

## Tổng hợp vật liệu xốp cách nhiệt thân thiện với môi trường

Trong một thời gian dài, các vật liệu xốp bọt biển dựa trên polystyrene đã được khuyến khích sử dụng cho các mục đích lưu trữ và tiết kiệm năng lượng nhờ khả năng cách nhiệt hiệu quả. Tuy nhiên, những vật liệu này luôn ẩn chứa nguy cơ gây nguy hiểm đến sức khỏe con người cũng như môi trường sống do thành phần styrene độc hại và tính chất không phân hủy sinh học của chúng. Gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Amir Ameli (Phòng thí nghiệm Vật liệu y sinh, Đại học bang Washington, Hoa Kỳ) đã đề nghị tổng hợp một vật liệu xốp bọt biển mới dựa trên các tinh thể nano cellulose được khâu mạng với polyvinyl alcohol, thông qua tác nhân 1,2,3,4-butane tetracarboxylic acid. Vật liệu này không chỉ chứa các thành phần thân thiện với môi trường mà còn sở hữu đồng thời khả năng cách nhiệt hiệu quả và độ bền cơ lý vượt trội, hứa hẹn cho nhiều ứng dụng trong công nghiệp và cuộc sống.

### Vật liệu xốp bọt biển dựa trên polystyrene

Tiết kiệm năng lượng cũng như sử dụng năng lượng hiệu quả hơn hiện đang là một trong những thách thức lớn đối với nền văn minh nhân loại. Nhiều nỗ lực, giải pháp đã được giới nghiên cứu phát triển và triển khai không chỉ nhằm hạn chế thất thoát năng lượng từ những hoạt động sản xuất công nghiệp mà còn giảm thiểu sự tiêu thụ năng lượng trong những hoạt động, sinh hoạt đời thường [1, 2]. Trong những giải pháp đã được đề nghị, các vật liệu cách nhiệt thường xuyên được khuyến khích sử dụng nhờ khả năng lưu trữ, bảo quản năng lượng, thích hợp ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm xây dựng, vận tải và cả trong công nghiệp bao bì. Các vật liệu cách nhiệt này đa phần có nguồn gốc từ dầu mỏ, dựa trên cấu trúc polystyrene mở rộng nên sở hữu đặc tính nhẹ, cách nhiệt hiệu quả (hình 1) [3, 4]. Tuy nhiên, do có thành phần polystyrene, vốn được tạo thành từ các đơn vị styrene độc hại, chúng luôn ẩn chứa nguy cơ gây nguy hiểm đối với sức khỏe người tiêu dùng. Đồng thời, các vật liệu cách nhiệt này rất dễ bùng cháy khi tiếp xúc với lửa [5]. Hơn nữa, polystyrene không có khả năng tự phân hủy

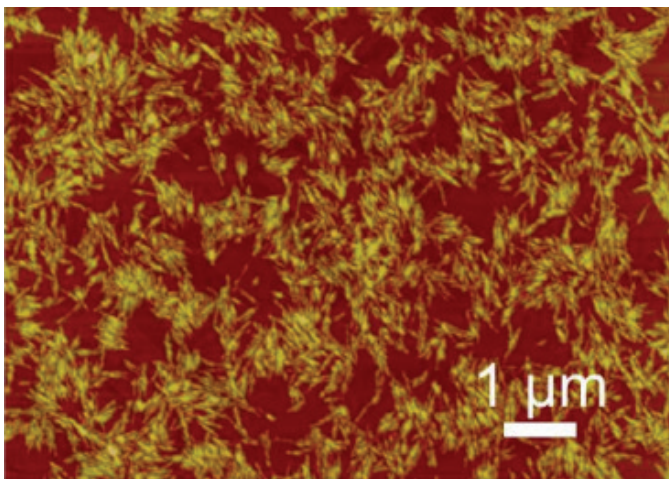
sinh học, từ đó gây ra nhiều vấn đề trong quá trình chôn lấp, xử lý. Chính vì vậy, nhiều nhà khoa học đã đề nghị cần phải thay thế các vật liệu cách nhiệt dựa trên polystyrene bằng những vật liệu mới xanh hơn, sạch hơn, đồng thời vẫn sở hữu khả năng cách nhiệt hiệu quả. Cụ thể những vật liệu mới này phải vừa an toàn với con người và môi trường, vừa có hệ số truyền nhiệt ( $\lambda$ ) thấp hơn hoặc bằng với polystyrene thương mại ( $\lambda = 0,030-0,044 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [1].



