Phương pháp mới trong tổng hợp nanocomposzit polyuretan/graphen oxit trên máy đùn hai trục vít

- **Khuất Thị Khánh Vân**
- **Mai Thanh Tâm**
- **Hà Thúc Chí Nhân**
- **Hà Thúc Huy**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 3 tháng 1 năm 2014)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp polyuretan (PU) bắt nguồn từ monoglycerid và 4,4'-diphenyl metanediisocyanat (MDI) – một loại polyme thân thiện môi trường. Trên cơ sở đó, graphen oxit (GO) cũng được chọn để gia cường cho polyuretan tạo thành nanocompozit polyuretan/graphen oxit (PU/GO). Quá trình tổng hợp PU và PU/GO đều được thực hiện trực tiếp trên máy đùn hai trục vít. Vì thế, đây là phương pháp đơn giản, tiết kiệm thời gian, mang tính kinh tế và thân thiện môi trường. Nanocompozit được chế tạo với hàm lượng pha gia cường GO lần lượt thay đổi là 0,5% ;1% và 1,5% theo khối lượng. Kết quả phân tích cấu trúc của PU/GO cho thấy GO phân tán tốt và đạt cấu trúc tách bóc thông qua ảnh TEM (kính hiển vi điện tử truyền qua). Ngoài ra, các tính chất cơ, nhiệt của nanocompozit cũng được cải thiện hơn so với PU ban đầu. Nghiên cứu là một bước đi mới cho các hướng nghiên cứu tổng hợp polyuretan cũng như nanocompozit trên nền PU bằng phương pháp in-situ nóng chảy.

Từ khóa: *Polyurethane, nanocomposite PU/GO, graphit oxit, máy đùn hai trục vít.*

MỞ ĐẦU

Là một loại vật liệu đa năng, Polyuetan (PU) được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng như đồ gỗ, lớp phủ, chất kết dính, các vật liệu xây dựng, tơ sợi, đệm lót, vật liệu đàn hồi, da tổng hợp, các loại sơn và sơn mài, nệm xốp, mô cấy ghép y sinh, con lăn có khả năng chịu ma sát, vỏ bọc dây điện, đế giầy v.v… [2, 5]. Với các kỹ thuật pha chế, sản xuất khác nhau đã chế tạo nên các loại PU có đặc tính khác biệt mà theo dòng thời gian chúng đã được phát triển để đáp ứng với nhu cầu sử dụng vật liệu trong kĩ thuật, công nghệ cũng như trong cuộc sống. Theo cách thông thường, PU có thể được tổng hợp từ hợp chất diisocyanat và polyol bằng phương pháp có dung môi hay không dung môi [1].

Phương pháp dung môi mang nhiều hạn chế như thời gian phản ứng kéo dài, gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng. Trên tinh thần đó, nhóm nghiên cứu chúng tôi đã đưa ra một phương pháp mới là tổng hợp PU trực tiếp trên máy đùn hai trục vít. Phương pháp này có nhiều ưu điểm như thời gian phản ứng ngắn, thuận lợi trong quá trình gia công trực tiếp và phù hợp trong sản xuất với số lượng lớn. Bên

cạnh đó, chúng tôi đã thay thế monoglycerid cho polyol để nhằm tạo ra một loại PU thân thiện môi trường, hòa nhập được với xu hướng trên thế giới hiện nay. Hơn thế nữa, vật liệu nanocompozit trên nền PU đã và đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm nhằm tăng cơ tính, độ mài mòn, khả chịu nhiệt và chống cháy [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Bên cạnh các pha gia cường như đất sét, nano silica, hạt nano kim loại thì graphit oxit là một trong những pha gia cường được lựa chọn nhiều nhất hiện nay.

