

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG KHÂU MẠNG HỖN HỢP TINH BỘT/ POLY(VINYL ALCOHOL) BẰNG ACID CITRIC

Trần Thảo Nguyên, Nguyễn Thị Tuyết Diễm, Đặng Tấn Tài

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 24 tháng 01 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 10 năm 2011)

TÓM TẮT: Trong thời gian gần đây, một số nghiên cứu trên thế giới đều tập trung vào tăng cường sự tương tác giữa TPS và PVA hoặc biến tính hỗn hợp này bằng nhiều tác nhân để hỗn hợp đạt được tính chất cơ tốt hơn, ứng dụng trong việc chế tạo vật liệu phân hủy sinh học. Ngoài ra, vì cả tinh bột và PVA đều là polymer ưa nước nên hỗn hợp này cũng có khả năng thấm nước rất mạnh. Để giảm độ thấm nước, biến tính hỗn hợp cũng là một yêu cầu cần thiết. Một trong những biện pháp tăng cường tính năng cơ lý và giảm độ thấm nước là khâu mạng giữa TPS và PVA. Nghiên cứu này cho thấy acid citric có khả năng khâu mạng, tăng cường tính chất cơ lý của hỗn hợp TPS và PVA, đồng thời độ tan trong nước của hỗn hợp giảm đến 40%.

Từ khóa: phân hủy sinh học, hỗn hợp tinh bột và PVA, acid citric, khâu mạng.

GIỚI THIỆU

Nhiều loại nhựa tổng hợp như PS, PP và PE đang được sử dụng rộng rãi trong đời sống, đặc biệt là trong công nghiệp bao bì. Nhưng hiện nay, sự ô nhiễm nặng bởi các rác thải từ nhựa đang trở thành vấn đề nghiêm trọng trên toàn cầu. Vì vậy trong hai thập kỉ qua vật liệu phân hủy sinh học đang được chú trọng nghiên cứu để thay thế cho những loại nhựa này. Những polymer sinh học từ tự nhiên như tinh bột, xenlulozơ và chitosan được thử nghiệm để sản xuất polymer phân hủy sinh học [7,9,15,17]. Trong số những nguyên liệu này, thì tinh bột được xem như một nguyên liệu hứa hẹn vì nó có nguồn gốc tự nhiên và tính hiệu quả kinh tế cao do dễ sản xuất^[3,21].

Tuy nhiên, nhược điểm chính của những vật liệu phân hủy sinh học chỉ dựa trên tinh bột là tính chất cơ lý khá thấp và độ hút nước cao

làm hạn chế khả năng ứng dụng của chúng. Để khắc phục những nhược điểm này người ta tiến hành tạo hỗn hợp tinh bột với những polymer tổng hợp khác [24-27].

Trong số những hỗn hợp tinh bột/polymer phân hủy sinh học thì hỗn hợp tinh bột/PVA^[10, 16,17,21] được coi là một đại diện xuất sắc nhờ tính tương hợp cao khả năng phân hủy sinh học.

Bên cạnh đó tính chất cơ lý và tính kháng nước của vật liệu được cải thiện bằng phương pháp khâu mạng. Một số tác nhân khâu mạng được sử dụng như acid boric, borax, UV, glutaraldehyde, acid citric,...^[12,19,20,22]. Trong đó acid citric đang được nghiên cứu rộng rãi vì tính thân thiện với môi trường, con người và giá thành cũng tương đối rẻ.

VẬT LIỆU – PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Tinh bột bắp (S) - Sigma-Aldrich, chứa khoảng 73% amylopectin và 27% amylose . Polyvinyl alcohol PVA-205 - Poval Kuraray Co. (Nhật Bản), có trọng lượng phân tử Mn=10.000g/mol, độ thủy phân 90%. Chất hóa dẻo Glycerol (C₃H₈O₃), độ tinh khiết 99,1%; chất khâu mạng acid citric (AC); có xuất xứ Trung Quốc; chất xúc tác NaH₂PO₂ – Merk.

