

Nghiên cứu chế tạo polyme phân hủy sinh học từ tinh bột sắn và polyvinyl alcohol (PVA) với nhựa thông

Preparation of biodegradable polymer from cassava starch and polyvinyl alcohol (PVA) with rosin

Hoàng Thị Hòa

Email: hoangthihoodhsd@gmail.com

Trường Đại học Sao Đỏ

Ngày nhận bài: 09/7/2020

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 29/9/2020

Ngày chấp nhận đăng: 30/9/2020

Tóm tắt

Vật liệu polyme có khả năng phân hủy sinh học PVA/TBS/glyxerol/nhựa thông (tỉ lệ 10/10/10/2) theo khối lượng, đã được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy ở nhiệt độ 150°C, thời gian trộn 15 phút. Nhựa thông đã làm giảm độ hấp thụ nước của vật liệu xuống 43% so với vật liệu đối chứng. Khả năng phân hủy sinh học của vật liệu trong môi trường đất và môi trường không khí được xác định qua độ giảm khối lượng sau 30 ngày với độ giảm khối lượng tương ứng là 7,2% và 2,1%.

Từ khóa: PVA; nhựa thông; polyme phân hủy sinh học; tinh bột sắn.

Abstract

Biodegradable polymer material based on PVA/cassava starch/glycerol/rosin (10/10/10/2 by weight) was prepared by melt mixing method at 150°C, mixing time of 15 minutes. The rosin reduced the water absorption capacity of the material by 43% compared with that of the control material. The biodegradability of the material in the soil and air environment is determined by weight reduction after 30 days with weight reductions of 7.2% and 2.1%, respectively.

Keywords: PVA; rosin; Biodegradable polymer; cassava starch.

1. MỞ ĐẦU

Polyme có khả năng phân hủy sinh học là loại vật liệu thân thiện môi trường đã và đang được sử dụng tại Việt Nam và trên thế giới và ngày càng thể hiện tính ưu việt của nó so với các loại vật liệu khác. Vì vậy, việc nghiên cứu và chế tạo các loại vật liệu này vẫn đang được nhiều nhà khoa học quan tâm. Ở nước ta, đã có một số cơ sở nghiên cứu về vật liệu polyme tự hủy như: Trung tâm polyme - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ, Việt Nam Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme tự phân hủy trên cơ sở hỗn hợp tinh bột sắn, tinh bột ngô với polyetylen và chất tương hợp anhidrit maleic và một số phụ gia khác. Màng polyme tổ hợp có hàm lượng tinh bột 20% được thử nghiệm ngâm nước, kết quả cho thấy sau 3 tháng, màng polyme tự phân hủy rõ rệt và có thể sử dụng làm túi ươm cây và màng che sương giữ ẩm trong nông nghiệp [1,2]. Màng mỏng

tự hủy trên cơ sở LDPE với tinh bột sắn, có sự tham gia của các chất trợ phân tán, trợ tương hợp, các loại phụ gia quang hóa, oxy hóa, phụ gia phân hủy,... đã được chế tạo thành công tại Viện Hóa học Công nghiệp và được triển khai ứng dụng thử để trồng lạc, ngô tại Nông trường Thanh Hà và một số nơi ở Ninh Thuận, cũng đã có một số công ty thương mại hóa sản phẩm màng phủ sinh học [1].

Trong các nguồn nguyên liệu để sản xuất màng phủ sinh học, bên cạnh tinh bột ngô, tinh bột sắn là một nguyên liệu tiềm năng bởi giá thành rẻ, khả năng tạo màng và tạo gel tốt. Tuy nhiên, do có độ bền cơ lý thấp nên khó gia công và không đủ độ bền cần thiết để chế tạo các sản phẩm đòi hỏi độ mỏng và dai như túi, màng phủ. Để khắc phục hạn chế này, tinh bột cần phải được tổ hợp với polyme nhiệt dẻo nào đó để làm nền với sự có mặt của chất trợ tương hợp. Hiện nay, vật liệu tự hủy từ tinh bột thường được nâng đỡ bằng "bộ xương" là một polyme khác mang đặc tính của nhựa truyền thống như nhựa PVA, PP, PE. [3]. Trong các polyme nhiệt dẻo truyền thống làm nền như nhựa PVA, PP, PE,... thì PVA (polyvinyl alcohol) có ưu điểm hơn cả. Nó là một trong số ít polyme có khả năng