Graphen oxit được chế tạo bằng cách tách bóc các lớp của graphit oxit. Graphit oxit là sản phẩm của quá trình oxy hóa graphit bằng các tác nhân oxy hóa mạnh như $NaNO_3$, $KMnO_4$, $KClO_3$ hay hỗn hợp các hệ oxy hóa khác nhau. Một trong những phương pháp thông dụng nhất tổng hợp graphit oxit là phương pháp Hummer [4] với hệ oxy hóa $NaNO_3$, H_2SO_4, $KMnO_4$. Graphit oxit có cấu trúc tương tự như graphit tuy nhiên trên bề mặt có xuất hiện các nhóm phân cực như hydroxy, cacboxylic, epoxit [3]. Chính đặc điểm này, graphit oxit có khả năng phân tán tốt trong nước và có khoảng cách giữa hai lớp được nâng lên từ 3,3 Ấ đến khoảng 8 – 9 Ấ. Vì thế, khả năng tách lớp graphit oxit thành các lớp graphen oxit có kích thước nanomet trở nên dễ dàng hơn. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng monoglycerid làm tác nhân biến tính làm tăng khoảng cách giữa các lớp graphit oxit và tách lớp graphit oxit dựa vào siêu âm trong dung môi. Dựa trên cơ sở đó, vật liệu nanocompozit PU/GO được chế tạo thông qua phương pháp trộn nóng chảy in-situ. Thông qua phương pháp này, chúng ta có thể vừa thực hiện tổng hợp PU, vừa phối trộn GO trực tiếp trong quá trình phát triển mạch của PU. Một trong những phương pháp đơn giản, tiết kiệm thời gian, mang tính kinh tế cao.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Hóa chất sử dụng: monoglycerid rắn thương mại (Malaysia), MDI thương mại (Singapo), H_2SO_4 đậm đặc (TQ), $KMnO_4$ (Merk), graphit vảy tinh khiết (Sigma), $NaNO_3$ (TQ), H_2O_2 (TQ), anhyride acetic (Sharlau), Axit oxalic (TQ), KOH (TQ), pyridine (Merck), toluen (Merck), N-dibutylamine (Sigma), isopropyl H_2O_2 (TQ), Ống chuẩn HCL 1N (Merck).

Thiết bị sử dụng: máy siêu âm (UP400S – Đức), máy trộn Minilab (Đức), máy phun mẫu Minijet (Đức), máy lưu biến Gemini HR^{nano} (Mỹ), máy phân tích nhiệt trọng lượng Q500 – Trung tâm phân tích Trà Vinh, máy nhiễu xạ tia X – Viện dầu khí Việt Nam và các thiết bị hỗ trợ khác.

Tổng hợp graphit oxit

Graphit oxit được tổng hợp bằng phương pháp của Hummers [1]. Theo đó, 10 g graphit và 0,5 g $NaNO_3$ lần lượt được cho vào trong 230 ml H_2SO_4 đậm đặc. Hỗn hợp được khuấy đều và làm lạnh ở 0^oC. Sau đó 300 g $KMnO_4$ được cho từ từ vào hệ (chú ý giữ nhiệt độ của hệ huyền phù không quá 20^oC). Sau đó, nhiệt độ của hệ được nâng lên đến 35 ± 2^oC trong 30 phút để phản ứng oxi hóa graphit xảy ra. Tiếp theo, 460 ml nước cất được thêm vào. Sau khi pha loãng, nhiệt độ của hệ được nâng lên 98^oC và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 15 phút. Kết thúc 15 phút, huyền phù tiếp tục được pha loãng với 1,4 lít nước cất và H_2O_2 30% được thêm vào hỗn hợp để khử MnO_4^- còn dư trong hỗn hợp. Sau khi xử lí bằng peroxid, hỗn hợp có màu vàng sáng. Cuối cùng sản phẩm được ly tâm, rửa nhiều lần bằng aceton và sấy khô tại 100^oC. Graphit oxit được kiểm tra cấu trúc bằng phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR).

Biến tính graphit oxit

Cân 0,264 g graphit oxit phân tán vào hỗn hợp 60 ml nước cất và 140 ml etanol bằng cách đánh siêu âm trong 2 giờ. Tiếp đó hỗn hợp trên được cho vào bình cầu 3 cổ có hoàn lưu và cho thêm vào đây 3,000 g monoglycerid khuấy đều hỗn hợp trên bằng máy khuấy cơ. Quá trình biến tính thực hiện trong 24 giờ ở khoảng 80°C. Sau

đó dung môi được loại đi bằng cô-quay và sấy chân không ở 80ºC. Graphit oxit sau quá trình biến tính có cấu trúc được kiểm tra bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD).