Hình 1. Vật liệu xốp bọt biển thương mại dựa trên polystyrene.

### **Ứng dụng nano cellulose trong việc chế tạo vật liệu cách nhiệt**

Cellulose là một trong những polymer thiên nhiên có hàm lượng phong phú nhất trên trái đất, ước tính hàng năm có khoảng  $7,5 \times 10^{10}$  tấn được khai thác [6]. Quá trình khai thác cellulose chủ yếu được thực hiện từ các thành phần giàu cellulose như gỗ, cotton hay một số sản phẩm tự nhiên như vi khuẩn, thông qua con đường thủy giải trong môi trường acid nhằm tạo ra các tinh thể nano cellulose (NCC) [7]. Các tinh thể nano này có cấu trúc tinh thể ổn định với nhiều ưu điểm hứa hẹn, bao gồm diện tích bề mặt riêng lớn, có độ dẫn điện thấp, có độ bền cơ lý cao, đồng thời tương thích sinh học và có thể bị phân hủy sinh học. Nhờ những đặc điểm này, NCC đã thu hút một số lượng lớn các công trình nghiên cứu, cả theo hướng cơ bản lẫn ứng dụng [8]. Chẳng hạn, NCC đã được nghiên cứu và ứng dụng như một vật liệu thay thế trong lĩnh vực y sinh. Các hạt tinh thể này cũng được thử nghiệm làm phụ gia gia cường trong một vài vật liệu nanocomposite như sợi nano hay phim nano [9, 10].



Hình 2. Ảnh kính hiển vi lực nguyên tử của các tinh thể NCC thu được theo con đường thủy giải.

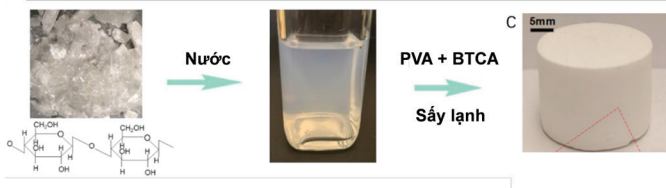
Xuất phát từ những quan sát trên, nhiều nhà khoa học cho rằng NCC hoàn toàn có thể được sử dụng nhằm chế tạo các tấm xốp bọt biển trọng lượng nhẹ có khả năng cách điện tốt [11, 12]. Chẳng hạn, trong nghiên cứu của mình, Wicklein và cs đã tổng hợp thành công tấm xốp bọt biển dựa trên sợi nano cellulose với tỷ trọng thấp và khả năng cách nhiệt ấn tượng chỉ bằng phương pháp đúc lạnh [4]. Điểm chú ý trong công trình này là nhóm nghiên cứu đã sử dụng acid boric làm tác nhân khâu mạng, đồng

thời đưa thêm graphene oxide vào mạng cellulose nhằm gia tăng tính chất cơ lý của thành phẩm. Mặc dù vậy, tấm xốp bọt biển vẫn còn thể hiện đặc tính dị hướng cao, đồng thời độ bền cơ học vẫn còn kém hơn so với các vật liệu bọt xốp truyền thống khác. Hơn nữa, việc đưa thành phần graphene oxide vào phối liệu có nguy cơ gây gia tăng độ dẫn nhiệt, từ đó làm hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu này cho mục đích cách nhiệt hiệu quả. Chính vì vậy, gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Amir Ameli và cs (Phòng thí nghiệm Vật liệu y sinh, Đại học bang Washington, Hoa Kỳ) đã đề nghị một quy trình mới nhằm tổng hợp xanh vật liệu xốp bọt biển cách nhiệt dựa trên việc kết hợp NCC và polyvinyl alcohol (PVA), một polymer tan trong nước và không độc hại nhằm làm tăng độ dẻo của sản phẩm [13]. Đồng thời, thay vì sử dụng graphene oxide, GS Ameli đã đề nghị sử dụng 1,2,3,4-butane tetracarboxylic acid (BTCA) làm tác nhân khâu mạng để nối NCC và PVA với nhau, từ đó giúp gia tăng độ bền cơ lý mà không làm tăng độ dẫn nhiệt của vật liệu.