Điều chế màng Tinh bột nhiệt dẻo / PVA (TPS/PVA)

Màng TPS/PVA được chế tạo bằng phương pháp dung dịch, với chất hóa dẻo là glycerol. Cho 5g tinh bột, 5g PVA và 90g nước vào một bình cầu. Nâng nhiệt độ đến 90^oC, đồng thời khuấy hỗn hợp đến khi tạo dung dịch đồng nhất. Cho từ từ 3g glycerol vào dung dịch trên, ở nhiệt độ 65^oC. Sau đó, nâng lại nhiệt độ của hệ lên 90^oC và khuấy đều trong 3 giờ. Cuối cùng, dung dịch được đổ ra một khay bằng nhựa PP, đem sấy khô ở 50^oC trong 2 ngày, thu được màng TPS/ PVA. Tỷ lệ thành phần về khối lượng TPS : PVA được cho trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần về khối lượng TPS: PVA trong màng TPS/PVA

Mẫu	TB	P10	P20	P30	P40	P50	P60	P70	P80	P90	PVA
TB	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
PVA	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Khâu mạng TPS/PVA

Quy trình được tiến hành tương tự như trên. AC được cho vào dung dịch TPS/ PVA, sau đó thêm chất xúc tác Natri hypophosphite (chiếm 50% so với AC). Phản ứng khâu mạng được tiến hành ở 90^oC trong 4h. Màng được tạo trên khuôn nhựa PP sau khi sấy khô dung dịch ở 50^oC trong 2 ngày. Hỗn hợp TPS/PVA

với chất khâu mạng AC được nung chân không ở 170^oC để thực hiện phản ứng khâu mạng. Nhiệt độ khâu mạng này dựa trên nghiên cứu của Reddy &Yang (Mĩ), năm 2010 [12]. Phản ứng khâu mạng sẽ được khảo sát ở 170^oC trong những thời gian khác nhau, từ 5,10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 phút. Thành phần của mẫu khảo sát như sau:

Bảng 2. Thành phần của mẫu TPS/PVA/AC dùng khảo sát thời gian khâu mạng

Mẫu	TB (%)	PVA (%)	Gly (%)	AC (%)	NaH ₂ PO ₂ (%)
SPGC2	50	50	30	2	1

Sau khi chọn được thời gian khâu mạng tối ưu, thí nghiệm khảo sát hàm lượng AC

được tiến hành với hàm lượng AC tăng từ 2-10%. Thành phần mẫu như trong Bảng 3.

Bảng 3. Thành phần của mẫu TPS/PVA/AC khảo sát hàm lượng chất khâu mạng

Kí hiệu	TB (%)	PVA (%)	Gly (%)	AC (%)	NaH ₂ PO ₂ (%)
SPGC0	50	50	30	0	0
SPGC2	50	50	30	2	1
SPGC4	50	50	30	4	2
SPGC5	50	50	30	5	2.5
SPGC6	50	50	30	6	3
SPGC8	50	50	30	8	4
SPGC10	50	50	30	10	5

Khảo sát tính chất của màng TPS/PVA

Đo tính chất cơ lý: Màng TPS/PVA được lưu trong dung dịch K₂CO₃ bão hòa một ngày để tạo độ ẩm cân bằng. Mẫu được đo kéo theo tiêu chuẩn ASTM D882-02, trên máy Universal Tensile strength. Tốc độ kéo 10mm/phút. Kết quả module, ứng suất, biến dạng được lấy trung bình từ 5 mẫu.

Phân tích nhiệt: Nhiệt độ phân hủy của mẫu được xác định bằng phương pháp TGA ở nhiệt độ 25-600°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường N₂.

IR: kiểm tra liên kết trong màng TPS/PVA. Các mẫu được chiếu ánh sáng ở dạng màng rất mỏng, bằng máy phân tích phổ Equinox 55, với vùng phổ: 4000-500 cm⁻¹

-Phổ UV-VIS: Khảo sát độ trong của màng, thông qua độ truyền qua của mẫu. Tất cả các

mẫu được quét với bước sóng từ 200 đến 1100nm. Diện tích mẫu đem đo là 1 × 1 mm².

