

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE PHÂN HỦY SINH HỌC TRÊN CƠ SỞ HỖN HỢP TINH BỘT VÀ POLY(VINYL ALCOHOL)

Trương Phước Nghĩa, Trần Quang Thuận, Đặng Tấn Tài, Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 24 tháng 03 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 20 tháng 06 năm 2008)

TÓM TẮT: Vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học trên cơ sở hỗn hợp tinh bột và poly(vinyl alcohol) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp dung dịch. Các vật liệu thu được đều có pha phân tán ở kích thước nanomet với các hàm lượng khoáng sét montmorillonite thay đổi từ 3, 7, 9, 11, 13 đến 50phr (parts per hundred resin). Hình thái của hỗn hợp tinh bột và poly(vinyl alcohol) cũng có sự thay đổi khi có sự hiện diện của pha phân tán nano. Kích thước nano của pha phân tán được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X góc hẹp (Small Angle X-Ray Diffraction-SAXRD) và kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscope-TEM). Hình thái của hỗn hợp và vật liệu nanocomposite được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope- SEM).

Từ khóa: nanocomposite, biodegradable, starch, poly(vinyl alcohol).

1. GIỚI THIỆU

Trên thế giới hiện nay có rất nhiều nghiên cứu về nhựa phân hủy sinh học nhằm làm giảm ô nhiễm môi trường do phế thải là nhựa gây ra. Tuy nhiên chưa có công trình nào cho ra sản phẩm nhựa phân hủy sinh học có giá thành, tính chất và phương pháp gia công có thể cạnh tranh và thay thế được các loại nhựa chậm phân hủy hiện đang được sử dụng trong các lĩnh vực bao bì, vật liệu xây dựng, hay nông nghiệp. Một số sản phẩm bao bì, màng nhựa được sản xuất từ Polypropylene, Polyethylene (PP, PE) trộn với tinh bột vừa xuất hiện trên thị trường trong và ngoài nước thời gian qua đã đáp ứng được yêu cầu cạnh tranh với các loại nhựa chậm phân hủy, nhưng lại được khẳng định là không có khả năng phân hủy sinh học và còn gây hại cho môi trường [1-3]

Trong thời gian gần đây, nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới tập trung nghiên cứu về hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và nhựa Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) như là hướng giải quyết tối ưu cho vấn đề nhựa chậm phân hủy. Tuy nhiên, kết quả những nghiên cứu này vẫn chưa tạo được sản phẩm có tính chất có thể so sánh ngang với các loại nhựa chậm phân hủy thường được sử dụng như PP và PE [4-14] Vật liệu polymer nanocomposite sử dụng khoáng sét Montmorillonite (MMT) phân tán ở kích thước nanomet có nhiều ưu điểm như lượng chất độn thấp, thân thiện với môi trường và gia tăng đáng kể tính chất so với polymer nền. Một số tính chất được cải thiện của vật liệu polymer nanocomposite là tăng độ bền cơ lý (modul, ứng suất), độ bền nhiệt, giảm tính thấm khí, giảm khả năng bốc cháy, tăng tốc độ phân hủy sinh học,...[15-18]. Do đó, vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học trên cơ sở tinh bột và PVA được tổng hợp thành công (có cấu trúc nano) sẽ có khả năng thay thế được các loại nhựa chậm phân hủy PP, PE.

Trong công trình này, chúng tôi tập trung khảo sát khả năng phân tán ở kích thước nano của khoáng MMT khi độn với hỗn hợp nhựa nền là tinh bột nhiệt dẻo và Poly(Vinyl Alcohol) cũng như ảnh hưởng của khoáng MMT đến hình thái của vật liệu tạo thành.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Tinh bột sắn nhập từ Thái Lan của công ty TNHH Kim Ngân, TpHCM. PVA 205 của công ty Poval Kurray, Nhật Bản ($M_n=10000$ g/mol, độ thủy phân 90%). Khoáng MMT N757 của công ty Sud- Chemie, Pháp. Chất hóa dẻo Glycerol, Trung Quốc. Tất cả hoá chất dùng trực tiếp không cần xử lý lại.