### **Tổng hợp hệ vật liệu ghép nối PVA/BTCA/NCC**

Để có thể tổng hợp nên các tấm xốp bọt biển cách nhiệt thế hệ mới, GS Ameli và các cộng sự đã sử dụng bột giấy được nghiền sẵn từ nhà máy Wiley. Bột giấy này sẽ được tẩy trắng và thủy giải bởi dung dịch acid sulfuric 64,5% ở 45°C trong vòng 25 phút, nước cất được dùng để chấm dứt quá trình thủy phân trong acid. Hệ huyền phù thành phẩm tiếp tục được thẩm tách với dòng nước cất trong ít nhất 5 ngày để loại bỏ acid và các hợp chất đường tan. Cuối cùng, nước được tách khỏi huyền phù thông qua quá trình lọc để thu được NCC.

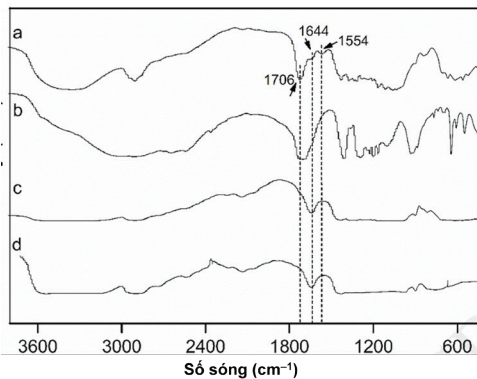
Ở giai đoạn thứ hai, bột NCC được phân tán vào nước (đạt nồng độ 2%) dưới sóng siêu âm trong một giờ. PVA được cho vào trong hệ với tỷ lệ khối lượng PVA:NCC là 0,10:1,00. Hệ được đun lên 90°C, khuấy trộn liên tục trong 2 giờ để hòa tan hoàn toàn PVA. Tiếp theo, BTCA (tác nhân khâu mạng) và dipotassium phosphate (xúc tác) được cho vào dung dịch để tiến hành quá trình trùng hợp tạo polymer ghép nối. Tiếp theo, hỗn hợp dung dịch được đặt trong ống polytetrafluoroethylene và giữ trong tủ đông -20°C trong 6 giờ để hoàn tất quá trình đóng rắn. Cuối cùng, mẫu đông này được sấy khô ở áp suất thấp trong 48 giờ để thăng hoa nước và thu được vật liệu xốp bọt biển thành phẩm, ký hiệu PVA/BTCA/NCC (hình 3).



Hình 3. Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp vật liệu xốp PVA/BTCA/NCC.

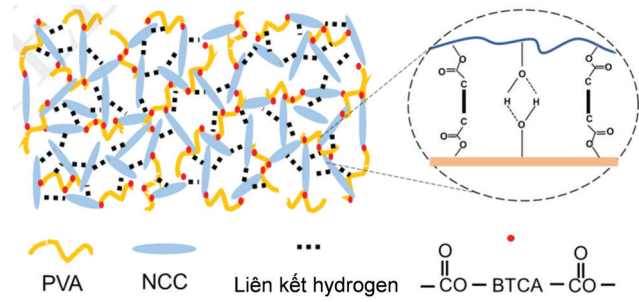
**Đặc tính cơ lý và cách nhiệt của hệ vật liệu PVA/BTCA/NCC**

Hình 4 so sánh phổ hồng ngoại (FTIR) giữa các mẫu PVA/BTCA/NCC, BTCA, PVA/NCC (mẫu không sử dụng BTCA) và NCC. Phổ FTIR của mẫu PVA/BTCA/NCC cho thấy một vùng hấp thụ rộng ở xung quanh 3500 cm<sup>-1</sup>, tương ứng với liên kết hydrogen được hình thành giữa PVA và NCC. Bên cạnh đó, mũi tín hiệu ở 1706 cm<sup>-1</sup> được cho là dao động của các nhóm carboxyl trên bề mặt của mẫu này. So với nhóm carboxyl của BTCA, mẫu PVA/BTCA/NCC còn thể hiện một peak nhỏ ở 1554 cm<sup>-1</sup>, khẳng định có liên kết ester được hình thành.



