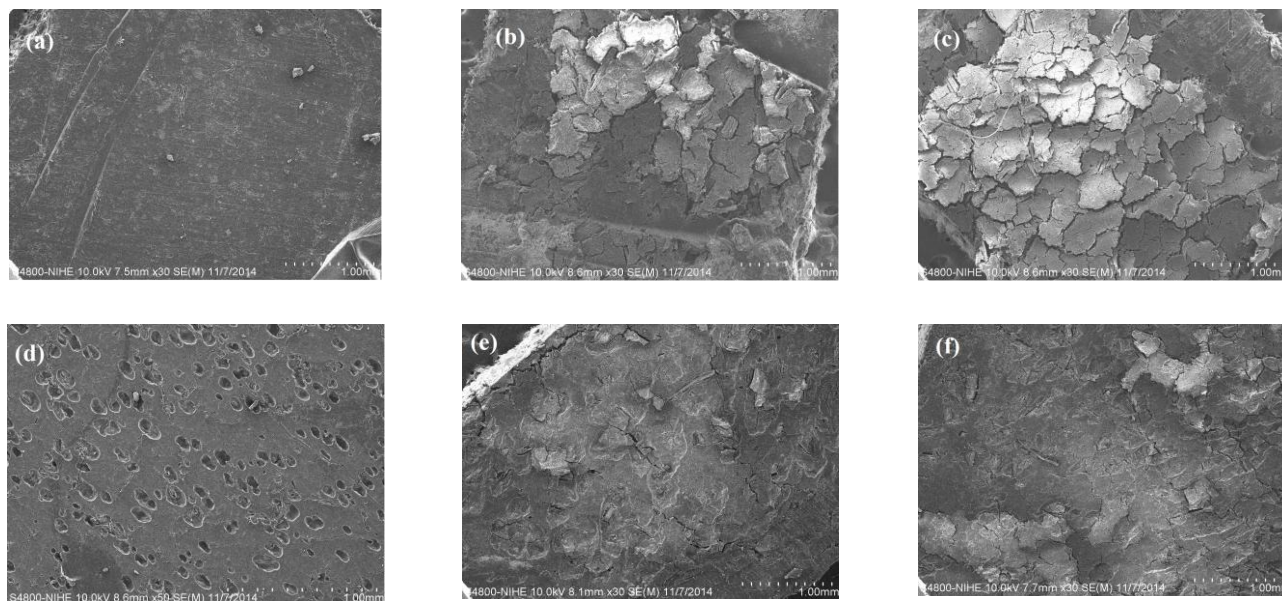
vị là sự dịch chuyển dao động mạnh của nhóm C=O từ số sóng cao  $1734\div 1731\text{ cm}^{-1}$  (đặc trưng cho dao động của este trong xenlulozo) sang  $1724\div 1728\text{ cm}^{-1}$  (sau 96 giờ thử nghiệm) và cuối cùng là  $1712\text{ cm}^{-1}$  (dao động của axit) đã cho thấy phân hủy mạnh của lignin và làm tăng cường độ nhóm C=O [10]. Các đặc trưng dao động của HDPE và bột gỗ được liệt kê trong bảng 3.

Bảng 3: Các nhóm chức đặc trưng dao động trong phổ IR

Số sóng ( $\text{cm}^{-1}$ )	Các dao động đặc trưng
<b>Bột gỗ</b>	
3354	-OH trong xenluloza
2915	CH trong nhóm $\text{CH}_2$
$1727\div 1734$	C=O trong nhóm este
$1712\div 1715$	C=O trong axit
1033	C-O trong xenluloza và dao động biến dạng của nhóm rượu trong lignin
<b>HDPE</b>	
2915	Dao động bất đối xứng nhóm $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$
1463	$\text{CH}_2$ dao động biến dạng
722	Dao động lắc của $\text{CH}_2$

### 3.4. Hình thái học bề mặt của các mẫu composit trước và sau thử nghiệm thời tiết

Bề mặt vật liệu sau 1.900 giờ thử nghiệm gia tốc thời tiết được phản ánh trên hình 6. Trước thử nghiệm gia tốc thời tiết, bề mặt composit HDPE/BG có bề mặt nhẵn, cấu trúc chặt khít và không có khuyết tật. Tuy nhiên, dưới tác động của tia cực tím và nước ngưng tụ, bề mặt vật liệu đã bị phá hủy rất mạnh. Trên bề mặt của mẫu M4T0 và MOTO, các vết nứt sâu và rộng chạy đan chéo nhau, tạo thành nhiều ô nứt trên bề mặt. Vật liệu bề mặt bị bong ra tạo điều kiện cho nước thâm nhập sâu và phá hủy vật liệu bên trong. Đặc biệt, quan sát trên bề mặt mẫu M4T0 (c), hiện tượng này rõ nét nhất, và có thể cho thấy màu sắc vật liệu bị bạc màu nhất. Các mẫu trên hình (d) (e) (f) có sử dụng  $\text{TiO}_2$  cũng cho thấy được sự phá hủy tương đối rõ. Có thể quan sát thấy các vết nứt hình thành trên bề mặt, tuy nhiên số lượng không nhiều, và các vết nứt này không sâu. Tuy nhiên so sánh hai mẫu có sử dụng  $\text{TiO}_2$  biến tính và không biến tính cho thấy, mẫu sử dụng  $\text{TiO}_2$  có bề mặt nhiều vết nứt sâu và rộng hơn bề mặt có thể có sự tác động từ VTMS.