2.2. Phương pháp thực hiện

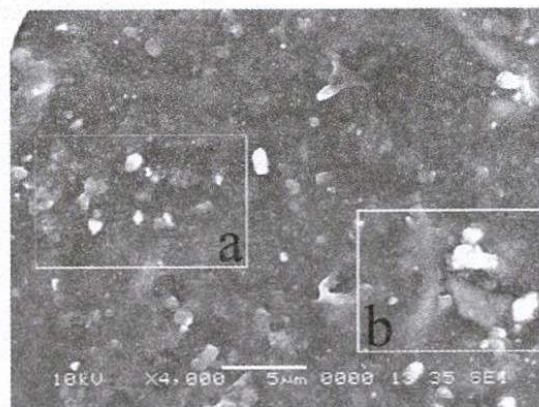
Điều chế hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA: Hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol (100:20:30) được cho vào nước và khuấy trộn ở nhiệt độ 90°C trong 8 giờ. Tỷ lệ pha rắn/nước là 1/10. Dung dịch sau khi khuấy trộn được đổ khuôn và sấy tạo màng ở 45°C . Màng được phân tích hình thái bằng ảnh SEM.

Điều chế vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học: Tương tự qui trình trên nhưng thời gian khuấy được thay đổi là 8, 12, 16 giờ. Thời gian khuấy tối ưu được khảo sát bằng phổ SAXRD. Hàm lượng khoáng sét MMT được thay đổi là 3, 7, 9, 11, 13 và 50phr (so với hàm lượng tinh bột). Sản phẩm được chụp phổ SAXRD và ảnh TEM để xác định cấu trúc nano.

3. KẾT QUẢ - BIỆN LUẬN

3.1. Khảo sát hình thái học của hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA

Quan sát ảnh SEM của hỗn hợp tinh bột và PVA sau khi tinh bột được hóa dẻo ở nhiệt độ 90°C trong 8 giờ (hình 1), ta thấy cấu trúc hạt của tinh bột phần lớn đã bị phá vỡ và không có sự tách pha giữa tinh bột nhiệt dẻo và PVA. Hỗn hợp có sự tương hợp là nhờ liên kết hydro liên phân tử giữa tinh bột và PVA [10]. Tuy nhiên, quan sát kỹ trong vùng a và b vẫn còn những hạt tinh thể tinh bột nhỏ có kích thước khoảng 0,5 đến $2\mu\text{m}$. Những hạt tinh bột nhỏ này chưa bị phá vỡ cấu trúc kết tinh do đó khó tạo liên kết liên phân tử với PVA.

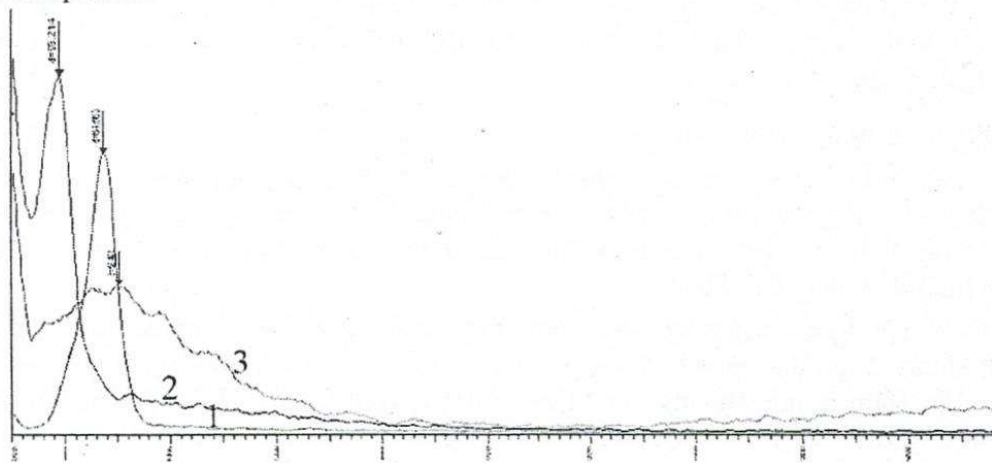


Hình 1. Ảnh SEM của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol (100:20:30).

