

# Ảnh hưởng của graphen oxid khử lên đặc điểm cấu trúc và tính chất nhiệt của composite PMMA/ vi sợi cellulose tách từ cuống lá cây dừa nước

- Nguyễn Tường Vy
- Đỗ Thị Tuyết Nhung
- Nguyễn Thị Thương Thương
- Huỳnh Lập Trung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Nhận bài ngày 29 tháng 12 năm 2015, đăng bài ngày 21 tháng 11 năm 2016)

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tách bóc và xử lý thành công vi sợi cellulose từ cuống của cây dừa nước Việt Nam (tCell) bằng các phương pháp tách bóc cơ học và hóa học đơn giản. Vi sợi cellulose sau xử lý được kết hợp với graphene oxide, khử bằng hydrazine (tCell-rGO), đã góp phần làm tăng độ bền nhiệt cũng như nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của polymethyl methacrylate

**Từ khóa:** cuống lá dừa nước, độ bền nhiệt, hydrazine, graphene oxide khử, polymethyl methacrylate, vi sợi cellulose

## MỞ ĐẦU

Xu hướng phát triển của xã hội hiện nay đòi hỏi tìm ra ngày càng nhiều loại vật liệu mới. Để đáp ứng yêu cầu này các vật liệu composite đã ra đời và ngày càng hoàn thiện hơn. Vật liệu composite được biết đến từ những người Ai Cập cổ đại [1], khi đó người ta chỉ quan tâm đến tính năng và khả năng ứng dụng của chúng. Trong đó các vật liệu composite trên nền polymer là một trong những loại composite được sử dụng khá phổ biến, cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp polymer thì các vật liệu composite cũng ngày càng phong phú. Tuy nhiên từ những năm gần đây, các vấn đề về môi trường ngày càng được quan tâm hơn bên cạnh những tính năng sử dụng của vật liệu. Để giải quyết vấn đề này thì việc sử dụng các

(PMMA) trong việc chế tạo vật liệu composite PMMA/tCell-rGO bằng con đường tổng hợp *in situ*. Các kết quả thu được không chỉ hứa hẹn cải thiện được tính thân thiện với môi trường của PMMA mà còn khắc phục được nhược điểm kém bền nhiệt của cellulose trong việc chế tạo các vật liệu polymer composite, nhất là trên các loại polymer nền chịu nhiệt cao như PMMA.

polymer thân thiện môi trường có khả năng phân hủy hoàn toàn như poly lactic acid, polyvinyl alcohol, poly caprolactone... [2] ngày càng được quan tâm hơn. Tuy nhiên giá thành của các loại polymer này tương đối cao và khả năng ứng dụng còn thấp. Một hướng nghiên cứu khác là sử dụng các nguồn polymer thiên nhiên như tinh bột, cellulose, chitosan...[3] đưa vào các pha nền polymer thông dụng như PE, PP [4], PS [5, 6], PMMA [7]... để góp phần cải thiện khả năng phân hủy bảo vệ môi trường của các polymer này thì trở nên phổ biến hơn.

Với nguồn tự nhiên dễ tìm kiếm từ nhiều nguồn khác nhau và giá thành còn thấp mà cellulose là một trong những lựa chọn được nghiên

cứu nhiều trên thế giới trong việc chế tạo các composite thân thiện hơn với môi trường [8]. Cây dừa nước Việt Nam là một trong những loài thực vật khá phổ biến ở miền Tây, trong đó lá của chúng thường được sử dụng như một vật liệu để xây dựng và phần cuống thường không sử dụng tới, gây lãng phí một nguồn cellulose khá lớn (khoảng 35 % [9]), việc tận dụng cellulose từ nguồn vật liệu này có ý nghĩa rất lớn với môi trường. Tuy nhiên một nhược điểm lớn của loại cellulose là kém bền nhiệt, rất dễ chuyển qua màu vàng sẫm ở nhiệt độ cao hơn 100 °C và bắt đầu phân hủy nhiệt ở nhiệt độ cao hơn 200 °C. Điều này làm giảm độ bền nhiệt của các polymer nền và làm hạn chế khả năng gia công bằng các phương pháp nhiệt khi chế tạo các vật liệu composite nhất là với các polymer có nhiệt độ gia công cao như PS, PMMA...[10]. Điều này làm hạn chế khả năng sử dụng của composite cũng như của cellulose trên nhiều loại polymer.