Người phản biện: 1. PGS. TS. Đỗ Quang Kháng
2. TS. Lương Như Hải

tự phân hủy cao, trong môi trường đất nó tạo thành H₂O và CO₂. PVA có tính chất quan trọng nhất là khả năng tan trong nước, dễ tạo màng, chịu dầu mỡ, nó có độ bền kéo cao, chất lượng kết dính tuyệt vời và khả năng hoạt động như một tác nhân phân tán - ổn định [4].

Trong nghiên cứu này, vật liệu polyme có khả năng phân hủy sinh học trên cơ sở tổ hợp giữa nhựa nền PVA có tỷ trọng thấp và tinh bột sắn cùng với chất dẻo hóa glycerol và nhựa thông được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy. Tính chất của vật liệu được đánh giá thông qua độ hấp thụ nước, tổn hao khối lượng và sự phân hủy trong môi trường.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Để thực hiện nghiên cứu này, những vật liệu sau đây đã được sử dụng:

- Tinh bột sắn có các chỉ tiêu chất lượng đạt TCVN-1985, các thông số chủ yếu: Hàm lượng tinh bột 85 %, hàm lượng tro tổng 0,2 %, pH = 5,2, độ ẩm 13 (%), độ mịn hạt qua sàng 99%, độ trắng 95%, Độ dẻo 750 BU. Sản phẩm của nhà máy sản xuất tinh bột sắn Phúc Thịnh.

- Polyvinyl alcohol (PVA): [CH₂CH(OH)]_n, dạng bột màu trắng, tỷ trọng 1.27 - 1.31, khối lượng phân tử 89,000 - 98,000 g/mol, xuất xứ Nhật Bản.

- Glycerol (C₃H₅(OH)₃): Dạng lỏng không màu, không mùi, khối lượng riêng 1,261 g/cm³, độ nhớt 1,412 Pa.s, xuất xứ: Malaysia.

- Nhựa thông sản phẩm của Công ty TNHH Hóa chất Trần Tiến, Việt Nam.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo vật liệu polyme có khả năng phân hủy sinh học

- Xác định tỷ lệ tinh bột sắn/ nhựa PVA trong - glycerol: Cân 10 g PVA hòa tan trong 10 ml glycerol ở nhiệt độ 100°C, sau đó hòa tan từ từ tinh bột sắn với các tỷ lệ tinh bột sắn/PVA là: 1/9, 2/8, 7/3, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1, gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ 150°C trong 20 phút, tốc độ khuấy 30 vòng/phút đến khi hỗn hợp tan hoàn toàn. Tạo màng có độ dày 0,5 mm ở trạng thái nóng chảy bằng phương pháp cán.

- Xác định hàm lượng nhựa thông: Trên cơ sở công thức TBS/PVA trong - glycerol đã xác định ở mục trên, bổ sung nhựa thông với hàm lượng lần lượt là: 5%; 7,5%; 10%; 12,5%; 15%. Gia nhiệt và khuấy đến khi hỗn hợp tan hoàn toàn. Tạo màng có độ dày 0,5 mm ở trạng thái nóng chảy bằng phương pháp cán.

2.2.2. Phương pháp kiểm tra tính chất của vật liệu

- Phương pháp đo độ hấp thụ nước của vật liệu (water absorption capacity): Độ hấp thụ nước được

xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 570 - 98. Mẫu thử nghiệm độ hấp thụ nước của vật liệu hình chữ nhật có chiều dày 2 mm có bề mặt phẳng, nhẵn không bị rỗ. Chuẩn bị ít nhất 3 mẫu thử cho mỗi loại vật liệu.