Đo khả năng kháng nước: thông qua độ mất khối lượng (độ tan) của mẫu trong nước theo thời gian, được tính theo công thức ^[28] :

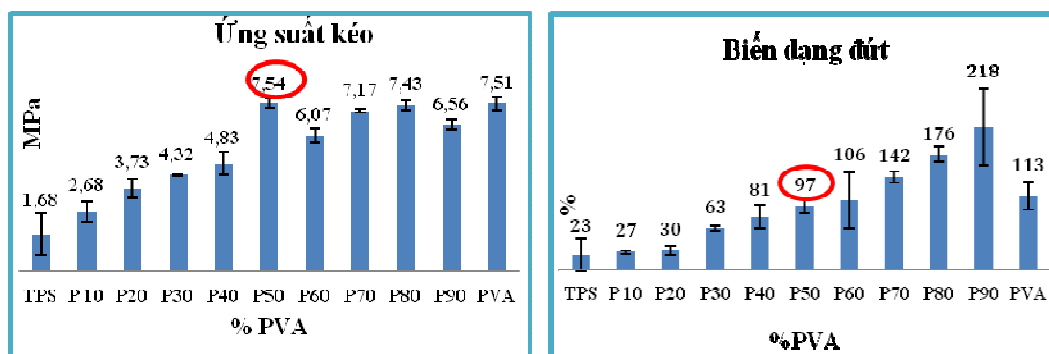
$$\text{Độ mất khối lượng : } S = \frac{W1 - W2}{W1}$$

Trong đó : W1 là khối lượng mẫu khô ban đầu.

W2 là khối lượng của mẫu được sấy lại.

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN**Tỉ lệ tối ưu của hỗn hợp TPS/PVA**

Kết quả đo kéo của TPS/PVA theo tỉ lệ thay đổi được biểu diễn trong hình 1.



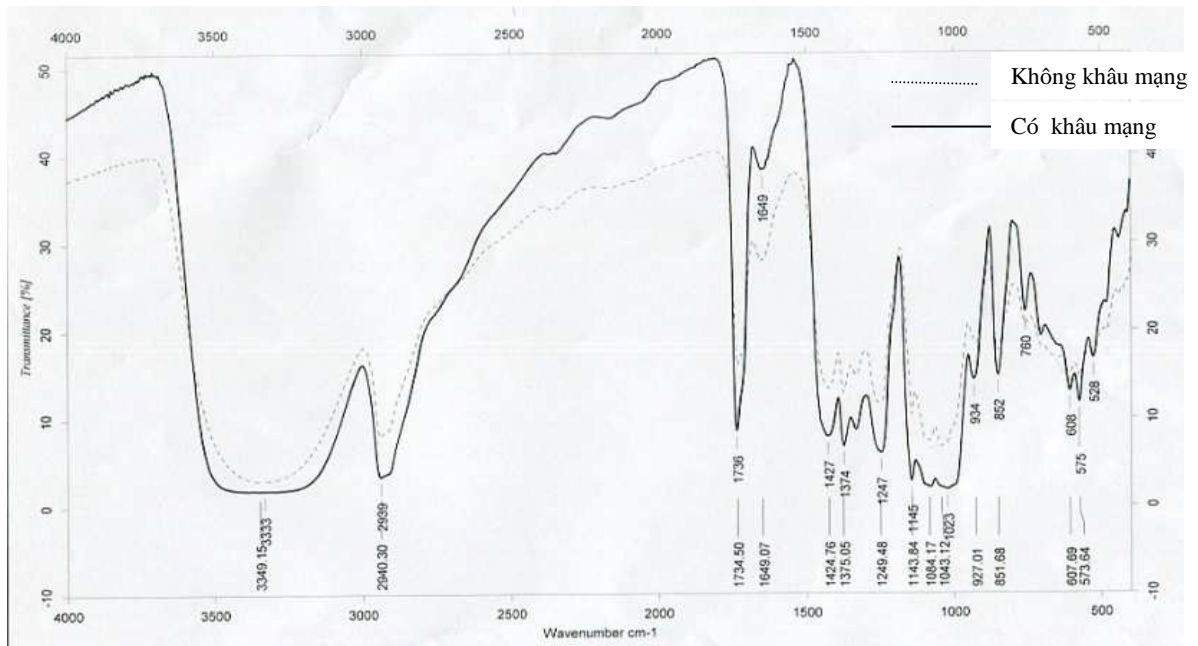
Hình 1. Đồ thị biểu diễn ứng suất, biến dạng của hỗn hợp TPS/PVA với tỉ lệ thành phần khác nhau