Được phát hiện từ rất lâu nhưng phải tới năm 2010 với giải Nobel của hai nhà vật lý người Anh [11] thì graphene mới được biết tới nhiều và nghiên cứu rộng rãi trên toàn thế giới. Được biết đến như một loại vật liệu mới với những tính năng như độ bền nhiệt, độ dẫn điện, độ truyền qua cao...[12] thì graphene được ứng dụng rất nhiều trong việc làm cải thiện các tính chất điện và nhiệt của các vật liệu khác. Để tổng hợp graphene từ graphene oxide có rất nhiều cách, trong đó phương pháp khử các tấm graphene oxide bằng các tác nhân hóa học như hydrazine hydrat [13], sodium borohydride [14], hydroiodic acid [15]... là phương pháp khá phổ biến và đem lại những hiệu quả tương đối cao. Nghiên cứu này được tiến hành dựa trên những ý tưởng trên với mong muốn sử dụng graphene oxide khử hydrazine như một tác nhân có thể làm cải thiện độ bền nhiệt của vi sợi cellulose tách bóc từ cây dừa nước Việt Nam để từ đó có thể đưa loại sợi này vào làm pha gia cường cho nhựa nền PMMA trong việc chế tạo vật liệu

composite thân thiện môi trường mà không làm ảnh hưởng đến độ bền nhiệt ban đầu của PMMA.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất

Monomer methyl metacrylate (MMA), hydrazine monohydrate ( $C_2N_2 \cdot H_2O$ ) (Merck-Germany), dừa nước (tỉnh Long An, Việt Nam), sodium hydroxide (NaOH), sulfuric acid đậm đặc ( $H_2SO_4$  98 %), sodium hypochlorit (NaClO), dung dịch ammoniac đậm đặc (35 %), sodium persulfat ( $Na_2S_2O_8$ ), sodium bisulfite ( $NaHSO_3$ ) (Guangdong Guanghua Sci-Tech, Trung Quốc), dung dịch hydrochloric acid đậm đặc (HCl 35,5 %), sodium dodecyl sulfate (SDS) (Alrich-Sigma, Germany), graphene oxide (GO) được tổng hợp theo phương pháp Hummer[16]. Hầu như tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp như khi được cung cấp và không trải qua thêm quá trình tinh chế nào, chỉ riêng MMA được chưng cất lại để loại bỏ chất ức chế trước khi sử dụng.

### Thiết bị

Sợi cellulose, PMMA và composite có dạng bột được sấy ở 70 °C trong 4 giờ trước khi được phân tích. Tiến hành phân tích trong vùng số sóng từ 400–4000  $cm^{-1}$ . Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được tiến hành phân tích trên thiết bị Tenser 27, Bruker và nhiễu xạ tia X (XRD) phân tích trên thiết bị D8-Advance, Siement. Độ bền nhiệt của các mẫu sợi và composite được tiến hành phân tích trên Thiết bị phân tích nhiệt khối lượng (TGA) V4.5A TA, Universal từ nhiệt độ phòng tới 800 °C tốc độ 10 °C/ phút trong môi trường khí trơ. Thiết bị quét độ chênh lệch nhiệt lượng (DSC), Metler Toledo, phân tích với tốc độ quét 10 °C/ phút từ nhiệt độ phòng lên 200 °C trong môi trường khí trơ.

### Quy trình tách bóc và xử lý vi sợi cellulose từ cuống lá cây dừa nước Việt Nam

Cuống lá dừa được loại bỏ phần vỏ và chẻ ra thành đoạn dài khoảng 30 cm và dày khoảng 1 cm,

sau đó được phơi từ 4–6 giờ rồi đem cán trên máy cán hai trục. Sau khi cán, sản phẩm được rửa với nước và ngâm với dung dịch NaOH 10 %. Sau 1 giờ trung hòa sản phẩm với dung dịch CH<sub>3</sub>COOH 1 % và nước đến khi pH=7. Cuối cùng tách lấy phân sợi và để khô.