Mẫu được sấy khô cho đến khối lượng không đổi, sau đó làm nguội trong bình hút ẩm rồi xác định khối lượng của mẫu trên cân kỹ thuật. Ngâm mẫu vào nước cất và để ở điều kiện phòng. Sau một thời gian nhất định mẫu được lấy ra lau khô nước bằng vải bông sạch, sau đó xác định sự thay đổi khối lượng của mẫu.

Độ hấp thụ của mẫu được tính theo công thức:

$$T_1 = \frac{M_t - M_o}{M_o}$$

Trong đó:

T₁: Độ hấp thụ nước ở thời gian t, %;

M_t: Là khối lượng của mẫu sau thời gian thử nghiệm ngâm trong nước (g);

M_o: Là mẫu ban đầu (g).

- Xác định độ tổn hao khối lượng trong các môi trường: mẫu màng vật liệu kích thước 1×12 cm, độ dày 0,4-0,6 mm được chôn trong đất. Sau những khoảng thời gian nhất định, lấy mẫu, cân mẫu trên cân phân tích để xác định tổn hao khối lượng.

Độ tổn hao khối lượng của mẫu được tính theo công thức:

$$\% \text{ Tổn hao khối lượng} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100;$$

m₁: Khối lượng mẫu ban đầu (g);

m₂: Khối lượng mẫu sau khi lấy ra khỏi môi trường phân hủy (g).

- Đánh giá sự phân hủy trong môi trường không khí và môi trường đất ẩm: Để mẫu trong môi trường không khí và chôn trong môi trường đất ẩm. Mẫu trước và sau khi khảo sát khả năng phân hủy sinh học được sấy đến khối lượng không đổi để đảm bảo mẫu đã kiệt nước và xác định độ giảm khối lượng của mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

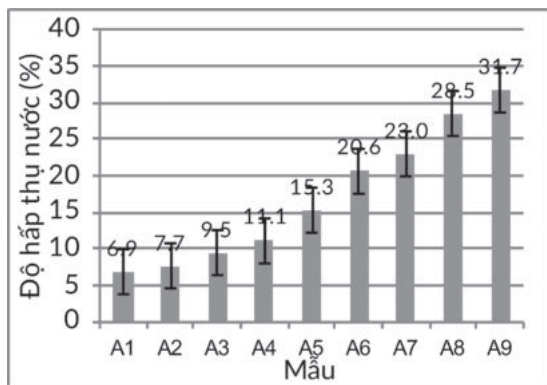
3.1. Xác định hàm lượng tinh bột sắn bổ sung

Kết quả khảo sát tỷ lệ tinh bột sắn/nhựa PVA thích hợp được xác định dựa vào khoảng nhiệt độ nóng chảy, tỉ trọng của màng và đặc biệt là độ hấp thụ nước, tổn hao khối lượng sau này. Độ hấp thụ nước được coi là thông số cơ bản của vật liệu polyme ưa nước như tinh bột và các polyme có khả năng tan trong nước như PVA. Bên cạnh đó, độ hấp thụ nước cũng liên quan chặt chẽ tới mức độ phân hủy sinh học của vật liệu. Kết quả được trình bày trong bảng 1 và hình 1.

Qua biểu đồ độ hấp thụ nước của sản phẩm polyme theo hàm lượng tinh bột sắn trên nền nhựa PVA, có thể thấy rằng khi hàm lượng tinh bột sắn tăng dần từ mẫu A₁ đến mẫu A₉; độ hấp thụ nước của vật liệu tăng lên tương ứng từ 6,9% đến 31,7%. Điều này hoàn toàn hợp lý với thực tế bởi cả tinh bột sắn và PVA đều là các polyme có chứa nhiều nhóm hydroxyl có tính ưa nước (hình 2).

