

TỔNG HỢP MÀNG COMPOSITE PHÂN HỦY SINH HỌC TỪ POLYVINYL ALCOHOL VÀ MICROFIBRILLATED CELLULOSE

Nguyễn Thị Thanh Hiền⁽¹⁾, Huỳnh Văn Tiến⁽¹⁾, Nguyễn Bích Phương⁽¹⁾

⁽¹⁾ Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP. HCM

Ngày nhận 11/11/2016; Chấp nhận đăng 15/01/2017; Email: hienntt@cntp.edu.vn

Tóm tắt

Màng composite được kết hợp từ các polymer dễ phân hủy sinh học polyvinyl alcohol (PVA) và microfibrillated cellulose (MFC) đạt độ bền cơ tốt. Với mẫu PVA/MFC tỉ lệ 70/30 có mặt chất tạo liên kết ngang glyoxal đạt kết quả khả quan. Độ bền kéo đứt 37.53 Mpa, mô đun Young 538.85MPa. Kết quả SEM cho thấy sự đồng nhất cấu hình của MFC trong PVA như khẳng định thêm vai trò tạo liên kết của glyoxal. Bên cạnh đó, hàm lượng MFC càng cao thì mẫu càng dễ phân hủy trong môi trường. Để cải thiện độ giãn dài của mẫu thì kết hợp thêm chất hóa dẻo. Các kết quả trên hứa hẹn màng composite PVA-MFC này trở thành sản phẩm thân thiện môi trường có thể thay thế sản phẩm không phân hủy truyền thống.

Từ khóa: màng composite, phân hủy, sinh học

Abstract

SYNTHESIZING BIODEGRADABLE COMPOSITE FROM POLY VINYL ALCOHOL AND MICROFIBRILLATED CELLULOSE

Composite membranes which are combined from the biodegradable polymer PVA (polyvinyl alcohol) and MFC (microfibrillated cellulose) have a good mechanical strength. A film with ratio PVA/MFC 70:30 that has a chemical crosslinking glyoxal gets a positive result. The tensile strength is 37.53 Mpa and high value of Young's modulus is 538.85 Mpa. SEM result shows the uniformly distribution of PVA-MFC that gives definitely the role of glyoxal in linking PVA, MFC or both PVA-MFC structure. Besides, the more MFC contents, the more decomposition of films in enviroment. To improve elongation of membranes may be combined with the plasticiser. These composites could be environmentally friendly products that can replace today's traditional non-biodegradable plastics.

1. Giới thiệu

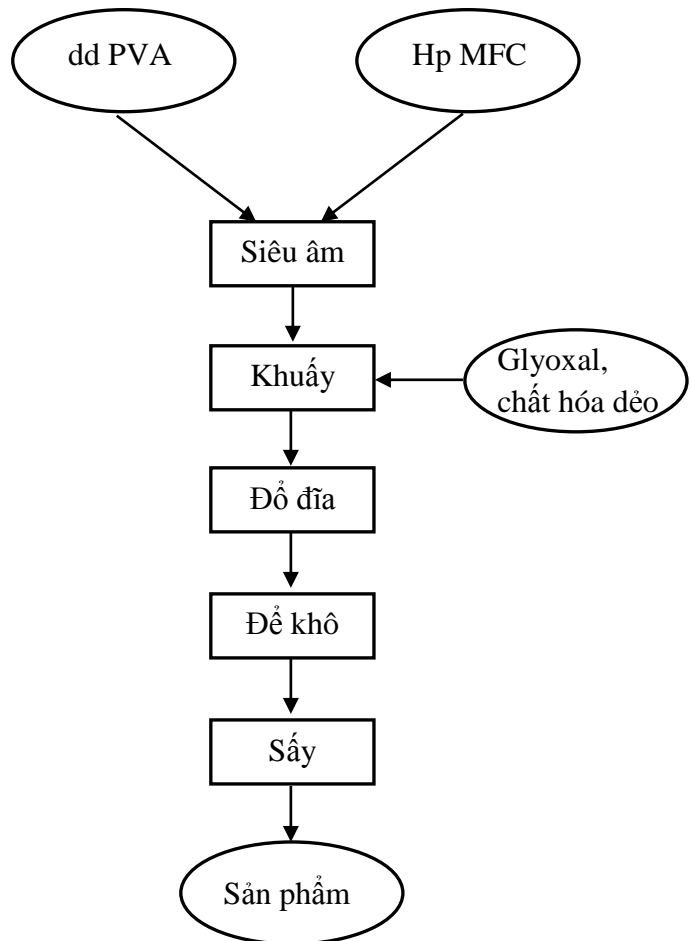
Nhu cầu sử dụng nhựa, composite hiện nay rất cao, gần như lĩnh vực nào cũng có. Các sản phẩm từ nhựa đem lại lợi ích tuyệt vời cho cuộc sống. Trên thực tế gần như hầu hết các sản phẩm nhựa, composite rất khó bị phân hủy khi thải bỏ và nó đang trở thành một nguồn thải gây ô nhiễm môi trường rất lớn. Việc nghiên cứu tìm polymer dễ phân hủy để thay thế là yêu cầu cần thiết. Những polymer dễ phân hủy thường có nguồn gốc tự nhiên như tinh bột, cellulose... không đảm bảo các tính năng cơ lí để làm sản phẩm. Xu hướng hiện tại là nghiên cứu các hỗn hợp polymer để tạo composite vừa đảm bảo tính cơ lí vừa dễ bị phân hủy khi thải bỏ trong môi trường tự nhiên là điều quan tâm. PVA là loại polymer nhiệt dẻo, dễ tạo màng, độ bền kéo khá