Sợi dừa khô được cắt nhỏ để đạt kích thước từ 2–3 mm, tiếp đó được nghiền và rây để thu được sợi có kích thước đồng đều. Cân 1,00 g sợi dừa nước cho vào bình cầu, thêm 10 mL dung dịch NaOH 5 % rồi nâng nhiệt lên 60 °C. Sau 2 giờ sợi dừa nước được rửa với nước cất đến khi pH≈7, sợi được cho vào bình cầu. Thêm 25 mL dung dịch NaClO 10 % vào bình cầu chứa sợi xử lý kiềm rồi nâng nhiệt lên từ 60–70 °C. Sau 2 giờ sợi dừa nước được rửa với nước cất đến khi pH ≈7 thì thu được sợi dừa nước ở dạng huyền phù được kí hiệu là tCell.

#### **Quy trình chế tạo hỗn hợp vi sợi cellulose và graphene oxide**

Tạo hỗn hợp gồm: 0,10 g GO được cho vào 500 mL nước cất, sau 10–12 giờ khuấy đem phân tán trong 45 phút, sau đó thêm hỗn hợp gồm 0,9 g sợi đã thủy phân và 49 mL nước cất vào hỗn hợp vừa tạo rồi khuấy từ trong 5 giờ ở nhiệt độ phòng [17].

Tổng hợp composite từ hỗn hợp vi sợi cellulose và graphene trên nhựa nền polymethyl methacrylate bằng phương pháp tổng hợp nhũ tương

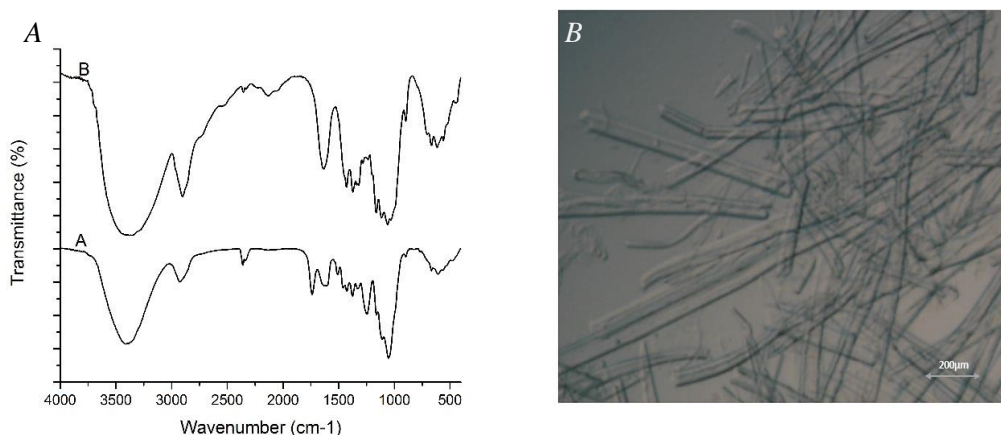
Lắp hệ phản ứng cô lập với với bình cầu ba cổ và hệ thống hoàn lưu. Cho 3,6 g chất hoạt động bề mặt sodium dodecylsulfate (SDS) cho từ từ vào 180 mL nước cất, khuấy đến khi SDS tan hoàn

toàn, sau đó cho tiếp 0,5 g hỗn hợp cellulose và graphene oxide đã tổng hợp trước đó vào hệ dung dịch SDS, khuấy 10–12 giờ. Cuối cùng hỗn hợp được phân tán bằng kỹ thuật siêu âm trong 45 phút rồi cho vào bình cầu ba cổ đã chuẩn bị sẵn và sục khí nitrogen vào hệ phản ứng trong 30 phút để tạo môi trường khí trơ trong hệ, đồng thời giữ hệ phản ứng trong bể đá. Cho 4,5 g MMA vào bình cầu bằng bình nhỏ giọt. Sau khi cho tiếp hỗn hợp 0,45 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> và 0,045 g NaHSO<sub>3</sub> vào hệ phản ứng thì nâng nhiệt của hệ lên 80 °C. Sau 6 giờ phản ứng, hệ được để nguội từ từ. Thêm vào bình cầu dung dịch ammoniac (NH<sub>3</sub>) đậm đặc để hỗn hợp có pH lấy 8–9. Sau cùng 5,00 mL hydrazine monohydrate được thêm vào bình phản ứng và nâng nhiệt lên 95 °C [6]. Sau 4 giờ tháo hệ phản ứng và để nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm được kết tụ lại bằng methanol trong 24 giờ. Phần chất rắn sau khi lắng được thu lại bằng cách lọc dưới áp suất kém, tráng rửa nhiều lần sản phẩm với nước cất để loại bỏ hết tạp chất và monomer chưa phản ứng, cuối cùng sản phẩm được sấy và nghiền mịn, thu được sản phẩm là PMMA/r(tCell-GO).