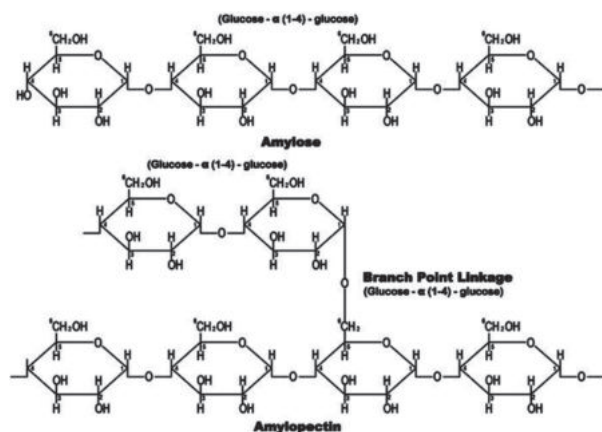
Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ TBS/PVA đến một số tính chất vật lý của vật liệu

TT	Mẫu	Tỷ lệ TBS/PVA	Khoảng nhiệt độ nóng chảy (°C)	Tỷ trọng g/cm ³
1	A1	1/9	185 - 190	1,097
2	A2	2/8	177 - 183	1,084
3	A3	3/7	167 - 182	1,069
4	A4	4/6	161 - 172	1,045
5	A5	5/5	146 - 161	0,982
6	A6	6/4	139 - 152	0,961
7	A7	7/3	132 - 148	0,931
8	A8	8/2	121 - 134	0,894
9	A9	9/1	115 - 130	0,882



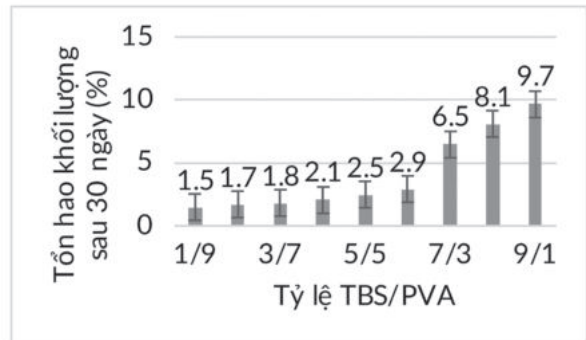
Hình 1. Biểu đồ độ hấp thụ nước của vật liệu TBS/PVA theo hàm lượng tinh bột

Hơn nữa, nước lại là chất dẻo hóa của tinh bột và sự có mặt của nước có thể làm thay đổi tính chất vật lý của màng polyme [5].



Hình 2. Cấu trúc amylozo và amylopectin trong tinh bột sắn

Với tinh bột sắn tỉ lệ amylopectin: amylozo là (80:20) và phân tử lượng trung bình tương đối cao, 21.500 g/mol so với 30.500, 130.000, 224.500 và 276.000 tương ứng ở amylose của bắp, tinh bột lúa mì, tinh bột khoai tây và tinh bột sắn nên nó có những tính chất tương tự các loại tinh bột chứa nhiều amylopectin như độ nhớt cao, xu hướng thoái hóa thấp và độ bền gel cao [6]. Do đó, bản thân tinh bột sắn đã tạo được màng polyme. Tuy nhiên, khi màng có hàm lượng tinh bột cao, khả năng hút nước của màng sẽ mạnh hơn, cụ thể: khi hàm lượng tinh bột chiếm từ (60-90%), các mẫu nhanh bị ẩm và khi cho vào nước thì cấu trúc của màng dễ bị phá hủy.

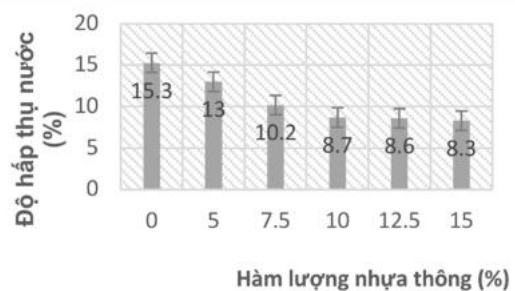


Hình 3. Tổn hao khối lượng của các mẫu có hàm lượng TBS khác nhau trong không khí