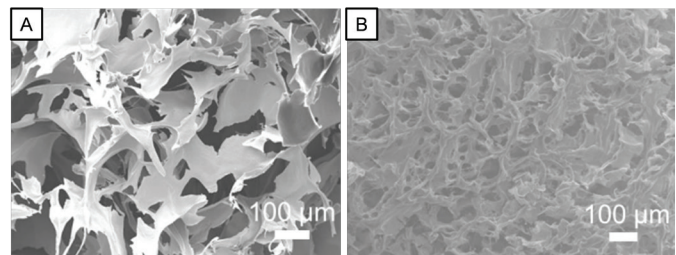
Hình 4. Phổ hồng ngoại của các mẫu: (a) PVA/BTCA/NCC, (b) BTCA, (c) PVA/NCC và (d) NCC tinh khiết.

Những điều này cho thấy, trong quá trình tổng hợp, với sự hiện diện của xúc tác dipotassium phosphate, nhiều khả năng anhydride đã được hình thành trong dung dịch, qua đó xúc tiến sự hình thành liên kết este giữa các nhóm acid carboxylic trên BTCA và các nhóm hydroxyl của NCC. Mặt khác, BTCA cũng có thể hình thành liên kết este với các nhóm hydroxyl của PVA [14], qua đó đóng vai trò như một chất kết dính NCC với PVA (hình 5). Đồng thời, các liên kết hydrogen nội phân tử và liên phân tử giữa PVA và NCC cũng góp phần thúc đẩy quá trình khâu mạng của hỗn hợp.



Hình 5. Liên kết bên trong cấu trúc khâu mạng của hệ vật liệu PVA/BTCA/NCC.

Hình 6 so sánh ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của hai vật liệu xốp bọt biển được điều chế từ NCC tinh khiết và từ NCC kết hợp PVA với tác nhân khâu mạng BTCA. Cả hai mẫu vật liệu này đều thể hiện một cấu trúc sắp xếp rối loạn cao với nhiều kiến trúc đường hầm đan cài vào nhau. Tuy nhiên, kích thước các lỗ xốp trong mẫu PVA/BTCA/NCC được xác định chỉ khoảng từ 50 đến 100 μm, nhỏ hơn đáng kể so với lỗ xốp của mẫu NCC tinh khiết. Kết quả này một lần nữa cho thấy vai trò của BTCA trong việc thúc đẩy quá trình hình thành liên kết chặt chẽ giữa PVA và NCC.



Hình 6. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu vật liệu xốp bọt biển: (A) NCC tinh khiết và (B) PVA/BTCA/NCC.

Nhờ kích thước lỗ xốp nhỏ cùng với liên kết chặt chẽ giữa các thành phần cấu tạo, PVA/BTCA/NCC cho độ bền cơ lý cao hơn hẳn so với các mẫu NCC tinh khiết hay PVA/NCC. Trong thử nghiệm đo cường độ, để đạt độ biến dạng 50% đối với mẫu NCC tinh khiết, nhóm nghiên cứu chỉ cần gây ra một ứng suất khoảng 4 kPa, chứng tỏ NCC tinh khiết có độ bền cơ lý rất hạn chế, dễ dàng bị gãy đổ khi áp tải. Khi bổ sung thành phần PVA vào mà không sử dụng BTCA, các dây PVA có khả năng đã bao phủ các tinh thể NCC, cùng kết tinh với NCC trong quá trình đóng rắn. Nhờ vậy, ứng suất để gây ra biến dạng

50% ở mẫu PVA/NCC tăng lên khoảng 17 kPa. Tuy nhiên, độ bền cơ lý này vẫn còn thấp (< 20 kPa), xuất phát từ sự thiếu vắng các liên kết hóa học thực sự giữa pha dẻo PVA và pha cứng NCC. Chỉ khi bổ sung thêm thành phần BTCA, độ bền cơ lý của vật liệu mới gia tăng vượt trội, đạt ứng suất 73 kPa ứng với độ biến dạng 50%, gấp 18 lần so với NCC tinh khiết. Sự gia tăng vượt trội về cường lực này xuất phát từ mạng lưới khâu mạng hóa học 3 chiều hình thành giữa PVA và NCC thông qua tác động của BTCA. Trong mạng lưới này, PVA cung cấp sự dẻo dai cho vật liệu, trong khi NCC chịu trách nhiệm cho độ bền và độ cứng.