Ta thấy mẫu TPS/PVA đều có ứng suất chảy và biến dạng đứt cao hơn so với mẫu chỉ có TPS. Khi tăng hàm lượng PVA thì ứng suất và biến dạng của hỗn hợp cũng tăng dần. Kết quả trên được giải thích là do PVA là một polymer mạch thẳng có tính dẻo, còn tinh bột thì cứng, giòn, nên việc thêm PVA vào đã làm tăng ứng suất và biến dạng cho hỗn hợp. Giá trị module và ứng suất của hỗn hợp TPS/PVA đạt tối ưu với tỉ lệ S:PVA là 50:50 Điều này chứng tỏ rằng ở tỉ lệ 50% S và 50% PVA, liên kết hydrogen giữa các nhóm OH trên mạch tinh bột và PVA là tốt nhất, tạo sự tương hợp tốt nhất giữa hai polymer này, làm tăng khả năng chịu lực của hỗn hợp. Do đó, tỉ lệ S:PVA là 50/50 được cho là tỉ lệ tốt nhất để chế tạo màng TPS/PVA và khảo sát sự khâu mạng.

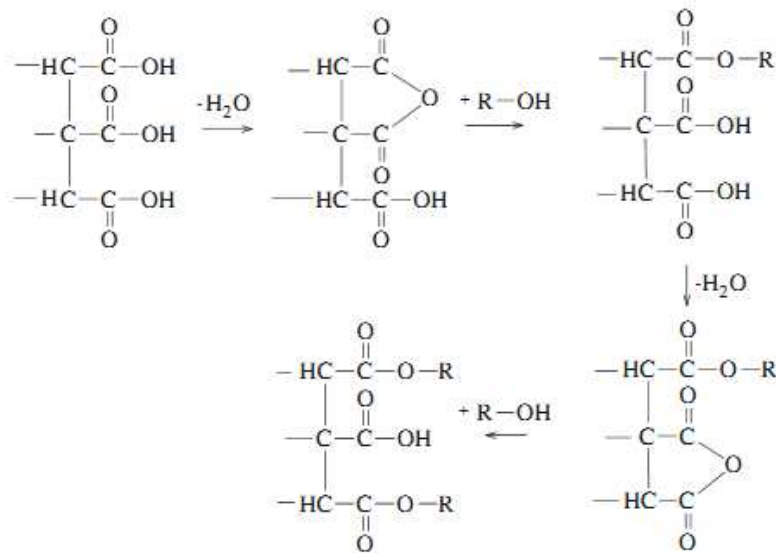
Khả năng khâu mạng của AC

Quan sát phổ IR của mẫu TPS/PVA có và không có khâu mạng bằng AC (Hình 2). Ta thấy trong mẫu có và không có khâu mạng đều có peak C=O ở khoảng 1736 cm^{-1} , là do nhóm chứa acetate có trong PVA. Tuy nhiên đối với mẫu khâu mạng, cường độ peak lớn hơn. Chứng tỏ có thể có sự khâu mạng xảy ra.

Đồng thời đo tính chất cơ lý của hai mẫu có và không có khâu mạng, ta thu được kết quả như trong bảng 4. Tính chất mẫu có khâu mạng bằng AC cao hơn hẳn so với mẫu không khâu mạng. Điều này được giải thích là do AC có nhóm $-\text{COOH}$ có thể tạo liên kết với nhóm $-\text{OH}$ của tinh bột và PVA làm cho các mạch này liên kết chặt chẽ với nhau (Hình 3). Nhờ đó mà tính tương hợp tăng và khả năng chịu lực của hỗn hợp cũng tăng so với không có chất khâu mạng.



Hình 2. Phổ IR của mẫu TPS/PVA có và không có khâu mạng bằng AC



Hình 3. Sơ đồ khâu mạng tinh bột và PVA khi dùng tác nhân axit carboxylic, với xúc tác axit (Yang & Wang, 1996; Yang et al., 1997)