Tổng hợp nhựa nền PU

Tổng hợp nhựa nền PU trên máy đùn Minilab từ hai tác chất là MDI và monoglycerid ở tỉ lệ 1:1 (theo kết quả đã được định phân lại các nhóm chức). Điều kiện thực hiện quá trình trộn được nêu theo Bảng 1. PU tạo thành được định danh bằng phổ hồng ngoại (FTIR).

Bảng 1. Thông số trộn mẫu nhựa nền PU

Tên mẫu	Tỉ lệ (NCO)/ (COOH + OH)	Tốc độ quay trục vít khi nạp liệu (vòng/phút)	Nhiệt độ nạp liệu và trộn sơ bộ (ºC)	Tốc độ quay trục vít trộn phản ứng (vòng/phút)	Thời gian trộn phản ứng (phút)	Nhiệt độ trộn phản ứng (ºC)
PU1-1	1:1	50	80	100	10	160

Tổng hợp vật liệu nanocompozit PU/GO

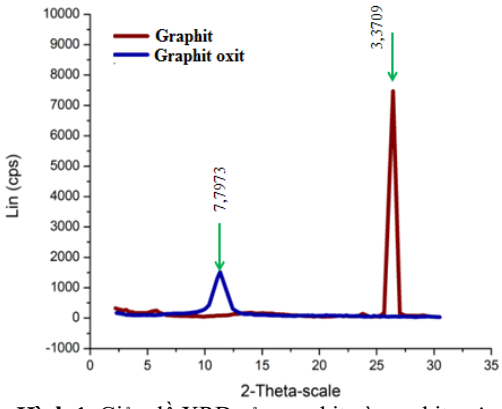
Điều chế vật liệu composite PU/GO (ở các %GO: 0,5%; 1%; và 1,5%) được thực hiện trên máy đùn hai trục vít (đồng chiều) Minilab theo phương pháp tổng hợp in-situ. Theo đó các tác chất MDI, monoglycerid và graphit oxit biến tính cùng một lúc được cho vào phản ứng trên máy đùn. PU/GO tạo thành được kiểm tra về cấu trúc và tính chất bằng phân tích nhiễu xạ tia X(XRD), phân tích cơ lý động (DMA) và tính chất nhiệt (TGA). Các điều kiện gia công tổng hợp mẫu nanocompozit được đưa ra ở Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số trộn mẫu PU/GO

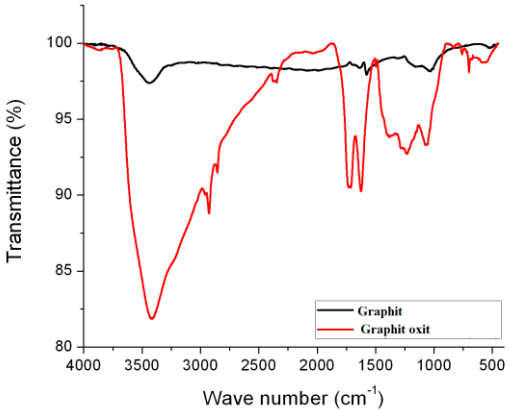
STT	Tên mẫu	%GO	Tốc độ quay trục vít khi nạp liệu (vòng/phút)	Nhiệt độ nạp liệu và trộn sơ bộ (ºC)	Tốc độ quay trục vít trộn phản ứng (vòng/phút)	Thời gian trộn phản ứng (phút)	Nhiệt độ trộn phản ứng (ºC)
1	PU0,5%GO	0,5	50	80	100	40	160
2	PU1%GO	1	50	80	100	40	160
3	PU1,5%GO	1,5	50	80	100	40	160

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích graphit oxit bằng XRD và FTIR



