Sử dụng cellulose tổng hợp từ vi khuẩn *Acetobacter xylinum* để chế tạo vật liệu nhựa composite sinh học trên nền nhựa polyvinyl alcohol

- **Phan Thị Thu Hồng**
- **Lương Thị Mỹ Ngân**
- **Vũ Tiến Trung**
- **Phạm Thành Hổ**
- **Hà Thúc Huy**
- **Hà Thúc Chí Nhân**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Cellulose vi khuẩn (BC) đặc trưng bởi nhiều tính chất độc đáo như độ tinh khiết cao, độ bền cơ học lớn, không có độc tính và không gây dị ứng. Với những đặc tính đó, BC được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như màng che phủ sinh học, giấy, dệt, điện tử và đặc biệt là trong lĩnh vực y sinh. Mục đích của nghiên cứu là chế tạo vật liệu tổng hợp mới có những đặc tính tốt hơn về độ bền nhiệt và độ bền cơ học trên cơ sở phối trộn BC được tổng hợp từ Acetobacter xylinum và hai loại polyvinyl alcohol (PVA 217 và PVA Kuraray). Đóng vai trò là một vật liệu phụ gia masterbatch, hỗn hợp BC/PVA 217 được trộn với PVA Kuraray và được cho vào máy trộn gia nhiệt Haake ở nhiệt độ 170℃, 80 vòng/phút trong 15 phút để PVA tan chảy hoàn toàn. Sau đó, hỗn hợp được ép khuôn bởi máy ép thủy lực. Đánh giá cấu trúc của sản phẩm thu được bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại (FT-IR). Tính ổn định nhiệt được phân tích bởi máy phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), và tính chất cơ lý của vật liệu cũng được nghiên cứu. Kết quả cho thấy rằng BC và PVA có độ tương hợp tốt do hình thành liên kết hydrogen giữa các phân tử với nhau. Vật liệu có độ bền nhiệt cao hơn so với PVA ban đầu, và tính chất cơ lý của vật liệu cũng được cải thiện. Các kết quả cho thấy composite được chế tạo từ cellulose vi khuẩn và PVA là ứng viên tiềm năng, có thể thay thế cho vật liệu nhựa truyền thống không có khả năng bị phân hủy sinh học.

Từ khóa: *cellulose vi khuẩn, PVA, composite, độ bền nhiệt, độ bền cơ học.*

MỞ ĐẦU

Trong nhiều thập kỷ qua, vật liệu composite với đặc tính cơ học cao đã được phát triển và sử dụng để thay thế kim loại. Tuy nhiên, hầu hết vật liệu composite được tổng hợp bằng cách sử dụng các thành phần có nguồn gốc từ dầu mỏ và chúng không có khả năng phân huỷ. Đây là một thách thức lớn cho môi trường. Do đó, nghiên cứu tìm ra một loại vật liệu mới, có khả năng phân hủy, thân thiện với môi trường để thay thế các vật liệu nhựa truyền thống đang là một nhu cầu cấp thiết. Và các vật liệu composite có nguồn gốc tự nhiên được chú ý nhiều hơn cả.

Cellulose vi khuẩn (bacterial cellulose – BC) là một loại cellulose được sản xuất bởi vi khuẩn *Acetobacter xylinum* thông qua quá trình polymer hoá các phân tử glucose thành chuỗi β-1,4-glucane. BC có các tính chất độc đáo như độ tinh khiết cao, độ bền cơ học lớn và và khả năng tương hợp sinh học mạnh mẽ [1]. Với các ưu điểm trên cùng với khả năng phân huỷ sinh học, BC được đánh giá là chất gia cường đầy hứa hẹn cho vật liệu composite và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như giấy, dệt may, công nghiệp thực phẩm và y học. Polyvinyl alcohol (PVA) là một loại polymer tổng hợp (sản phẩm thuỷ phân của polyvinyl acetate) [2] cũng có khả năng phân huỷ sinh học và đã được sử dụng làm polymer nền cho nhiều vật liệu với tinh bột, collagen và dịch đậu nành. Sự kết hợp giữa BC và PVA sẽ tạo ra một loại vật liệu tổng hợp mới với những tính năng ưu việt.

Nghiên cứu này nhằm chế tạo vật liệu composite có những đặc tính tốt hơn về độ bền nhiệt và độ bền cơ học trên cơ sở phối trộn BC được tổng hợp từ vi khuẩn *Acetobacter xylinum* và hai loại polyvinyl alcohol (PVA 217 và PVA Kuraray).

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Chủng vi khuẩn *Acetobacter xylinum* được nuôi cấy bề mặt trong môi trường nước dừa già có chứa 0,8 w/v % $(NH_4)_2SO_4$; 0,2 w/v % $(NH_4)_2HPO_4$, 2,0 w/v % saccharose, 1000 mL nước dừa già và 5 mL acid acetic. Môi trường được điều chỉnh đến pH 4,5 và hấp vô trùng ở 121 °C.

Poly(vinyl alcohol) 217 (M = 24,777 g/mol), xuất xứ: Trung Quốc.

Poly(vinyl alcohol) Kuraray Mowiflex LP TC 253 (M = 55,000 g/mol), xuất xứ: Đức.

Phương pháp

Chế tạo composite PVA Kuraray/ masterbatch (BC/PVA 217)

Cho 850 mL môi trường nuôi cấy vào khay nhựa có kích thước 30x20x5 cm, để nguội và cấy giống vi khuẩn vào môi trường với tỷ lệ cấy giống 1/10. Đậy khay bằng giấy sạch và để nơi thoáng mát. Sau 7 ngày, thu màng BC và rửa sạch bằng nước cho đến pH đạt 7.