Ngoài ra trong nghiên cứu còn tiến hành tổng hợp mẫu PMMA không có pha gia cường và composite của PMMA gia cường bằng vi sợi cellulose sau quá trình tách bóc và xử lý bằng cơ học và hóa chất (tCell) theo quy trình tổng hợp nhũ tương tương tự, tuy nhiên không trải qua quá trình khử với hydrazine và hai mẫu được kí hiệu lần lượt là PMMA và PMMA/tCell.

#### **KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

##### **Kết quả tách bóc và xử lý sợi vi sợi cellulose**



**Hình 1.** A. Phổ hồng ngoại của sợi dừa nước Cell (đường A) và sợi đã tách bóc và xử lý tCell (đường B); B. Hình ảnh của các vi sợi đã tách bóc và xử lý tCell.

**Bảng 1.** Bảng tóm tắt một số dao động đặc trưng trong phổ hồng ngoại của Cell và tCell

Vị trí số sóng (cm <sup>-1</sup> )	Loại liên kết [18]
3412	Dao động co giãn của nhóm O-H
2800-2970	Dao động co giãn của nhóm CH <sub>n</sub> (n= 2; 3)
1738	Dao động co giãn của nhóm C=O
1470	Dao động co giãn của nhóm -O-CH <sub>3</sub>
1400-1632	Dao động co giãn của C=C trong vòng thơm
1509	Dao động co giãn của nhóm C=O
1247	Dao động co giãn của nhóm eter -O- giữa vòng thơm và nhóm alkyl
1830-730	Vùng dấu vân tay của lignin
1000-1100	Dao động co giãn của C-O trong C-OH

Như đã biết, ba thành phần chính cấu tạo nên sợi thực vật là cellulose, hemicellulose và lignin. Trong đó, thành phần lignin là thành phần vô định hình có tính chất cơ lý không tốt nên thường được loại bỏ bằng cách xử lý với NaOH và thủy phân trong sulfuric acid để làm giàu thành phần cellulose và tăng khả năng ứng dụng cho sợi thực vật trong lĩnh vực composite. Hình 1A là kết quả phổ hồng ngoại thể hiện các pic dao động đặc trưng của cellulose trước và sau khi được tách bóc và xử lý. Cả hai mẫu hầu như đều tồn tại những pic

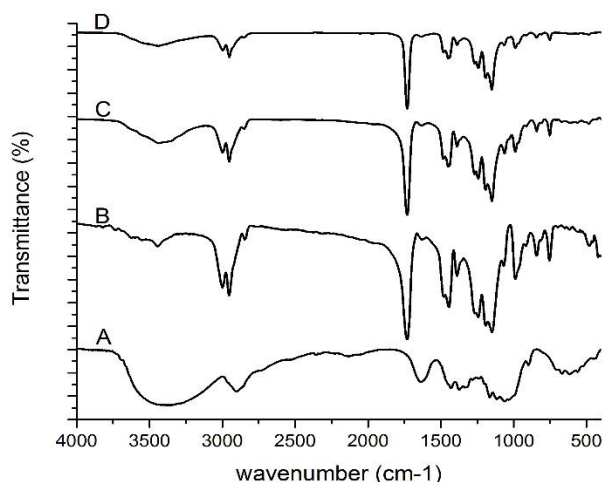
hydroxyl, vòng thơm, alkene, ether... (Bảng 1) trong cấu trúc tuy nhiên vẫn có một số khác biệt. Các pic bầu dao động tại số sóng khoảng 3412 cm<sup>-1</sup> và 1050 cm<sup>-1</sup> của mẫu tCell cho thấy tín hiệu hấp thụ rõ ràng hơn so với Cell, nhất là sự thay đổi trong vùng dấu vân tay trong phổ hồng ngoại của lignin (Bảng 1 và Hình 1A) giữa hai mẫu tCell và Cell nhất là với các pic ở 1738 cm<sup>-1</sup>, 1247 cm<sup>-1</sup>, 1509 cm<sup>-1</sup> có tín hiệu rất yếu và hầu như không nhìn thấy trong phổ của tCell. Kết quả này có thể thấy được một lượng lớn lignin đã được hòa tan