Hình 1. Giản đồ XRD của graphit và graphit oxit



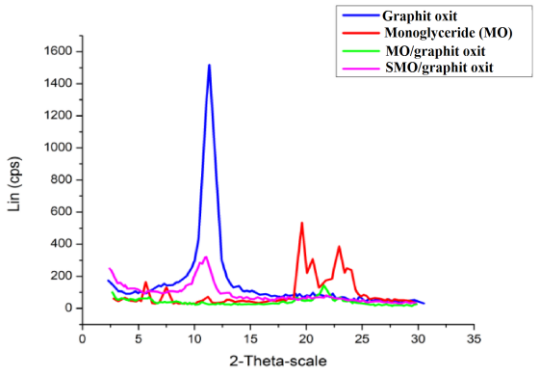
Hình 2. Phổ FTIR của graphit oxit

Giản đồ phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của graphit cho thấy có mũi đặc trưng ở d_{002} = 3,3709 Å với cường độ cao, sắc nét góc tại 2θ = 26,42^o. Như vậy graphit ban đầu có độ kết tinh cao, cấu trúc tinh thể gần như hoàn hảo. Trong khi đó, giản đồ XRD của graphit oxit cho thấy có sự dời mũi về góc 2θ = 11,3^o và khoảng cách d_{002} tăng lên 7,7973 Å với cường độ mũi thấp hơn nhiều so với graphite cho thấy graphit oxit không còn cấu trúc tinh thể cao như graphit. Ở đây, điều dự đoán là do sau quá trình oxy hóa, trên bề mặt graphit được gắn lên các nhóm chức phân cực như hydroxy, carboxylic, epoxid (được chứng minh bằng phổ IR ở phần sau) tạo thành graphit oxit. Chính các nhóm chức này đã nong rộng khoảng cách giữa các lớp của GO.

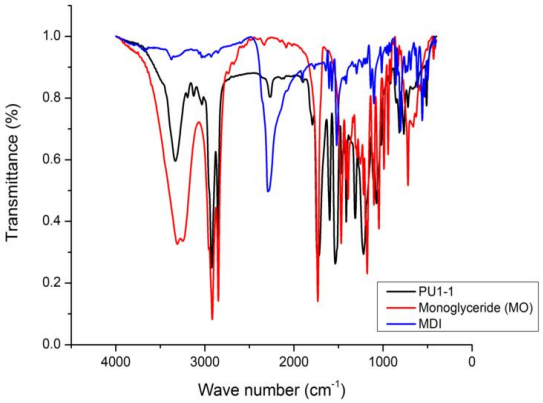
Phổ FTIR của graphit oxit trên Hình 2 cho thấy mũi tù rộng hấp thu ở số sóng 3394 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm hydroxyl –OH. Do tín hiệu mũi rộng và độ hấp thu sâu, chứng tỏ các nhóm hydroxyl có liên kết hydrogen với nhau, hoặc liên kết với nước vẫn còn trong khoang của graphit oxit. Tiếp theo mũi ở vị trí 1720 cm^{-1} là dao động của nhóm carbonyl C=O và cụ thể là nhóm chức carboxylic. Mũi 1621 cm^{-1} là dao động của nối đôi C=C của carbon trên lớp graphit. Bên cạnh đó còn xuất hiện các mũi ở 1070 → 1227 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết C-O, C-O-C của nhóm epoxid, C-OH. Sự xuất hiện của các nhóm phân cực trên đã làm gia tăng khoảng cách giữa các lớp trên graphit oxit, đã được chứng minh trên giản đồ XRD ở trên. Kết quả phân tích XRD và FTIR của graphit oxit cho thấy phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây, chứng tỏ rằng nhóm đã tổng hợp thành công graphit oxit.

Phân tích XRD của graphit oxit biến tính bằng monoglycerid

Sau khi biến tính graphit oxit bằng monoglycerid, để biết được tác động của monoglycerid lên graphit oxit là đan xen hay tách bóc ta dùng phương pháp phân tích XRD với hai mẫu biến tính trước (MO/graphit oxit) và sau (SMO/graphit oxit) tinh chế. Tinh chế hỗn hợp GO/monoglycerid bằng cách soxhlet mẫu với etanol trong 48 giờ ở 80^o.