3.2. Khảo sát thời gian khuấy trộn và hàm lượng MMT

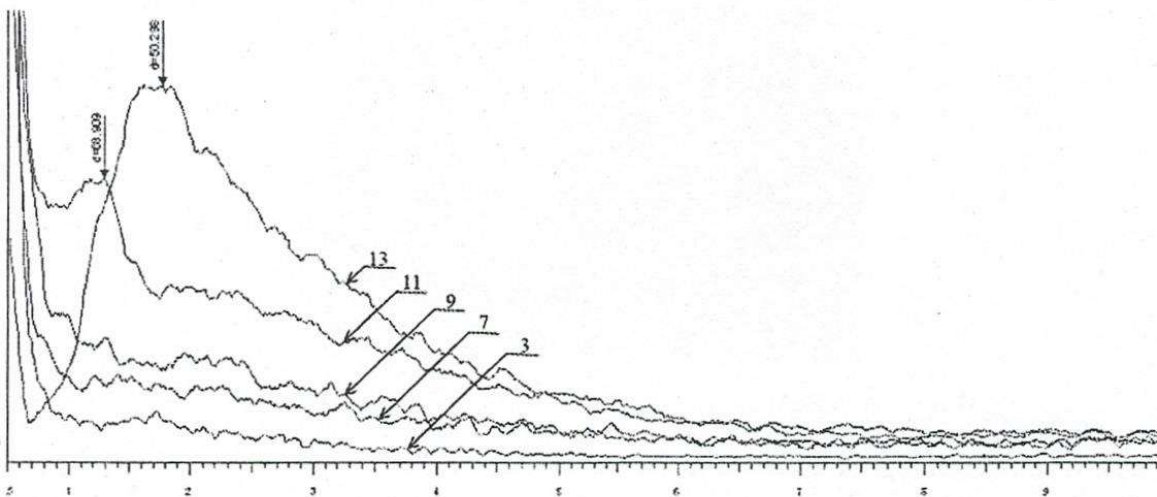
Quan sát các phổ nhiễu xạ tia X góc hẹp được chụp từ $0,5^{\circ}$ đến 10° của hỗn hợp tinh bột:PVA: glycerol:MMT với hàm lượng MMT là 15phr ở các thời gian khuấy trộn 8, 12 và 16 giờ (hình 2), ta thấy thời gian khuấy trộn tăng từ 8 giờ đến 12 giờ, đỉnh phổ đặc trưng của cho khoảng cách hai lớp của khoáng MMT là d_{001} tăng từ 6,46nm lên 9,32nm. Điều này cho thấy khi tăng thời gian khuấy trộn, khả năng đan xen của các mạch tinh bột và PVA vào

giữa hai lớp khoáng sét cũng tăng đáng kể. Tiếp tục tăng thời gian khuấy trộn đến 16 giờ, ta thu được trên phổ SAXRD một đỉnh phổ rộng có cường độ thấp đặc trưng cho phần khoáng MMT tích tụ không thể được nông rộng hơn nữa vì hàm lượng 15% là khá cao đối với vật liệu nanocomposite.



Hình 2. Phổ SAXRD của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:15) ở các thời gian khuấy khác nhau: 8 giờ (1), 12 giờ (2) và 16 giờ (3).

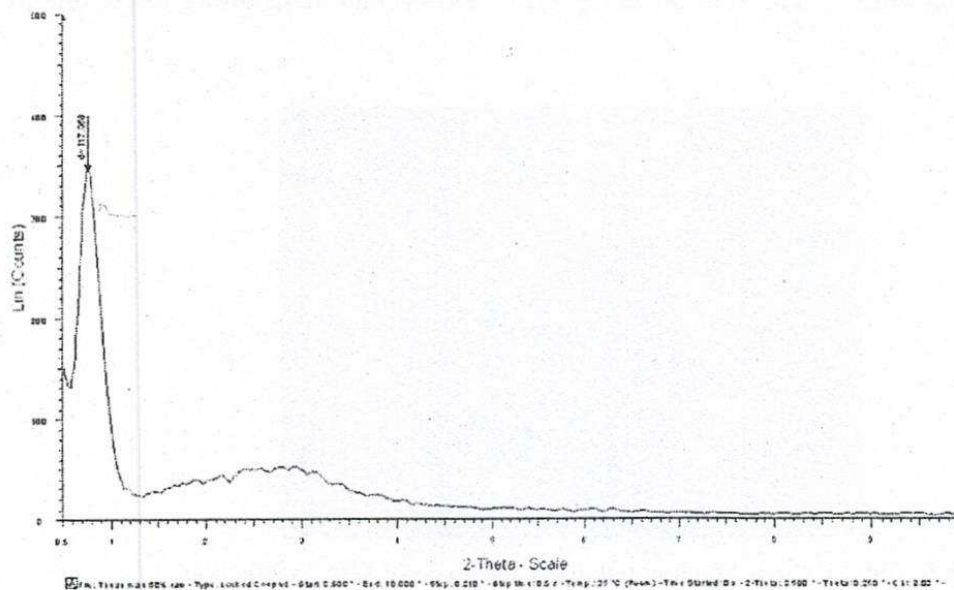
Để xác định ảnh hưởng của hàm lượng khoáng sét MMT đến cấu trúc của sản phẩm nanocomposite, các hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:X) với X là hàm lượng của khoáng sét được thay đổi từ 3phr đến 50phr. Quan sát các phổ SAXRD thu được trên hình 3, ta nhận thấy, ở hàm lượng 3phr MMT không xuất hiện đỉnh đặc trưng d_{001} , chứng tỏ các lớp khoáng sét đã tách lớp và tồn tại ở cấu trúc mất trật tự. Ở hàm lượng 7phr và 9phr MMT, có những đỉnh phổ rất nhỏ và không rõ ràng, có thể là đặc trưng cho một lượng nhỏ khoáng sét MMT bị tích tụ. Khi hàm lượng tăng đến 11phr và 13phr MMT, sự tích tụ càng rõ ràng hơn bởi các đỉnh phổ đặc trưng d_{001} ngày càng cao và nhọn dần.