sau quá trình xử lý sợi dừa nước bằng phương pháp tách bóc và xử lý hóa học đơn giản.

Bên cạnh đó, sau quá trình tách bóc và xử lý, sợi được tách khá tốt với kích thước khoảng 50–100  $\mu\text{m}$  trong đường kính (D) sợi và chiều dài sợi khoảng 600–1000  $\mu\text{m}$  (L), tỉ lệ  $L/D \approx 12$  (Hình 1B).

Như vậy bằng con đường xử lý hóa chất và tách bóc cơ học nghiên cứu từ cuống cây dừa nước Việt Nam đã thu được vi sợi cellulose tương đối tinh khiết và có kích thước khá nhỏ trong phạm vi micromet.

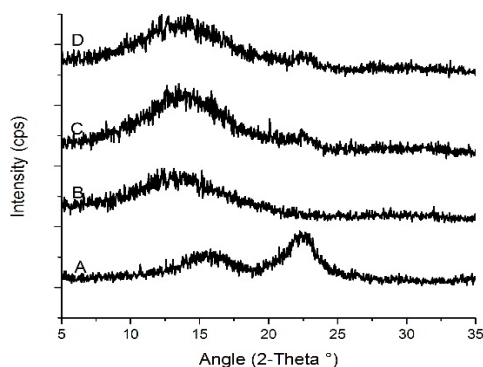
#### Cấu trúc các mẫu composite



**Hình 2.** Phổ hồng ngoại của vi sợi Cellulose tCell (A), PMMA (B), composite PMMA/Cell (C) và composite PMMA/r(tCell-GO) (D).

Hình 2 là phổ hồng ngoại của các mẫu vi sợi cellulose sau tách bóc và xử lý, PMMA, composite nền PMMA gia cường bằng vi sợi cellulose có và không có mặt graphene oxide khử sau quá trình tổng hợp *in situ* bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương. Trong kết quả này nhận thấy hầu như không có sự khác biệt trong phổ hồng ngoại giữa các mẫu composite (Hình 2 đường C và D) và mẫu PMMA ban đầu (Hình 2 đường B). Phổ hồng ngoại của hai mẫu composite xuất hiện những pic dao động đặc trưng của cả PMMA và vi sợi cellulose. Bên cạnh

việc xuất hiện các pic có cường độ mạnh tại 1731  $\text{cm}^{-1}$  là của dao động co giãn của nhóm C=O và hai mũ ở vùng 2900–3000  $\text{cm}^{-1}$  của nhóm  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  đặc trưng trong cấu trúc PMMA, các pic xuất hiện trong vùng số sóng khoảng 3400  $\text{cm}^{-1}$  và 750  $\text{cm}^{-1}$  trong các mẫu composite từ hơn trong phổ hồng ngoại của PMMA không được gia cường là do các dao động co giãn của nhóm  $-\text{OH}$  và dao động uốn cong của nhóm  $-\text{OH}$  trong cellulose. Điều này cho thấy đã đưa được các vi sợi cellulose phân tán vào pha nền PMMA trong các mẫu composite.