Hình 6: Hình thái cấu trúc bề mặt của các mẫu: (a) M0T0 chưa thử nghiệm thời tiết, (b) (c) (d) (e) (f) của các mẫu M0T0, M4T0, M0T1, M4T1 và MA4T1 sau 1.900 giờ thử nghiệm

#### 4. KẾT LUẬN

Sau 1.900 giờ thử nghiệm gia tốc thời tiết, các mẫu composit có sử dụng  $\text{TiO}_2$  có độ bền kéo đứt còn lại vượt trội so với các mẫu không sử dụng  $\text{TiO}_2$ . Các mẫu M0T0 và M4T0 có độ bền kéo đứt còn lại là 77,11 % và 55,98 % so với ban đầu. Trong khi mẫu M4T1 và MA4T1 là 67,72 % và 69,91 % và xu hướng này tăng dần theo hàm lượng  $\text{TiO}_2$ , các mẫu MA4T3 và M4T3 lần lượt là 79,91 % và 81,90 %. Mô đun đàn hồi của vật liệu cũng cho thấy xu hướng tương tự. Nghiên cứu cấu trúc bề mặt của M4T0 và M0T0 bằng phương pháp FESEM cho thấy các mẫu này có bề mặt bị phá hủy mạnh hơn so với các mẫu sử dụng  $\text{TiO}_2$ . Kết quả phổ IR đã chỉ ra các chỉ số cacbonyl và chỉ số gỗ của các mẫu không sử dụng  $\text{TiO}_2$  tăng mạnh so với các mẫu sử dụng  $\text{TiO}_2$ , điều đó chứng tỏ sự phân hủy bề mặt đã được ngăn chặn đáng kể khi có mặt hạt nano  $\text{TiO}_2$ . Nghiên cứu độ bền màu sắc cho thấy thông qua chỉ số  $\Delta E^*$  cho thấy, vật liệu composit PE/BG có sử dụng các hạt nano  $\text{TiO}_2$  có độ bền màu sắc tốt hơn so với mẫu M0T0 và M4T0 ban đầu. Sau 1.900 giờ thử nghiệm, sự thay đổi  $\Delta E^*$  của vật liệu composit sử dụng  $\text{TiO}_2$  nằm khoảng 30-32 trong khi các mẫu M4T0 và M0T0 có sự thay đổi màu sắc lớn hơn 50.

**Lời cảm ơn.** Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Văn phòng các Chương trình trọng điểm, Bộ Khoa học và Công nghệ, Chương trình KC02 đã tài trợ kinh phí để thực hiện các nội dung dự án sản xuất thử nghiệm mã số KC.02.DA11/11-15.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Pilarski J. M., Matuana L. M. *Durability of wood flour eplastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling, Part I. Rigid PVC matrix.* J. Vinyl Additive Tech., **1**, 1-8 (2005).
- Pilarski J. M., Matuana L. M. *Durability of wood flour eplastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling, Part 2. High density polyethylene matrix,* J. Appl. Poly. Sci., **100(1)**, 35-39 (2006).
- Dawson-Andoh B., Matuana L.M., Harrison J. *Mold susceptibility of rigid PVC/wood-flour composites,* J. Vinyl Additive Tech., **10(4)**, 179-186 (2006).
- Dawson-Andoh B, Matuana LM, Harrison, *Susceptibility of high density polyethylene/wood-flour composite to mold discoloration,* J. Inst. Wood Sci., **17(2)**, 114-119 (2005).
- Markarian J. *Wood plastic composites need protection,* Plast. Eng., **63(7)**, 54-56 (2007).
- Matuana L. M., Kamdem D. P. *Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood flour composites,* Poly. Eng. Sci., **42(8)**, 1657-66 (2002).
- Matuana L. M., Kamdem D. P., Zhang J. *Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood efiber composites,* J. App. Poly. Sci., **80(11)**, 1943-50 (2001).
- Stark N. M., Matuana L. M. *Characterization of weathered wood eplastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS,* Poly. Degrad. Stab., **92(10)**, 1883-1890 (2007).
- Vu Giang Nguyen, Hoang Thai, Duc Huynh Mai, Huu Trung Tran, Dai Lam Tran, Manh Tuan Vu.

*Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites*, Composites: Part B, **45**, 1192-1198 (2013).

*Ultraviolet weathering of HDPE/wood flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer*, Polymer Degradation and Stability, **96**, 97-106 (2011).

10. Laurent M. Matuana, Shan Jin, Nicole M. Stark.

*Liên hệ: Nguyễn Vũ Giang*

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: vugiang.lit@gmail.com; Điện thoại: 04.37563581.