Không chỉ giúp gia tăng độ bền cơ lý, việc sử dụng PVA kết hợp NCC còn giúp giảm thiểu hiệu quả độ dẫn nhiệt của vật liệu xốp bọt biển. Thật vậy, trong các mẫu vật liệu xốp bọt biển, hơn 98% thể tích vật liệu là không khí, vì vậy sự truyền nhiệt trong pha khí trở thành cơ chế dẫn nhiệt chủ yếu. Mẫu xốp NCC tinh khiết thể hiện độ dẫn nhiệt đạt  $0,041 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  trong khi mẫu PVA/BTCA/NCC chỉ thể hiện độ dẫn nhiệt khoảng  $0,027 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , giảm đi khoảng 35%. Điều này có thể được giải thích nhờ vào cấu trúc đường hầm với những lỗ xốp nhỏ của mẫu PVA/BTCA/NCC. Khi kích thước các lỗ xốp và đường hầm càng nhỏ, sự di chuyển của các phân tử khí càng bị hạn chế, từ đó khiến cho quá trình truyền nhiệt càng ngày càng kém hiệu quả [15].

Như vậy, bằng việc kết hợp các thành phần không độc hại, bao gồm PVA, NCC và BTCA thông qua một quy trình hóa học xanh và đơn giản, nhóm nghiên cứu của GS Ameli đã tổng hợp thành công vật liệu xốp bọt biển vừa có khả năng cách nhiệt hiệu quả (độ dẫn nhiệt nhỏ hơn  $0,030 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), vừa có độ bền cơ lý vượt trội so với các vật liệu xốp bọt biển truyền thống. Vật liệu mới này vì vậy không chỉ có nhiều triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực dự trữ năng lượng mà còn thân thiện với môi trường, góp phần đảm bảo cho sự phát triển bền vững.

**Lê Tiến Khoa (tổng hợp)**

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] E. Cuce, P.M. Cuce, C.J. Wood, S.B. Riffat (2014), "Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **34**, pp.273-299.

[2] Y. Li, Q. Fu, S. Yu, M. Yan, L. Berglund (2016), "Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: combining functional and structural performance", *Biomacromolecules*, **17(4)**, pp.1358-1364.

[3] A.J. Svagan, L.A. Berglund, P. Jensen (2011), "Cellulose nanocomposite biopolymer foam-hierarchical structure effects on energy absorption", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3(5)**, pp.1411-1417.

[4] B. Wicklein, A. Kocjan, G. Salazar-Alvarez, F. Carosio, G. Camino, M. Antonietti, L. Bergstrom (2015), "Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide", *Nature Nanotech.*, **10(3)**, pp.277-283.

[5] A.A. Stec, T.R. Hull (2011), "Assessment of the fire toxicity of building insulation materials", *Energ. Build.*, **43(2-3)**, pp.498-506.

[6] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas (2010), "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications", *Chem. Rev.*, **110(6)**, pp.3479-3500.

[7] S. Iwamoto, W. Kai, A. Isogai, T. Iwata (2009), "Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy", *Biomacromolecules*, **10(9)**, pp.2571-2576.

[8] H. Khalil, A. Bhat, A.I. Yusra (2012), "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review", *Carbohydrate Polymers*, **87(2)**, pp.963-979.

[9] J. Korhonen, M. Kettunen, R. Ras, O. Ikkala (2011), "Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3(6)**, pp.1813-1816.

[10] T. Keplinger, X. Wang, L. Burgert (2019), "Nanofibrillated cellulose composites and wood derived scaffolds for functional materials", *J. Mater. Chem. A*, **7**, pp.2981-2992.

[11] N.T. Cervin, E. Johansson, P.A. Larsson (2016), "Strong, water-durable, and wet-resilient cellulose nanofibril stabilized foams from oven drying", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8(18)**, pp.11682-11689.

[12] G. Gentile, M. Cocca, R. Avolio, M. Errico, M.J.P. Avella (2018), "Effect of microfibrillated cellulose on microstructure and properties of poly(vinyl alcohol) foams", *Polymers*, **10(8)**, pp.813-820.

[13] P. Wang, N. Aliheidari, X. Zhang, A. Ameli (2019), "Strong ultralight foams based on nanocrystalline cellulose for high-performance insulation", *Carbohydrate Polymers*, **218**, pp.103-111.

[14] W. Huang, Y. Xing, Y. Yu, S. Shang, J. Dai (2011), "Enhanced washing durability of hydrophobic coating on cellulose fabric using polycarboxylic acids", *Appl. Surf. Sci.*, **257(9)**, pp.4443-4448.

[15] B. Notario, J. Pinto, E. Solorzano, J.A. De Saja, M. Dumon, M. Rodríguez-Pérez (2015), "Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams", *Polymer*, **56**, pp.57-67.