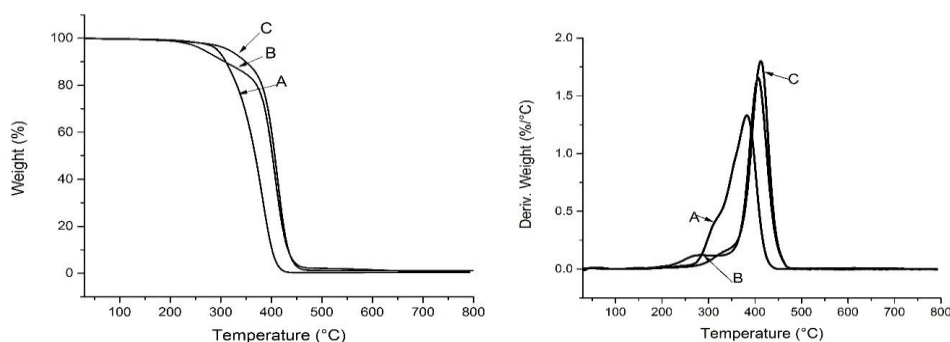


**Hình 3.** Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vi sợi Cellulose tCell (A), PMMA trắng (B), composite PMMA/Cell (C) và composite PMMA/r(tCell-GO) (D)

Trong giảm đồ XRD của vi sợi cellulose xuất hiện hai pic ở  $2\theta \approx 22^\circ$  và ở  $2\theta \approx 16^\circ$  có cường độ yếu (Hình 3-đường A) đặc trưng cấu trúc kết tinh của cellulose, các pic này gần như bị che lấp trong giảm đồ XRD của hai mẫu composite khi có sự hiện diện PMMA (Hình 3-đường C và D), chỉ quan sát được một pic trải rộng trong vùng  $2\theta$  khoảng từ 100 đến 180 là vùng đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của PMMA (Hình 3-đường B) và xuất hiện một vai có tín hiệu thu được rất thấp tại  $2\theta$  khoảng

$22^\circ$  tương tự như trong giảm đồ của cellulose. Như vậy sự hiện diện của các mạch phân tử PMMA đã làm ảnh hưởng đến cấu trúc kết tinh của cellulose hay nói khác hơn là đã có sự phân tán của các chuỗi phân tử cellulose trên polymer nền vì có sự thay đổi trong cấu trúc kết tinh của các chuỗi phân tử cellulose làm chúng mất đi tính trật tự ban đầu vì bị xáo trộn và nằm xen lẫn vào pha nền PMMA.

#### Tính chất nhiệt các mẫu composite



**Hình 4.** A. Giảm đồ TGA và B. Giảm đồ DTG của mẫu PMMA (A), composite PMMA/tCell (B) và PMMA/r(tCell-GO)(C)

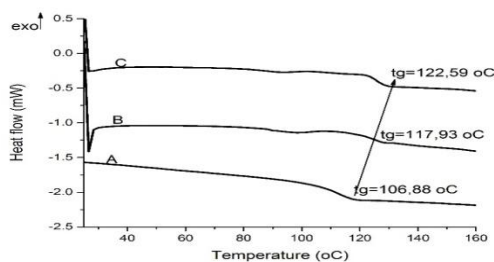
**Bảng 2.** Tóm tắt các kết quả phân tích TGA của các mẫu PMMA, composite PMMA/tCell và PMMA/r(tCell-GO)

Mẫu	Giai đoạn 1		Giai đoạn 2		Khối lượng còn lại ở 800 °C (%)
	T <sub>i</sub> *(°C)	T <sub>m</sub> *(°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	
PMMA	-	-	345,21	381,84	0,480
PMMA/tCell	240,51	278,53	378,92	406,86	0,603
PMMA/r(tCell-GO10)	294,30	330,99	384,38	412,51	1,125

\*T<sub>i</sub>: nhiệt độ bắt đầu phân hủy; T<sub>m</sub>: nhiệt độ tại điểm phân hủy cực đại.

Kết quả phân tích sự phân hủy theo nhiệt độ các mẫu polymer nền PMMA và hai mẫu composite (Hình 4) thấy với việc đưa thêm thành phần cellulose kém bền nhiệt vào polymer nền PMMA đã làm cho các mẫu composite phân hủy sớm hơn và phân hủy trong hai giai đoạn chính thay vì một giai đoạn như trong giản đồ của PMMA trắng. Trong đó, giai đoạn phân hủy đầu được xem như giai đoạn phân hủy của thành phần vi sợi cellulose trong composit, trong đó mẫu PMMA/r(tCell-GO) có nhiệt độ phân hủy trong giai đoạn này cao hơn so với mẫu PMMA/tCell (Bảng 2) khoảng 50 °C trong nhiệt độ bắt đầu phân hủy và nhiệt độ phân hủy tại điểm phân hủy cực đại trong giai đoạn một. Kết quả này cho thấy hiệu quả bảo vệ của các tấm graphene oxide khử lên các mạch phân tử cellulose.