Từ kết quả độ tổn hao khối lượng các mẫu có tỉ lệ TBS/PVA khác nhau, ta thấy rằng các mẫu có tỉ lệ TBS/PVA từ 6/4 đến 9/1 có tổn hao khối lượng hơn các mẫu tỉ lệ TBS/PVA nhỏ hơn có độ tổn hao thấp hơn. Các mẫu A₁- A₄ có hàm lượng PVA lớn hơn 50% lên khả năng phân hủy thấp hơn. Với mong muốn chế tạo được loại vật liệu có khả năng phân hủy sinh học cao, dựa vào các kết quả trên, tỉ lệ TBS/PVA 5/5 được lựa chọn để tiếp tục khảo sát tạo màng và bổ sung thêm phụ gia cải thiện tính chất cơ lý của vật liệu.

3.2. Xác định hàm lượng nhựa thông bổ sung

Với tỉ lệ TBS/PVA 5/5, tiến hành tạo mẫu và bổ sung nhựa thông với hàm lượng 5; 7,5; 10; 15% với mục đích tăng cường tính chất cho vật liệu. Kết quả đo độ hấp thụ nước của vật liệu được thể hiện trong hình 4.



Hình 4. Độ hấp thụ nước của vật liệu từ TBS/PVA (5/5) bổ sung nhựa thông

Trên hình 4, có thể thấy, khi bổ sung nhựa thông, độ hấp thụ nước của mẫu giảm dần theo hàm lượng nhựa thông được bổ sung... Do nhựa thông là vật liệu có tính chất kỵ nước, trong thành phần có chứa tới 90% là các axit (axit palustrinic, neoabietic, abietic, levopimaric) [7] có chứa bộ khung skeleton kỵ nước với các nhóm carboxy ưa nước. Do đó sẽ làm giảm độ hòa tan trong nước cũng như khả năng hấp thụ nước của vật liệu. Bên cạnh đó, các phân tử này cung cấp ít hơn các trung tâm hoạt động trong mạng lưới TBS/PVA để các phân tử nước có thể tạo liên kết. Trên thực tế, các phụ gia có chứa nhựa thông đã được sử dụng trước đây trong công nghiệp giấy để tăng khả năng kỵ nước [5].

Bắt đầu từ hàm lượng 10-15%, độ hấp thụ nước của mẫu thay đổi không đáng kể và hàm lượng này được chọn để bổ sung trong công thức chế tạo vật liệu polyme phân hủy sinh học.

Từ kết quả mục 3.1, 3.2, công thức vật liệu polyme phân hủy sinh học được xây dựng như sau: Tinh bột sắn 10 g, nhựa PVA 10 g, glyxerol 10 ml, nhựa thông 2 g (10% so với nhựa nền TBS/PVA). Từ công thức này, tiến hành tạo màng và thử khả năng phân hủy sinh học của polyme trong môi trường không khí và môi trường đất.

3.3. Kết quả đánh giá khả năng phân hủy sinh học của vật liệu từ tinh bột sắn và PVA

3.3.1. Kết quả phân hủy vật liệu từ tinh bột sắn trong môi trường không khí

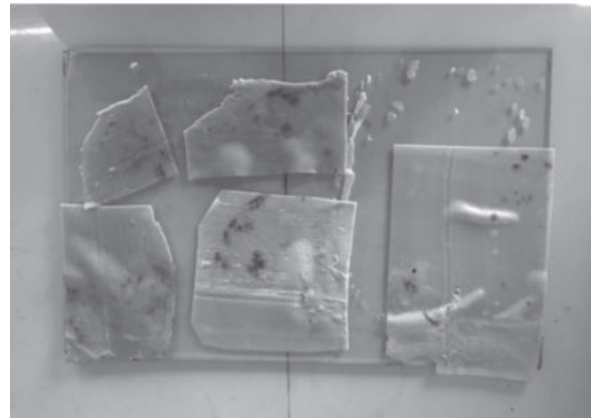
Quá trình phân hủy của vật liệu được quan sát sau mỗi thời gian định kỳ 10 ngày thông qua độ tổn hao khối lượng, sự xuất hiện của hiện tượng mốc. Kết quả sự phân hủy sinh học của polymer từ tinh bột sắn trong môi trường không khí được trình bày trong bảng 2 và hình 5.