Bảng 4. Tính chất cơ lý của mẫu TPS/PVA có và không có khâu mạng

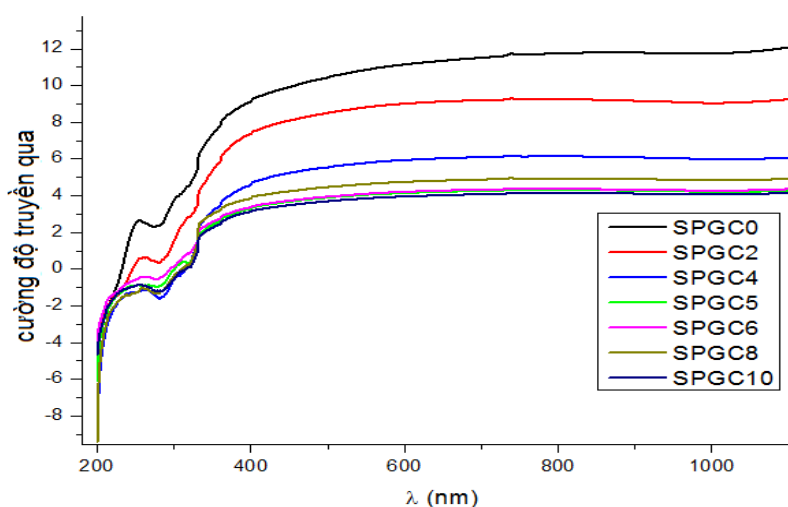
Mẫu	Modul đàn hồi (MPa)	Ứng suất chảy (MPa)	Biến dạng đứt (%)
TPS/PVA không KM	5.24	2.25	51
TPS/PVA KM bằng AC	13.00	8.44	88

Ảnh hưởng của hàm lượng chất khâu mạng

Độ truyền qua

Hàm lượng AC thay đổi làm mật độ liên kết trong vật liệu thay đổi. Điều này được thể

hiện qua kết quả đo độ truyền qua bằng UV-vis (Hình 3). Khi hàm lượng chất khâu mạng tăng, độ truyền qua của mẫu giảm. Điều này chứng tỏ khi hàm lượng chất khâu mạng tăng, mật độ liên kết trong vật liệu cũng tăng.



Hình 4. Độ truyền qua của các mẫu khâu mạng khi hàm lượng AC thay đổi từ 0 đến 10%.

Tính chất cơ lý

Hàm lượng AC tối ưu được đánh giá là ở 4% khi khảo sát tính chất cơ lý (Bảng 5). Khi hàm lượng AC nhỏ hơn 4%, mật độ khâu mạng

còn thấp nên sự liên kết trong vật liệu chưa cao. Nhưng khi AC vượt quá 4%, mật độ liên kết này quá nhiều, làm cản trở sự chuyển động của các đoạn mạch, làm vật liệu cứng giòn và dễ tách pha, kéo theo cơ lý giảm.

Bảng 5. Tính chất cơ lý của mẫu TPS/PVA khi hàm lượng AC thay đổi từ 0-10%

Mẫu	Modul đàn hồi	Ứng suất chảy	Biến dạng đứt
SPGC0	5.29	2.87	59
SPGC2	7.18	6.69	128
SPGC4	13.00	8.44	88

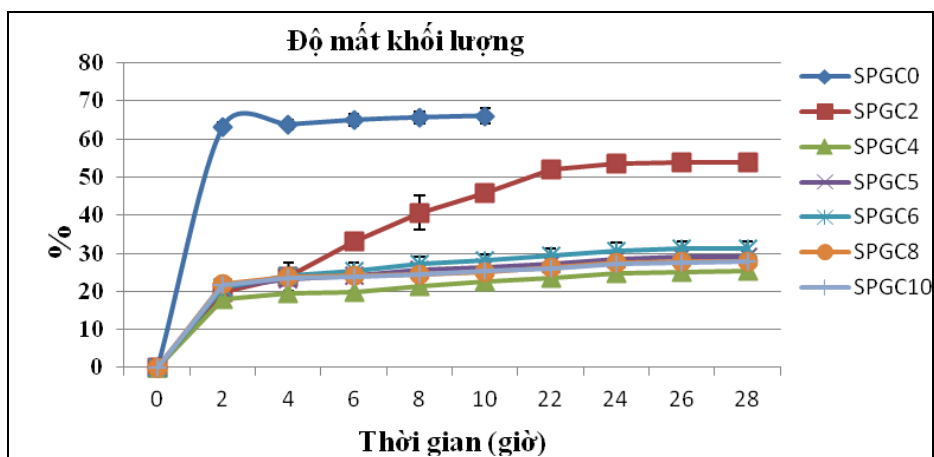
SPGC5	12.37	7.27	82
SPGC6	14.33	4.98	56
SPGC8	24.7	4.94	40
SPGC10	19.47	5.76	48

Độ kháng nước

Các mẫu được đo độ mất khối lượng trong nước theo thời gian để đánh giá mức độ kháng nước của các mẫu sau khi khô mạng. Kết quả biểu diễn trong hình 4. Ta nhận thấy mẫu SPGC4 có độ mất khối lượng thấp nhất. Điều này cũng phù hợp với kết quả cơ lý của mẫu

SPGC4. Như vậy có thể khẳng định mẫu SPGC4 được khô mạng tốt nhất, trong hỗn hợp này có một mạng lưới liên kết chặt chẽ giữa các mạch dẫn đến tính chất cơ lý tốt và độ kháng nước cũng cao.