Hình 3. Phổ SAXRD của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:X).

Khi hàm lượng khoáng sét MMT tiếp tục được tăng lên đến 50phr, quan sát phổ SAXRD trên hình 4, ta nhận thấy một đỉnh phổ d_{001} rất nhọn và cao. Điều này cho thấy khoáng sét MMT tồn tại chủ yếu ở cấu trúc đan xen có trật tự, khoảng cách giữa hai lớp đất sét khoảng

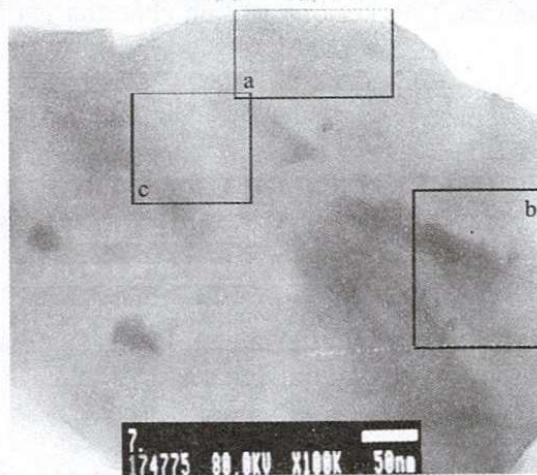
11,8nm. Như vậy, khi càng tăng hàm lượng khoáng sét, cấu trúc nano của vật liệu nanocomposite chuyển dần từ cấu trúc tách lớp hoàn toàn mất trật tự (exfoliated structure) sang cấu trúc đan xen, trật tự hơn (intercalated structure), trong đó ở những hàm lượng trung bình xuất hiện cấu trúc hỗn hợp vừa tách lớp vừa đan xen. Quy luật trên cũng rất phù hợp với những nghiên cứu tổng quan về vật liệu nanocomposite của nhiều tác giả trên thế giới [15-18].



Hình 4. Phổ SAXRD của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:50)

3.3.Cấu trúc nano và hình thái của vật liệu nanocomposite

Để khẳng định rõ hơn về cấu trúc nano của khoáng MMT phân tán trong hỗn hợp, ảnh TEM của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:7) đã được khảo sát. Quan sát trên hình 5 cho ta thấy rõ khoáng sét phân tán ở cả dạng cấu trúc đan xen (vùng a), tách lớp (vùng c) và hỗn hợp (vùng b). Trong đó, cấu trúc tách lớp chiếm ưu thế. Kết quả này cũng rất phù hợp với những kết quả khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X góc hẹp ở mục 3.2. Như vậy, khoáng sét MMT có khả năng phân tán khá dễ dàng trong hỗn hợp nhựa nền tinh bột nhiệt dẻo và PVA cho cấu trúc nano dạng tách lớp hay đan xen phụ thuộc hàm lượng MMT.



Hình 5. Ảnh TEM của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:7)

Hình thái của hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA cũng có thay đổi khi có sự hiện diện của khoáng MMT. Quan sát trên hình 6, ta nhận thấy, bề mặt của hỗn hợp không phẳng, có dạng vảy ở một số vùng (vùng a,b). Những vùng này có thể do ảnh hưởng của chất độn MMT. Tuy nhiên, vẫn không quan sát thấy hiện tượng tách pha giữa tinh bột và PVA. Điều này cho thấy MMT không làm ảnh hưởng đến khả năng tương hợp của hai nhựa nền. Các hạt tinh thể nhỏ của tinh bột cũng giảm. Do đó khả năng tương tác hydro liên phân tử càng tăng.



Hình 6. Ảnh SEM của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:7).

4.KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học trên cơ sở hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo, PVA và MMT. Pha phân tán MMT của vật liệu có cấu trúc nano. Dạng của cấu trúc nano (đan xen, tách lớp hay cả hai) tùy thuộc vào hàm lượng của khoáng MMT. Không có hiện tượng tách pha khi có thêm sự hiện diện của chất độn MMT. Khả năng phân tán của MMT trong hỗn hợp nhựa nền là rất tốt vì có rất ít nhựa nền có thể phân tán đến 50phr MMT mà vẫn giữ được cấu trúc đan xen.