Bảng 2. Kết quả khảo sát phân hủy vật liệu từ tinh bột sắn trong không khí

Mẫu	Tổn hao khối lượng (%)	Thời gian quan sát và đánh giá		
		10 ngày	20 ngày	30 ngày
C1	2,0	Không thay đổi	Không thay đổi	Xuất hiện nấm mốc
C2	2,1	Không thay đổi	Không thay đổi	Xuất hiện nấm mốc
C3	1,8	Không thay đổi	Không thay đổi	Xuất hiện nấm mốc
C4	2,3	Không thay đổi	Không thay đổi	Xuất hiện nấm mốc

Thấy rằng khi để sản phẩm vật liệu từ tinh bột sắn trong không khí, 10 ngày đầu các mẫu vật liệu không có dấu hiệu thay đổi hay xuất hiện nấm mốc, ngày thứ 20 các mẫu không thay đổi, ngày thứ 30 các mẫu bắt đầu xuất hiện nấm mốc và có thay đổi ít trên bề mặt (nhấn). Như vậy, với nhiệt độ cao của môi trường, không thuận lợi cho sự phát triển của

vi sinh vật lên mà vật liệu từ tinh bột sắn không bị phân hủy hoặc bị phân hủy rất ít. Sau thời gian 30 ngày, trạng thái của vật liệu thay đổi so với khi vừa được chế tạo.

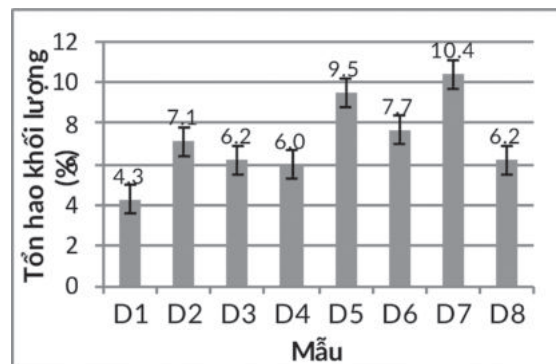


Hình 5. Bề mặt vật liệu polyme (C2) trong môi trường không khí sau 30 ngày

3.3.2. Kết quả phân hủy polyme từ tinh bột sắn trong môi trường đất ẩm

Đánh giá phần mất khối lượng của các mẫu trong đất: Các mẫu được chôn vùi trong đất. Sau mỗi thời gian định kỳ, mẫu được lấy lên và cân lại để xác định % khối lượng tổn hao.

Kết quả được thể hiện trên hình 6, 7.



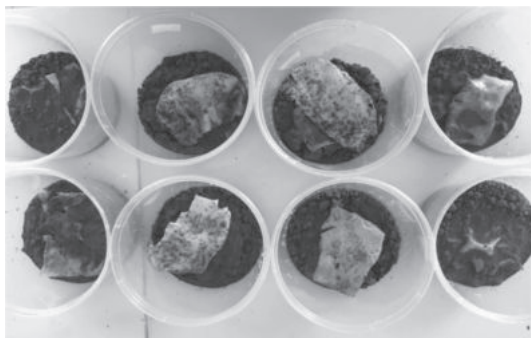
Hình 6. Tổn hao khối lượng của vật liệu trong môi trường đất ẩm

Từ hình 6 và hình 7, thấy rằng: Sản phẩm polyme từ tinh bột có khả năng phân hủy trong đất, tùy vào độ ẩm của đất khác nhau mà tốc độ phân hủy của sản phẩm khác nhau.

Mẫu D₁: (Không bổ sung nước) thì vật liệu thay đổi trạng thái ít và không xuất hiện nấm mốc.