Đồng thời sự khô mạng đã làm giảm số lượng nhóm -OH tự do trên TB và PVA nên khả năng kháng nước cũng tăng.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn độ mất khối lượng của mẫu khảo sát hàm lượng theo thời gian

Độ bền nhiệt của mẫu

Tiến hành đo TGA của các mẫu : TB, PVA, SPGC0, SPGC4, SPGC8. Kết quả thu được cho trong bảng 6.

Bảng 6. Kết quả TGA của các mẫu khô mạng với hàm lượng khác nhau

Mẫu	Vùng 1			Vùng 2			Vùng 3		
	T _{on1}	T _{end1}	% m	T _{on2}	T _{end2}	% m	T _{on3}	T _{end3}	% m
TB	57.37	178.22	12.686	179.34	363.43	58.311	364.27	583.77	18.941
PVA	71.12	206.98	6.692	206.98	404.20	60.576	405.32	523.81	22.549
SPGC0	55.49	174.18	7.920	176.16	409.00	62.165	409.00	489.45	11.567
SPGC4	53.33	218.98	10.792	218.98	402.35	52.873	402.35	486.16	11.879

Ta thấy, mẫu SPGC0 có nhiệt độ phân hủy thấp nằm trong khoảng giữa nhiệt phân hủy của TB và của PVA. Điều này chứng tỏ độ bền nhiệt của mẫu không có AC không cao. Mẫu SPGC4 có nhiệt độ phân hủy cao hơn tinh bột và PVA, từ 218.98 - 402.35°C và có độ mất khối lượng trong vùng phân hủy thấp nhất trong 4 mẫu. Chứng tỏ mẫu được khâu mạng có độ bền nhiệt tăng. Điều này cũng được giải thích là do tạo được liên kết tốt giữa các mạch polymer trong vật liệu, làm độ bền của vật liệu tăng lên.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã khảo sát và tìm được tỉ lệ TPS:PVA tối ưu là 50:50. Đồng thời cho thấy việc dùng AC khâu mạng hỗn hợp TPS/PVA theo quy trình trên đã cải thiện rất nhiều tính cơ và tính kháng nước của hỗn hợp nhựa, và hàm lượng 4% AC thì mẫu có tính chất cơ và tính kháng nước tốt nhất. Nghiên cứu này mở ra triển vọng cho việc chế tạo và ứng dụng vật liệu composite phân hủy sinh học vào trong sản xuất, nhất là trong công nghiệp bao bì- vấn nạn hiện tại về rác thải trên toàn cầu.

ACID CITRIC CROSS –LINKING OF STARCH/ POLY(VINYL ALCOHOL) BLEND

Nguyen Thao Tran, Diem Tuyet Thi Nguyen, Tai Dang Tan

University of Natural Science, VNU-HCM

ABSTRACT: *In recent times, a number of studies worldwide have focused on strengthening the interaction between the TPS and PVA or modifying with several agents to achieve better mechanical properties, in order to apply in the manufacturing of biodegradable materials. In addition, since both starch and PVA are hydrophilic polymers, they have very strong water absorption ability. In this research, the possibility of cross-linking starch films using citric acid to improve their strength and stability was examined. The study also showed the prospect to limit water absorption of the blend when solubility of the mixture can be reduced to 40%.*

Keywords: *Biodegradable, starch and PVA blend, citric acid, cross linking.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Văn Hoàng, “ Tinh bột thực phẩm”, Đại học Bách Khoa Đà Nẵng , chương 1,3, 1-16.

- [2].Nguyễn Thị Hoàng Diễm, “Composite phân hủy sinh học trên cơ sở tinh bột gia cường sợi tre”, Khóa luận tốt nghiệp, 2005.