tốt, độ cứng, độ bền lực kém. Trong phân tử PVA có liên kết đơn C-C nên rất dễ phân hủy. Khả năng chống thấm khí, chịu dầu mỡ và dung môi của PVA tốt nhưng do tính thấm nước lớn, dễ hấp thu hơi ẩm nên độ ổn định kích thước kém.[1]. Trong khi đó MFC là một loại polymer có cấu trúc tinh thể, có định hướng, dễ phân hủy sinh học. MFC được tách chiết từ những thực vật nhiều chất xơ như: đay, bông, xơ dừa, tre... hay phế phẩm nông nghiệp có giá thành khá rẻ. Hiện tại, MFC đang là loại vật liệu gia cường có sự thu hút lớn do đặc điểm độc đáo của nó: bề mặt rất lớn, độ bền cơ khá cao, độ giãn nở theo nhiệt thấp. Điều đặc biệt là cấu trúc của MFC có nhóm -OH có thể tạo liên kết hydro với nhóm -OH của PVA hứa hẹn tạo một composite có thể tăng cường hay cải thiện tính năng của PVA. Bên cạnh đó, việc nghiên cứu các chất khâu mạch glyoxal, hay chất hóa dẻo (glycerin) để tăng tính năng của composite cũng đáng quan tâm. Các chất khâu mạch hình thành các liên kết hóa học với polymer có thể cải thiện tính chịu nước, độ bền cơ, độ bền nhiệt, khả năng tương hợp của PVA và MFC. Các chất hóa dẻo có nhiệm vụ là tăng và duy trì tính mềm dẻo, có ảnh hưởng đến độ chảy mềm của polymer nhưng có thể làm polymer đàn hồi đến mức tối đa.

2. Thực nghiệm

2.1. *Hóa chất:* Polyvinyl ancol (PVA): dạng hạt rắn, trắng. Vi sợi cellulose – MFC: dạng bột trắng. Glyoxal, glyxerol ở dạng dung dịch, nước cất, H₃PO₄.

2.2. *Sơ đồ thực nghiệm:* PVA dạng rắn hòa tan trong nước cất để khuấy tạo dung dịch PVA ở 80-90°C trong 60 phút. MFC trộn với nước và khuấy trong 60 phút ở 80°C để tạo huyền phù MFC. Sau đó hai polymer được hòa trộn vào theo sơ đồ 1.