Từ kết quả ban đầu nêu trên cho thấy rất có khả năng cải thiện được những khuyết điểm trong tính chất của hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA bằng cách sử dụng chất độn MMT phân tán ở kích thước nanomet. Các kết quả về tính chất của vật liệu nanocomposite này sẽ được tiếp tục nghiên cứu.

STUDY THE STRUCTURE OF BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITE ATERIAL BASED ON THERMOPLASTIC STARCH AND POLY(VYNYL ALCOHOL)

Truong Phuoc Nghia, Tran Quang Thuan, Dang Tan Tai, Ha Thuc Huy
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: Biodegradable nanocomposite material based on thermoplastic starch and poly(vynyl alcohol) has been successfully synthesized by solution casting method. The clay contents using as nano-filler are 3, 7, 9, 11, 13 and 50phr. All of these products have

nano-structures. These structures of montmorillonite dispersing phases are studied by Small Angle X-Ray Diffraction machine (SAXRD) and Transmission Electron Microscope (TEM). Morphology of the blend of thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) changes when montmorillonite is added. The morphologies of polymer blend and nanocomposite materials are characterized by Scanning Electron Microscope (SEM).

Keywords: nanocomposite, biodegradable, starch, poly(vinyl alcohol).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Quốc Thanh, *Bao bì nhựa tự hủy: Sai lầm khi giới thiệu ra thị trường*, Tuổi trẻ, 19/09 (2005).
- [2]. Catia Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology Limited, London (2005)
- [3]. Ray Smith, *Biodegradable polymers for industrial applications*, Woodhead Publishing Limited, London (2005)
- [4]. Patrizia Cinelli, John W. Lawton, Sgerald H. Gordon, Syed H. Imam, Emo Chiellini, *Injection molded hybrid composites based on corn fibers and Poly(Vinyl Alcohol)*, Macromol. Symp, 197, 115-124 (2003)
- [5]. Patrizia Cinelli, Sgerald H. Gordon, Syed H. Imam, Emo Chiellini, *Characteristics and Degradation of Hybrid Composite Films Prepared from PVA, Starch and Lignocellulosics*, Macromol. Symp, 197, 143-155 (2003)
- [6]. Maria Grazia Cascone, *Dynamic-Mechanical Properties of Bioartificial Polymeric Materials*, Polymer International, 43, 55-69 (1997)
- [7]. J.W. Lawton, *Effect of starch type on the properties of starch containing films*, Carbohydrate Polymers, 29, 203-208 (1996)
- [8]. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G.B.Y. Christie, G.T. Lonergan, *Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films*, Polymer Testing, 23, 17-27 (2004)
- [9]. N. Follain, C. Joly, P. Dole, C. Bliard, *Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties*, Carbohydrate Polymers, 60, 185-192 (2005)
- [10]. Siddaramaiah, Baldev Raj, R. Somashekar, *Structure-Property Relation in Polyvinyl Alcohol/Starch Composites*, Journal of Applied Polymer Science, 91, 630-635 (2004)
- [11]. Sreedhar, M. Sairam, D. K. Chattopadhyay, P. A. Syamala Rathnam, D. V. Mohan Rao, *Thermal, Mechanical, and Surface Characterization of Starch-Poly(vinyl alcohol) Blends and Borax-Crosslinked Films*, Journal of Applied Polymer Science, 96, 1313-1322 (2005)
- [12]. Yeping Yin, Jianfang Li, Yingchun Liu, Zhong Li, *Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid*, Journal of Applied Polymer Science, 96, 1394-1397 (2005)
- [13]. B. Ramaraj, *Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies*, Journal of Applied Polymer Science, 103, 909-916 (2007)
- [14]. Soon-Do Yoon, Sung-Hyo Chough, Hye-Ryoung Park, *Effects of Additives with Different Functional Groups on the Physical Properties of Starch/PVA Blend Film*, Journal of Applied Polymer Science, 100, 3733-3740 (2006)

- [15]. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641 (2003)
- [16]. Daniel Schmidt, Deepak Shah, Emmanuel P.Giannelis, *New advances in polymer/layered silicate nanocomposites*, Solid State & Material Science, 6, 205-212 (2002)
- [17]. Micheal Alexandre, Philippe Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Material Sciences and Engineering, 28, 1-63 (2000)
- [18]. Peter C. LeBaron, Zhen Wang, Thomas J.Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*, Applied Clay Science, 15, 11-29 (1999)