Hình 3. Giản đồ XRD của graphit biến tính trước và sau tinh chế



Hình 4. Phổ FTIR của các mẫu PU1-1, monoglycerid và MDI

Qua giản đồ XRD cho thấy graphit oxit sau khi được biến tính với monoglycerid đã không còn xuất hiện mũi graphit oxit ($2\theta = 11,3^o$). Điều đó có thể giải thích theo hai hướng, một là các lớp graphit oxit đã được tách bóc, hai là monoglycerid chui vào các lớp graphit oxit làm nong rộng các lớp này làm graphit oxit mất đi cấu trúc trật tự trước đó. Để làm sáng tỏ điều đó, sau khi soxhlet mẫu biến tính loại bỏ hết lượng monoglycerid đã dùng, ta thấy xuất hiện lại mũi graphit. Từ đó có thể cho rằng, monoglycerid chỉ đan xen giữa các lớp graphit oxit bằng chứng là sau khi soxhlet mũi graphit oxit xuất hiện chứng tỏ có sự sắp xếp lại của các lớp graphit oxit.

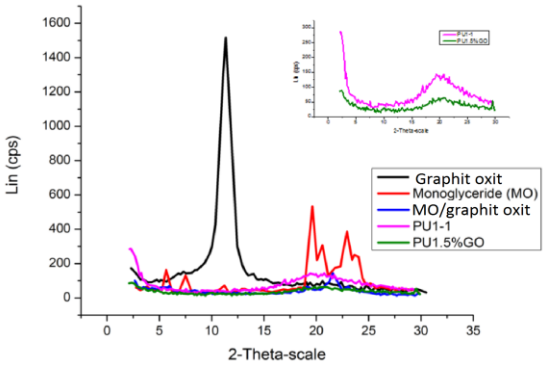
Phân tích nhựa nền PU bằng FTIR

Từ phổ FTIR trên Hình 4 cho thấy có sự xuất hiện mũi ở 1730 cm^{-1} là mũi của dao động C=O và xuất hiện mũi ở khoảng 3323 cm^{-1}, có thể là mũi dao động của N-H của nối urethan hoặc mũi –OH của monoglycerid. Do mũi –OH của monoglycerid nhọn hơn nhiều, ta có thể kết luận mũi 3323 cm^{-1} là mũi của N-H. Từ hai mũi trên cho thấy có sự tạo thành liên kết urethan sau quá trình tổng hợp trên máy đùn hai trục vít Minilab.

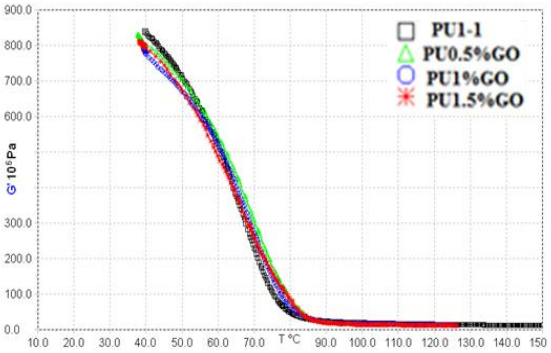
Kết quả tổng hợp nanocompozit PU/GO

Từ giản đồ XRD của các mẫu PU1-1, PU1,5%GO cho thấy có sự xuất hiện mũi rộng ở khoảng $2\theta = 20°$ đến 25°. Mũi này có thể chỉ là mũi kết tinh kém của PU (do mũi trải rộng) hoặc có thêm mũi kết tinh của monolycerid chồng lên (sẽ được kết luận lại sau khi phân tích TGA).