Sơ đồ 1. Sơ đồ thực nghiệm

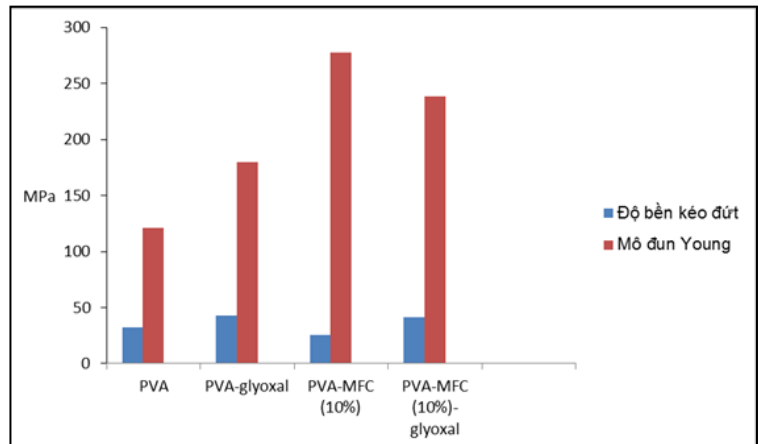
3. Kết quả và thảo luận

3.1. *Kết quả phân tích cơ học*

Tiến hành thực nghiệm các mẫu PVA, PVA và glyoxal, PVA và MFC (10%) có glyoxal (1%) ở điều kiện phòng thí nghiệm thu được kết quả như sau:

Độ bền kéo đứt: Hình 1 thể hiện mẫu 100% PVA đạt độ bền kéo đứt là 32.25 Mpa. Tuy nhiên mẫu PVA-glyoxal thì độ bền kéo đứt tăng lên 43.20 MPa, tăng đến 10.95MPa so với khi không có glyoxal. Điều này cho thấy có thể glyoxal đã tạo liên kết ngang trong cấu trúc PVA nên làm cho độ bền kéo đứt tăng. Giá trị độ bền kéo đứt này tương đối tốt cho một vật liệu làm màng. Kết quả độ bền kéo đứt đối với mẫu PVA-MFC và mẫu PVA-MFC-glyoxal cũng thể hiện tương tự. Với mẫu PVA-MFC độ bền kéo đứt là 25.50 MPa nhưng khi có glyoxal thì độ bền lại tăng lên 41.10 Mpa, tăng hơn 15.60 MPa. Qua đó cho thấy glyoxal không chỉ tạo liên kết ngang trong cấu trúc PVA mà còn có thể trong cấu trúc MFC hoặc cả hai chất.

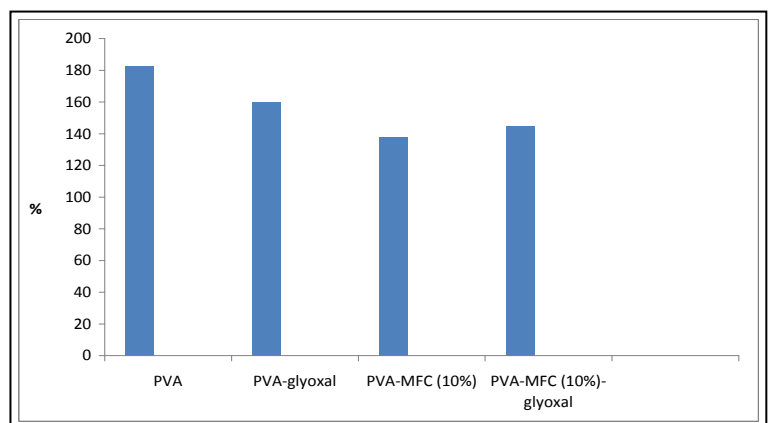
Hình 1. Kết quả độ bền kéo đứt và mô đun Young của các mẫu



Mô đun Young: Giá trị mô đun Young của mẫu PVA-MFC và PVA-MFC-glyoxal khá cao đạt đến 277.58 và 238.50 MPa. Như vậy sự có mặt MFC làm tăng đáng kể giá trị mô đun Young so với mẫu PVA và PVA-glyoxal chỉ đạt 120.77 và 179.58 MPa.

Kết quả độ giãn dài: Trên đồ thị của hình 3.2 thể hiện màng 100% PVA đã có độ mềm dẻo khá tốt cụ thể độ giãn dài đạt 182.46%, nhưng khi có mặt chất khâu mạng glyoxal thì độ giãn dài giảm xuống không đáng kể còn 160.04%. Bên cạnh đó sự có mặt MFC cũng làm giảm độ giãn dài một ít so với mẫu chỉ có PVA.