- [3]. Trương Phước Nghĩa, “Vật liệu phân hủy sinh học trên cơ sở nanocomposite của tinh bột nhiệt dẻo và PVA”, Luận văn thạc sĩ hóa học (2008).
- [4]. A.Bule, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, “Starch granules: structure and biosynthesis”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 23, page 92 (1998).
- [5]. Catia Bastioli, “Handbook of Biodegradable Polymers”, Rapra Technology Limited, vol 1, page 1-22 (2005).
- [6]. Congming Xiao, Meiling Yang, “Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel”, *Carbohydrate Polymers*, vol 64, page 37-40 (2006).
- [7]. Emo Chiellini, Andrea Corti, Salvatore D’Antone, Roberto Solaro, “Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials”, *Prog. Polym. Sci*, 28, page 963–1014 (2003).
- [8]. Kuna Das, Dipa Ray Saswata Sahoo, Amar Mohanty, và Manjusri Misra, “Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch/Poly(vinyl alcohol) Green Films with Low Moisture Absorption”, *Ind. Eng. Chem. Res*, vol 49, page 2176–2185 (2010).
- [9]. Melícia Cíntia Galdeano, Melícia Cíntia Galdeano, Suzana Mali, Maria Victória E. Grossmann, “Effects of plasticizers on the properties of oat starch films”, *Materials Science and Engineering*, vol29, 532–538 (2009).
- [10]. Narendra Reddy, Yiqi Yang, “Citric acid cross-linking of starch films”, *Food Chemistry*, vol 118, page 702–711 (2010).
- [11]. R. Zullo, S. Iannace, “The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure”, *Carbohydrate Polymers*, vol 77, page 376–383(2009).
- [12]. Ramaraj, “Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 909–916 (2007).
- [13]. Ray Smith, “Biodegradable polymer of industrial application”, *Woohead Publishing Limited, England*, chapter 14, page 357-360 (2005).
- [14]. Ray Smith, “Biodegradable polymer of industrial application”, *Woohead Publishing Limited, England*, chapter 6, page 140-157 (2005).
- [15]. Ray Smith, “Biodegradable polymer of industrial application”, *Woohead Publishing Limited, England*, chapter 1 Classification and development), page 1-5 (2005).
- [17]. Rui Shi, Jingliang Bi, Zizheng Zhang, Aichen Zhu, Dafu Chen, Xinhua Zhou, Liqun

- [18].Zhang, Wei Tian, “The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature”, Carbohydrate Polymers, vol 74, page 763–770 (2008).
- [19].Soon-Do Yoon, Sung-Hyo Chough, Hye-Ryoung Park, “Preparation of Resistant
- [20].Starch/Poly(vinyl alcohol) Blend Films with Added Plasticizer and Crosslinking Agents”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, page 2485–2493 (2007).
- [21].Sreedhar, M. Sairam, D. K. Chattopadhyay, P. A. Syamala Rathnam, D. V. Mohan
- [22].Rao, “Thermal, Mechanical, and Surface Characterization of Starch–Poly(vinyl alcohol) Blends and Borax-Crosslinked Films”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 1313–1322 (2005).
- [23]. Yeon-Hum Yun, A Soon-Do Yoon, “Effect of amylose contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films”, Polym. Bull, , vol 64, page 553–568 (2010).
- [24]. Yeping Yin, Jianfang Li, Yingchun Liu, Zhong Li,”Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 1394–1397 (2005) .
- [25]. Zhao Guohua a, Liu Ya, Fang Cuilan, Zhang Min, Zhou Caiqiong, Chen Zongdao,“Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film”, Polymer Degradation and Stability, vol 91, page 703-711 (2006).
- [26].Arvanitoyannis, I.; Biliaderis, C. G.; Ogawa, H.; Kawasaki, N. Carbohydrate Polymer, 36, 89 (1998).
- [27].Shah, P. B.; Bandopadhyay, S.; Bellare, J. R. Polym Degrad Stab, 47, 165 (1995).
- [28].Yang, Z.; Bhattacharya, M.; Vaidya, U. R. Polymer, 37, 2137 (1996).
- [29].Pierra, N. S.; Favis, B. D.; Ramsay, B. A.; Ramsay, J. A.; Ver-hoogt, H. Polymer, 38, 647 (1997).
- [30].Guo-Xiang Zou, Jin-Ping Qu, Xin-Liang Zou, Wiley InterScience- POLYMER COMPOSITES, 675 (2007).
- [31]. <http://en.wikipedia.org>
- [32]. <http://www.congnghemoi.com.vn>