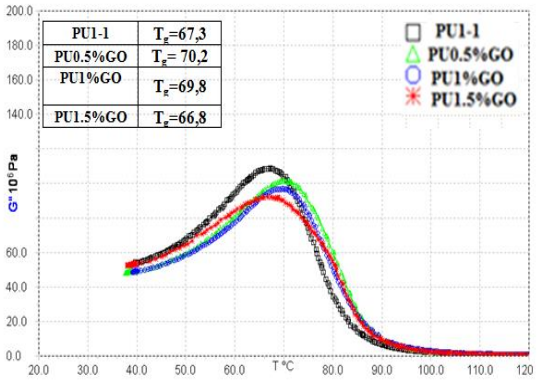
Ở mẫu nanocompozit PU1,5%GO không có sự xuất hiện mũi kết tinh của graphit oxit. Điều này có thể lý giải, quá trình tổng hợp nanocompozit bằng phương pháp in-situ, dưới tác động của quá trình hình thành polyme, các lớp graphit oxit có thể bị tách bóc, tạo mẫu có cấu trúc kiểu tách bóc hoàn toàn. Hoặc có thể quá trình tổng hợp chỉ làm nong các lớp graphit, làm các lớp này bị nghiêng không còn cấu trúc kết tinh như ban đầu, khi đó mẫu sẽ có cấu trúc đan xen. Để có thêm thông tin kết luận về cấu trúc của mẫu PU1,5%GO cần phân tích thêm bằng TEM.



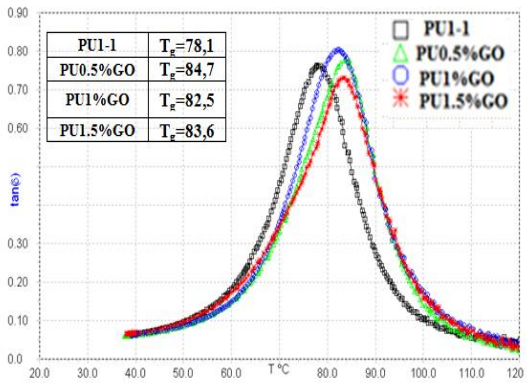
Hình 5. XRD của các mẫu PU1-1, PU1,5%GO, graphit oxit, monoglycerid, MO/graphit oxit



Hình 6. Modul tích theo nhiệt độ của các mẫu PU1-1, PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO



Hình 7. Modul thoát theo nhiệt độ của các mẫu PU1-1, PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO

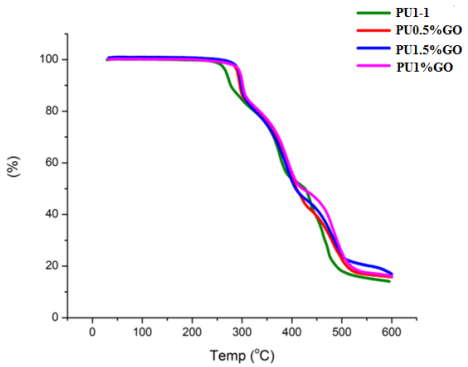


Hình 8. Tan δ theo nhiệt độ của các mẫu PU1-1, PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO

Kết quả DMA cho thấy modul tích của các mẫu PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO so với mẫu trắng là không thay đổi. Ngoài ra, giá trị T_g (tính theo modul thoát và *Tan* δ) của các mẫu PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO cũng không khác nhiều so với mẫu trắng. Có thể giải thích rằng, ở đây do các mạch polyme bản thân đã tương tác mạnh với nhau (tạo bởi các liên kết hydrogen). Khi có mặt thêm pha gia cường, do có thể tương tác giữa pha gia cường và các mạch polyme yếu hơn tương tác giữa các mạch polyme, hoặc do pha gia cường làm giảm liên kết liên phân tử của PU mà từ đó làm cho tính chất cơ lý động của mẫu trắng và các mẫu compozit với hàm lượng chất độn GO thấp không có sự thay đổi nhiều.