Hình 2. Kết quả độ giãn dài của các mẫu



Từ các kết quả trên thể hiện rõ vai trò của chất khâu mạng làm tăng độ bền kéo đứt và mô đun Young của mẫu lên mặc dù nó có thể làm giảm độ giãn dài nhưng với giá trị không đáng kể. Do đó có thể nói rằng chất khâu mạng glyoxal là thành phần quan trọng trong tạo màng PVA. Sự có mặt của MFC 10% trong các mẫu cũng cho thấy giá trị độ bền mô đun Young cải thiện đáng kể so với mẫu chỉ có PVA nhưng nó cũng ảnh hưởng giảm một ít giá trị độ bền kéo và độ giãn dài.

3.1.2. Kết quả phân tích độ bền cơ của các mẫu có thành phần MFC thay đổi

Bảng 1. Kết quả độ bền cơ học của các mẫu có thành phần MFC thay đổi

Mẫu	Độ bền kéo đứt (Mpa)	Độ giãn dài (%)	Mô đun Young (Mpa)
PVA-MFC (chứa glyoxal, 10% MFC)	41.1	144.53	238.5
PVA-MFC (chứa glyoxal, 20% MFC)	35.4	52.63	348.94
PVA-MFC (chứa glyoxal, 30% MFC)	37.53	36.43	538.85

Khi ta tăng dần hàm lượng MFC và giảm dần hàm lượng PVA trong hỗn hợp PVA – MFC có liên kết ngang glyoxal thì độ bền kéo đứt giảm không đáng kể từ 41.10 (chứa 10% MFC), 35.40 (chứa 20% MFC), 37.53 (chứa 30% MFC). Sự giảm về độ bền này cho thấy các sợi MFC đã phân tán trong cấu trúc của PVA làm ảnh hưởng đến độ bền của PVA. Mặc dù sự suất hiện của MFC làm giảm độ bền kéo đứt của màng nhưng nó lại làm tăng áp lực mô đun Young từ 238.50 (chứa 10% MFC), 348.94 (chứa 20% MFC), 538.85 (chứa 30% MFC) làm cho màng tổng hợp được có khả năng chịu được sự tác động bên ngoài rất cao. Điều này phù hợp [1] là bản thân MFC có giá trị mô đun Young rất cao, độ bền va đập rất tốt nên khi trộn hợp với PVA hàm lượng tăng dần thì giá trị thu được cũng tăng dần. Nhưng ngược, bảng 1 cũng thể hiện rõ khi tăng hàm lượng MFC trong mẫu thì độ giãn dài giảm xuống rất nhiều chính vì thế để làm tăng khả năng biến dạng của mẫu thì chất hóa dẻo glycerin được thêm vào để khảo sát.

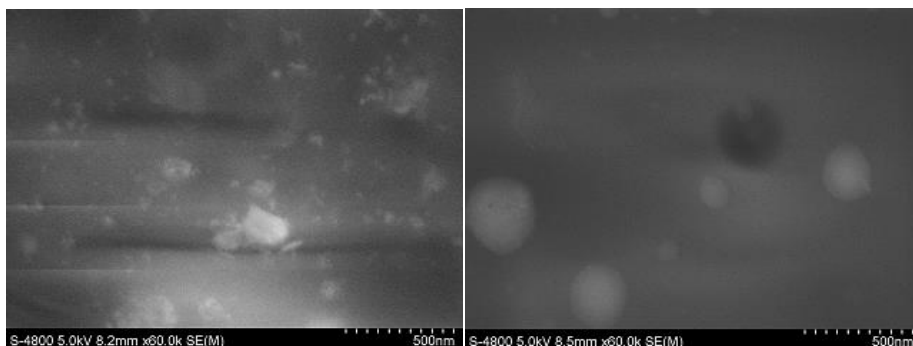
3.1.3. Kết quả phân tích độ bền cơ các mẫu có chất hóa dẻo

Bảng 2. Kết quả độ bền cơ của các mẫu có thêm chất hóa dẻo (10%)

Mẫu	Độ bền kéo đứt (Mpa)	Độ giãn dài (%)	Mô đun Young (Mpa)
PVA-MFC (chứa glyoxal, 10% MFC)	31.41	202.46	72.25
PVA-MFC (chứa glyoxal, 20% MFC)	26.6	300.92	34.66
PVA-MFC (chứa glyoxal, 30% MFC)	25.06	82.39	75.52