Ở giai đoạn phân hủy nhiệt thứ hai là giai đoạn phân hủy chính của nhựa nền PMMA cũng cho thấy sự tăng độ bền nhiệt trong các mẫu composite so với mẫu PMMA trắng ban đầu. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy trong giai đoạn hai tăng khoảng 33 °C và 39 °C tương ứng với mẫu composit không có và có gia cường thêm graphene oxide khử, việc tương tác tốt giữa pha nền PMMA và vi sợi cellulose là một trong những nguyên nhân làm tăng độ bền nhiệt của các mẫu composite ngoài ra với sự hiện diện của graphene oxide khử không chỉ bảo vệ tốt hơn cho vi sợi cellulose mà còn đóng vai trò như các nút thắt làm các mạch phân tử PMMA bền nhiệt hơn và khó bị phân hủy dưới tác dụng của nhiệt độ như trong trường hợp chỉ có PMMA.



**Hình 5.** Giản đồ DSC của PMMA (A), composite PMMA/tCell (B) và PMMA/r(tCell-GO)

Nhiệt độ thủy tinh hóa ( $T_g$ ) của mẫu PMMA và hai mẫu composite được xác định qua giản đồ DSC (Hình 5). Kết quả cho thấy nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của các mẫu composite PMMA/tCell và PMMA/r(tCell-GO) đều cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của PMMA trắng từ  $11\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  tương ứng với mẫu PMMA/tCell và PMMA/r(tCell-GO), được xem là do sự có mặt của các vi sợi cellulose đã được tách bóc và xử lý để loại bỏ bớt lignin và nhất là khi có thêm graphene oxide khử càng làm tăng thêm sự tương tác giữa nhựa nền PMMA và vi sợi cellulose, từ đó làm các mạch polymer khó chuyển động hơn, trở nên cứng hơn và phải cung cấp một nhiệt lượng cao hơn để các mạch polymer có thể chuyển qua trạng thái mềm dẻo hơn sau  $T_g$ . Kết quả này cũng phù hợp với kết quả trước đó trong phân tích nhiệt phân hủy (Hình 4). Có thể thấy rõ trong kết quả phân tích DSC này là sự tăng nhiệt độ thủy tinh hóa giữa hai mẫu composite có và không có mặt graphen oxid khử với  $T_g$  lệch nhau khoảng  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (sai số phép đo là 1,0 %), trong đó giá trị  $T_g$  của polymer cho biết nhiệt độ mà tại đó polymer chuyển từ trạng thái cứng rắn sang mềm dẻo, nên giá trị  $T_g$  càng cao thì cho thấy độ cứng của polymer đó càng cao và từ đó làm tăng phạm vi ứng dụng của loại vật liệu này. Kết quả này một lần nữa xác định rõ hơn về

hiệu quả của việc đưa thêm graphene oxide khử vào trong một composite có khả năng phân hủy sinh học như PMMA và vi sợi cellulose trong việc làm tăng độ cứng, sự tương tác và cải thiện độ bền nhiệt.

#### KẾT LUẬN

Bằng việc đưa thêm graphene oxide khử như một thành phần trong composite thân thiện môi trường như composite của polymethyl methacrylate và vi sợi cellulose nghiên cứu đã cho thấy một vai trò mới của graphene oxide khử bằng hydrazine không chỉ làm gia tăng sự tương tác giữa pha nền và pha gia cường từ đó làm tăng độ cứng của vật liệu mà còn có ý nghĩa rất lớn trong việc cải thiện độ bền nhiệt của vi sợi cellulose cũng như của nhựa nền polymethyl methacrylate trong việc chế tạo các vật liệu composite. Kết quả từ nghiên cứu này còn mở ra thêm nhiều tiềm năng ứng dụng khác cho vi sợi cellulose được tách từ cuống lá cây dừa nước của Việt Nam trên nhiều loại nhựa nền khác trong lĩnh vực chế tạo các vật liệu composite thân thiện với môi trường.