Mẫu D₂, D₃, D₄, D₆, D₈: (Bổ sung 30 ml mỗi ngày) thì sau 20 ngày sản phẩm thay đổi trạng thái ít, sản phẩm bị nhăn. Sau 30 ngày thì xuất hiện nấm mốc, quá trình phân hủy bắt đầu diễn ra.

Mẫu D₅ và D₇: (Bổ sung 50 ml mỗi ngày) thì sau 20 ngày sản phẩm bị mủn và nhăn. Sau 30 ngày thì mốc nhiều, quá trình phân hủy diễn ra nhanh hơn các mẫu khác.



Hình 7. Bề mặt vật liệu trong môi trường đất ẩm sau 30 ngày

Như vậy, độ ẩm của đất có ảnh hưởng tới sự phát triển của vi sinh vật lên màng polyme từ tinh bột sắn. Sau thời gian 30 ngày, polyme bắt đầu quá trình phân hủy.

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phối trộn, cán tạo màng ở 150°C đã chế tạo thành công vật liệu có khả năng phân hủy sinh học trên nền PVA với thành phần như sau: Tinh bột sắn 10 g, PVA 10 g, glycerol 10 ml), nhựa thông 2 g.

Màng vật liệu chế tạo được có khả năng phân hủy cụ thể như sau:

- Trong môi trường không khí: Sau 30 ngày phân hủy 2,1% khối lượng của polyme.
- Trong môi trường đất: Sau 30 ngày phân hủy 7,2% khối lượng sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Thế Trinh và các đồng tác giả (2009), *Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng polymer phân hủy sinh học trên cơ sở polylactic axit, polyglycolic axit và các sản phẩm đồng trùng nhưng của chúng*, Báo Cáo đề tài.
- [2] Phạm Ngọc Lân (2006), *Vật liệu polyme phân hủy sinh học*, Nhà xuất bản Bách Khoa Hà Nội, tr, 83-95.
- [3] Đỗ Quang Kháng (2012), *Vật liệu polyme*, Viện khoa học và công nghệ Việt Nam.
- [4] Trần Đình Mẫn (2009), *Báo cáo đề tài: Nghiên cứu sản xuất bao bì dễ phân hủy sinh học từ polylactic trên cơ sở nguồn axit lactic tạo ra bằng phương pháp lên men vi sinh vật*.
- [5] D. Domene - L'opez, M.M. Guill'en, I. Martin-Gullon, J.C. Garc'ia-Quesada, M.G. Montalb'an (2018), *Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends*, Carbohydrate Polymers.
- [6] William F. Breuninger, Kuakoon Piyachomkwan Klanarong Siroth (2009), *Chapter 12 - Tapioca/Cassava Starch: Production and Use, Starch (Third Edition)*, Chemistry and Technology Food Science and Technology, 541-568.
- [7] <https://bcachemistry.wordpress.com/tag/chemistry-of-rosin/>

THÔNG TIN VỀ TÁC GIẢ



Hoàng Thị Hòa

- Tóm tắt quá trình đào tạo, nghiên cứu (thời điểm tốt nghiệp và chương trình đào tạo, nghiên cứu):
- + Năm 2004: Tốt nghiệp Đại học ngành Công nghệ Kỹ thuật hoá học chuyên ngành Hữu cơ - Hoá sinh, khoa Hoá học - Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
- + Năm 2006: Tốt nghiệp Thạc sĩ ngành Hoá kỹ thuật, khoa Hoá học- Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
- + Năm 2016: Bảo vệ luận án Tiến sĩ ngành Hoá học, chuyên ngành Hoá hữu cơ tại Học viện Khoa học & Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Tóm tắt công việc hiện tại: Trưởng Khoa Thực phẩm & Hoá học, Trường Đại học Sao Đỏ.
- Lĩnh vực quan tâm: Polyme thiên nhiên, hợp chất có hoạt tính sinh học.
- Email: hoangthihoahsd@gmail.com.
- Điện thoại: 0934375210.