Bảng 2 thể hiện mẫu có 10% MFC thì độ giãn dài đạt khá cao 202.46% và nếu hàm lượng MFC lên 20% thì độ giãn dài tăng lên gần 1.5 lần là 300.92%. Nhưng khi hàm lượng mẫu có MFC là 30% thì độ giãn dài giảm còn 82.39%. Điều này cho thấy với 10% chất hóa dẻo thì độ giãn dài gần như tối đa cho mẫu có 20% MFC, nên đối với mẫu có 30% MFC, lượng chất hóa dẻo có thể chiếm tỉ lệ không cao nên giá trị độ giãn dài giảm lại. Bên cạnh đó, kết quả độ bền kéo đứt và mô đun Young cũng phù hợp lý thuyết. Sự có mặt có chất hóa dẻo làm cho liên kết phân tử polymer-polymer giảm nên độ bền kéo đứt và mô đun Young sẽ giảm như kết quả bảng 3.2. Qua đây cho thấy muốn đánh giá đúng hàm lượng chất hóa dẻo cho vào để đạt tối ưu giữa các độ bền kéo đứt, độ giãn dài, giá trị mô đun Young thì phải khảo sát thêm.

3.2. Kết quả chụp SEM

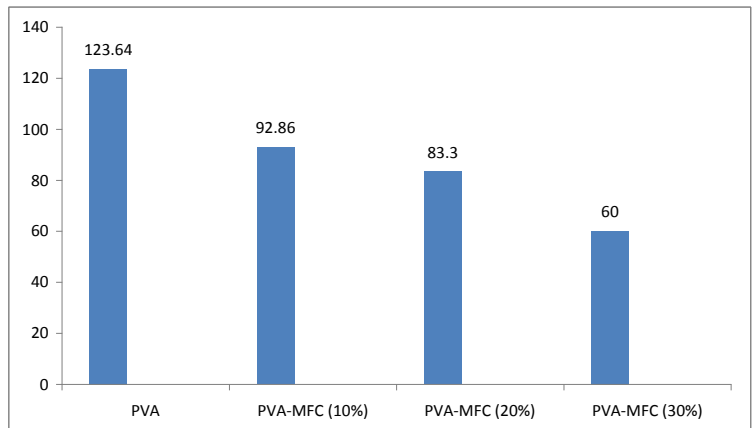


Hình 3. Kết quả chụp SEM mẫu
 a) mẫu PVA-MFC 30%
 b) mẫu PVA-MFC 30% có glyoxl

Hình 3b thể hiện hình thái của mẫu có glyoxal mịn hơn, đồng nhất hơn. Điều này cho thấy có sự hình thành liên kết giữa MFC và PVA tốt hơn. Hình 3 a thể hiện hình thái mẫu không có glyoxal, kết quả bề mặt không bằng phẳng, các sợi MFC còn nổi trên bề mặt nhiều. Kết quả này phù hợp với các nhận định ở trên là sự có mặt chất khâu mạng glyoxal sẽ tạo liên kết tốt cho PVA và MFC.

3.3. Kết quả phân tích độ trương

Hình 4. Biểu đồ độ trương PVA-MFC có glyoxal theo tỉ lệ



Để đánh giá khả năng thấm ướt, mẫu được phân tích độ trương bằng cách sấy khô mẫu và đem cân được khối lượng m_1 , sau đó ngâm mẫu trong nước trong 24 giờ rồi lấy ra lau khô bằng giấy và đem cân lại được khối lượng m_2 .

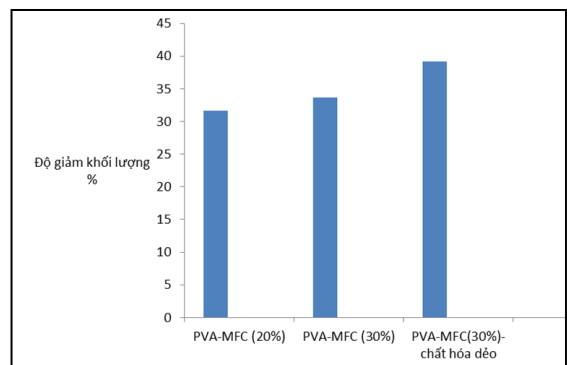
$$\text{Độ trương (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

Kết quả trên đồ thị hình 3.4. cho thấy khả năng trương của màng PVA-MFC có glyoxal giảm dần khi tăng các tỉ lệ MFC. Cụ thể, độ trương của màng chứa 0%, 10%, 20%, 30% MFC lần lượt là 123.64%, 92.86%, 83.30%, 60.00%. Như vậy sự có mặt MFC đã thâm nhập vào cấu trúc của PVA làm cho sự thấm ướt giảm nên độ trương có giá trị giảm.