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ tài trợ của đề tài cấp Đại Học Quốc Gia loại C mã số đề tài C2015-18-16.



# Effect of the reduced-graphene oxide on the structure and thermal properties of composite PMMA/micro-cellulose fibers from petioles of Vietnamese nipa palm tree

- Nguyen Tuong Vy
- Do Thi Tuyet Nhung
- Nguyen Thi Thuong Thuong
- Huynh Lap Trung

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*This study separated and treated successfully micro-cellulose fibers from petioles of Vietnamese nipa palm tree (tCell) by simple mechanical and chemical methods. The combination of the treated micro-cellulose fibers and reduced-graphene oxide by hydrazine hydrate (tCell-RGO) increases the thermal stability and the glass transition*

*temperature of polymethylmethacrylate (PMMA) in synthesis composite by in situ emulsion method. The study improves the environmental friendliness of PMMA and overcome the disadvantages of low thermal decomposition of cellulose in preparation of polymer composites, especially kinds of heat-stable polymers as PMMA.*

**Keywords:** Hydrazine hydrate, micro-cellulose, petiole of nipa palm tree, polymethylmethacrylate, reduce-graphene oxide, thermal stability

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. G.D. Shaffer, An Archaeomagnetic Study of a Wattle and Daub Building Collapse, *Journal of Field Archaeology*, 20, 59–75 (1993).
- [2]. S. Karlsson, A.C. Albertsson, Biodegradable polymers and environmental interaction, *Polymer Engineering & Science*, 38, 1251–1253 (1998).
- [3]. J. Sahari, S.M. Sapuan, Natural fiber reinforced biodegradable polymer composite, *Reviews on Advanced Materials Science*, 30, 166–174 (2011).
- [4]. M.R. Amin, B.F. Abu-Sharkh, M. Al-Harhi, Effect of starch addition on the properties of low density polyethylene for developing environmentally degradable plastic bags, *Journal of Chemical Engineering*, 26, 1, 38–40 (2012).
- [5]. M. Berruezo, L. Ludueña, E. Rodriguez, V. Alvarez, Preparation and characterization of polystyrene/starch blends for packaging applications, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 30, 141–161 (2014).
- [6]. S.R. Acharyulu, N. Prakash, P.N. Sudha, Chitosan blended polystyrene synthesis and its use to remove the toxic effects of chromium and copper from industrial wastewater, *Der Pharma Chemica*, 6, 177 (2014).
- [7]. S. Sain, S. Sengupta, A. Kar, A. Mukhopadhyay, S. Sengupta, T. Kar, D. Ray, Effect of modified cellulose fibres on the biodegradation behaviour of in-situ formed PMMA/cellulose composites in soil environment: Isolation and identification of the composite degrading fungus, *Polymer Degradation and Stability*, 99, 156-165 (2014).

- [8]. K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych, Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science*, 34, 982–1021 (2009).
- [9]. P. Tamunaidu, S. Saka, Chemical characterization of various parts of nipa palm (*Nypa fruticans*), *Industrial Crops and Products*, 34, 1423–1428 (2011).
- [10]. C. Chuai, K. Almdal, J. Lyngaae-Jørgensen, Thermal behavior and properties of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 609–620 (2004).
- [11]. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Material*, 6, 183-191 (2007).
- [12]. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J. R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, 22, 3906–3924 (2010).
- [13]. S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, 49, 3019–3023 (2011).
- [14]. H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.-S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J.M. Kim, J.Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance, *Advanced Functional Materials*, 19, 1987–1992 (2009).
- [15]. A. Choudhury, J.H. Park, S.Y. Park, Effect of hydroiodic acid-reduction of graphene oxide on electrical properties of polybenzimidazobenzophenanthroline/graphene oxide nanocomposites, *Macromolecular Research*, 21, 1254–1262 (2013).
- [16]. Y.K. Yang, C.E. He, R.G. Peng, A. Baji, X.S. Du, Y.L. Huang, X.L. Xie, Y.W. Mai, Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 5666–5675 (2012).
- [17]. N. Graupner, A.S. Herrmann, J. Müssig, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 810–821 (2009).
- [18]. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781–1788 (2007).