Bảng 3. T_g tính theo modul thoát và tính theo Tan δ các mẫu PU1-1, PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO

Tên mẫu	T_g theo Modul thoát	T_g theoTan δ
PU1-1	T_g=67,3	T_g=78,1
PU0,5%GO	T_g= 70,2	T_g=84,7
PU1%GO	T_g=69,8	T_g=82,5
PU1,5%GO	T_g=66,8	T_g=83,6



Hình 9. Giản đồ phân tích TGA của các mẫu PU1-1, PU0,5%GO, PU1%GO, PU1,5%GO

Giản đồ TGA cho ta biết sự biến thiên khối lượng mất đi theo nhiệt độ và từ đó, ta xác định được khả năng chịu nhiệt vật liệu (dựa vào nhiệt độ bắt đầu phân hủy hay bắt đầu có sự sụt giảm khối lượng). Mẫu được phân tích với tốc độ gia nhiệt: 20^{o}C/ phút, khoảng nhiệt độ khảo sát 30 → 600^{o}C, trong môi trường khí nitơ. Theo giản đồ TGA Hình 9 cho thấy khi có sự hiện diện của GO ở các tỷ lệ khác nhau thì các vật liệu tăng đáng kể khả năng chịu nhiệt, chẳng hạn như mẫu PU1,5%GO có nhiệt độ bắt đầu phân hủy lớn hơn đến 26,59°C so với mẫu trắng. ra, qua giản đồ TGA cho thấy không còn MDI (phân hủy ở khoảng 180°C) hoặc monoglycerit (phân hủy ở khoảng 230°C).

KẾT LUẬN

Bước đầu chúng tôi đã tổng hợp được nanocompozit PU/GO bằng phương pháp in-situ trên máy đùn 2 trục một cách đơn giản, kinh tế và khả năng ứng dụng cao. Với việc thêm pha gia cường graphen oxit vào PU hầu như không có sự thay đổi rõ rệt lên giá trị modul và T_g của vật liệu polyuretan. Tuy nhiên, tính chất nhiệt của PU thì tăng lên đáng kể (tăng hơn 21°C so với mẫu trắng) khi có sự hiện diện của pha gia cường này.

A new method in synthesis of polyurethane/graphite oxide nanocomposites by twin-screw extruder

- **Khuat Thi Khanh Van**
- **Mai Thanh Tam**
- **Ha Thuc Chi Nhan**
- **Ha Thuc Huy**

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, we have synthesized polyurethane based on monoglyceride and 4.4 '-diphenyl methanediisocyanate (MDI) – an environmentally friendly polymer. Graphene oxite (GO) was used to reinforce for polyurethane forming polyurethane/graphene oxide (PU/GO) nanocomposite. The synthesis of PU and PU/GO was performed directly on the twin-screw extruder. This is a simple, time saving, economical and environmentally friendly method. Nanocomposites were manufactured with GO phase changed from 0.5% to 1.5% by weight. Structural analysis results of PU/GO showed a good dispersion through TEM figure (transmission electron microscopy). In addition, the mechanical and thermal properties of the nanocomposite were improved as compared to the original polyurethane. This study is a new step for the synthesis of polyurethane and nanocomposite based on polyurethane by the melt intercalation method.

Keyword: *Polyurethane, nanocomposite, PU/GO graphite oxide, two screw extruder.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. W. Hummersjr, R. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, The baroidd ivision nationalle adcompany, 1339 (1958).

[2]. P. Vermette, H.J. Griesser, G. Laroche, R. Guidoin, *Biomedical applications of polyurethanes,* Tissue Engineering Intelligence Unit 6 (2001).

[3]. S.M. Liff, Preferential nanoreinforcement of thermoplastic polyurethane elastomers with dispersed nano – clay**,** Department of Mechanical Engineering, Northeastern University (2003).

[4]. S.X. Zhou, L.M. Wu, J. Sun, W.D. Shen, Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 189–193 (2002*).*

[5]. S. Plavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer–layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, Greece, 33, 1119–1198 (2008).

[6]. V. Mittal, In-situ synthesis of polymer nanocomposites, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa (2012).

[7]. V.P. Joshi, Studies on synthesis & characterization of thermoplastic polyurethane-urea copolymers, University of Pune, India (2009)

[8]. W. Fischer, Production of high concentrated monoglyceride, Lecture given on occasion of the DGF – Symposium in Magdebug, Germany (1998).

[9]. E.W. Gacitua, A.A. Ballerini, J. Zhang, Polymer nanocomposites: Synthetic and natural fillers: a review, *Maderas. Ciencia y tecnología*, 7, 159-178 (2005).