3.4. Kết quả phân tích quá trình phân hủy

Quá trình đánh giá khả năng phân hủy của màng được thực hiện bằng cách chôn ủ trong môi trường đất và theo dõi độ giảm khối lượng của màng theo thời gian với những mẫu có hàm lượng MFC cao là PVA-MFC (20%) và PVA-MFC (30%). Ta theo dõi độ giảm khối lượng của màng sau 20 ngày bằng cách cân mẫu ban đầu là m_1 , sau đó đem chôn mẫu trong đất 20 ngày rồi rửa sạch bằng nước, sấy khô và cân khối lượng được m_2 .

$$\text{Độ giảm khối lượng (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$



Hình 5. Độ giảm khối lượng của mẫu khi chôn trong đất 20 ngày

Hình 5 thể hiện khả năng phân hủy của màng PVA – MFC có chất tạo liên kết ngang glyoxal và chất hóa dẻo. Sự phân hủy của màng trong đất do khi gặp độ ẩm cao màng sẽ bị trương lên và sau đó chúng sẽ bị vi sinh vật phân hủy nên khối lượng giảm dần theo thời gian. Mẫu hàm lượng MFC cao 30% thì độ phân hủy nhanh hơn, độ giảm khối lượng nhiều hơn đạt được 33.70% so với mẫu 20% MFC là 31.60%. Còn với mẫu có chứa chất hóa dẻo thì độ giảm khối lượng tăng cao hơn (39.20%) so với mẫu không có chứa chất hóa dẻo do cấu trúc phân tử màng không liên kết tốt. Kết quả thể hiện MFC trong mẫu có ảnh hưởng đến khả năng phân hủy nên sử dụng màng có chứa hàm lượng MFC cao sẽ thân thiện với môi trường hơn.

4. Kết luận

Với các kết quả thu nhận được thể hiện rõ vai trò của chất khâu mạng glyoxal đã đem lại độ bền cơ và giá trị mô đun Young rất tốt cho màng composite giữa PVA và MFC. Hàm lượng MFC trong mẫu làm gia tăng giá trị mô đun Young so với mẫu 100% PVA. Bên cạnh đó, hàm lượng MFC cao (30%) giúp cho sự phân hủy của màng PVA-MFC tốt. Nhược điểm lớn của MFC và glyoxal là làm giảm độ giãn dài của mẫu nên thêm chất hóa dẻo vào sẽ cải thiện được. Tuy nhiên do mẫu thực nghiệm chỉ khảo sát hàm lượng chất hóa dẻo 10% nên giá trị thu được đạt độ giãn dài tăng rất cao nhưng cũng giảm giá trị mô đun Young nhiều do đó cần có các bước khảo sát sâu hơn để tối ưu. Trong các mẫu khảo sát thì rõ ràng mẫu PVA-MFC (7/3) có mặt chất khâu mạng glyoxal là đạt kết quả mong đợi vừa đạt độ bền cơ tốt mà phân hủy trong môi trường cũng tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kaiyan Qiu, Anil N. Netravali, *Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol*, Composites Science and Technology 72 (2012), 1588-1594.
- [2] Chiellini E, Cinelli P, Imam SH, Mao L, *Composite films based on biorelated agro-industrial waste and poly(vinyl alcohol)*, Preparation and mechanical properties characterization, Biomacromolecules. 2001 Fall, 1029-37.
- [3] Anida M.M. Gomes, Paloma L. da Silva, Carolina de L. e Moura, Claudio E.M. da Silva, Nagila M.P.S. Ricardo, *Study of the mechanical and biodegradable properties of cassava starch/chitosan/PVA blends*, Macromol. Symp. 2011, 220–226.
- [4] Shaoliang Xiao, Runan Gao, LiKun Gao, Jian Li, *Poly(vinyl alcohol) films reinforced with nanofibrillated cellulose (NFC) isolated from corn husk by high intensity ultrasonication*, Carbohydrate Polymers 136 (2016) 1027–1034.