Tiếp theo hệ hỗn hợp vật chủ masterbatch được điều chế bằng cách cân khối lượng BC xay nhuyễn và PVA 217 sao cho tỷ lệ BC:PVA là 80:20 % wt.

Hòa tan PVA 217 vào trong nước nóng (60 °C) bằng máy khuấy từ cho đến khi PVA tan hết trong nước. Cho từ từ hỗn hợp BC đã cân và khuấy trong vòng 6 giờ cho đến khi đạt được một hỗn hợp đồng nhất. Sấy khô hỗn hợp masterbatch ở 60 °C cho đến khi đạt khối lượng không đổi rồi xay nhuyễn thành dạng bột.

Cân khối lượng bột masterbatch và PVA Kuraray sao cho tỷ lệ BC lần lượt là 10 %, 20 %, 30 % wt.

Trước khi trộn mẫu, bột masterbatch và PVA Kuraray được sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 24 giờ. Sau đó, PVA Kuraray được cho vào trong máy trộn kín Haake, tốc độ trục vít là 80 vòng/phút, nhiệt độ buồng trộn là 170 °C, sau khi nhựa PVA chảy đều thì cho bột masterbatch vào, sau tổng thời gian 15 phút, hỗn hợp được lấy ra, ép khuôn 2 mm bằng máy ép thủy lực và cắt hình quả tạ theo tiêu chuẩn ASTM D638.

Hình thái bề mặt composite PVA/BC

Sử dụng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, viết tắt SEM), dòng máy S4800-Hitachi – 9039-0006 của Khu Công nghệ-cao. Ảnh SEM cho biết cấu trúc bề mặt của vật liệu.

Đặc tính hoá học

Phổ hồng ngoại (Fourier transform infrared spectroscopy – FT-IR) được sử dụng để xác định sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng có trong vật liệu composite PVA/BC. Phổ hồng ngoại được đo trong vùng tần số 4000-400 cm^{-1}.

Tính chất cơ lý

Vật liệu composite sau khi trộn nóng chảy được ép khuôn và cắt hình quả tạ để đo cơ lí kéo theo tiêu chuẩn ASTM D638 bằng máy Shimadzu EZ, Nhật Bản với tốc độ kéo 5 mm/phút, lấy kết quả trung bình của 4 mẫu. Tất cả mẫu trước khi đo được giữ trong bình hút ẩm 24 giờ.

Phân tích nhiệt

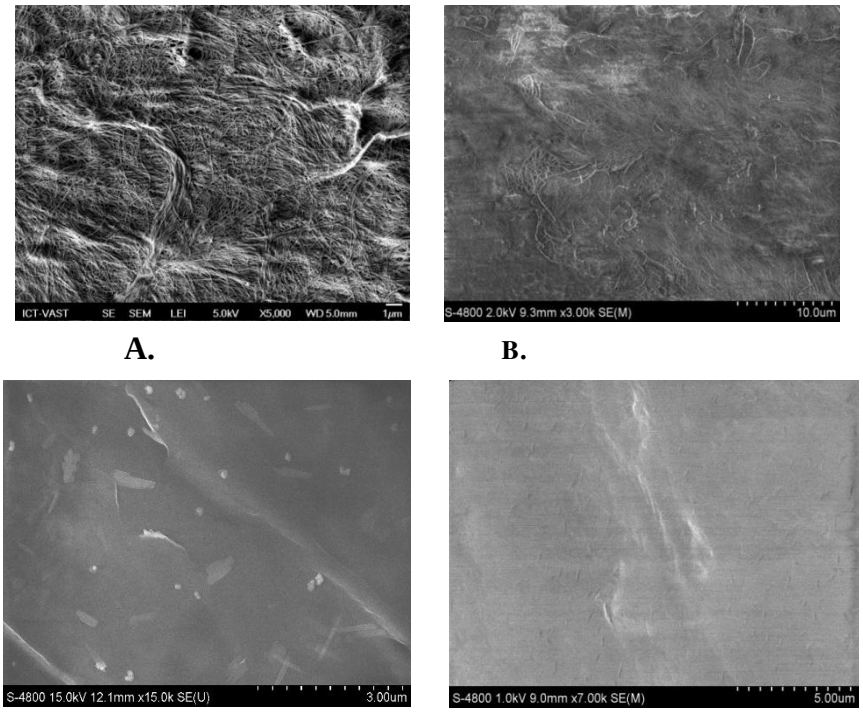
Độ bền nhiệt của mẫu được đo bằng máy phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetric Analyzer, viết tắt TGA), dòng máy DTG-60, Shimadzu, Nhật Bản. Mẫu được cho vào chén nhôm, nung nóng và cân liên tục. Khoảng nhiệt độ nghiên cứu từ nhiệt độ phòng lên 700 °C với tốc độ 10 °C/phút trong môi trường nitrogen.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình 1A thể hiện hình thái bề mặt của cellulose vi khuẩn (BC). Bề mặt BC đặc trưng bởi một mạng lưới dày đặc gồm các sợi cellulose nằm liền kề, đan xen và chồng lấn lên nhau theo những hướng ngẫu nhiên.

Hình 1B thể hiện hình thái bề mặt của masterbatch BC/PVA 217, cho thấy không có sự tách pha giữa BC và PVA. PVA đã phân tán vào mạng lưới cellulose và làm đầy các lỗ hở của BC. BC được bao bọc bởi lớp PVA và hình thành nên cấu trúc composite đặc trưng.

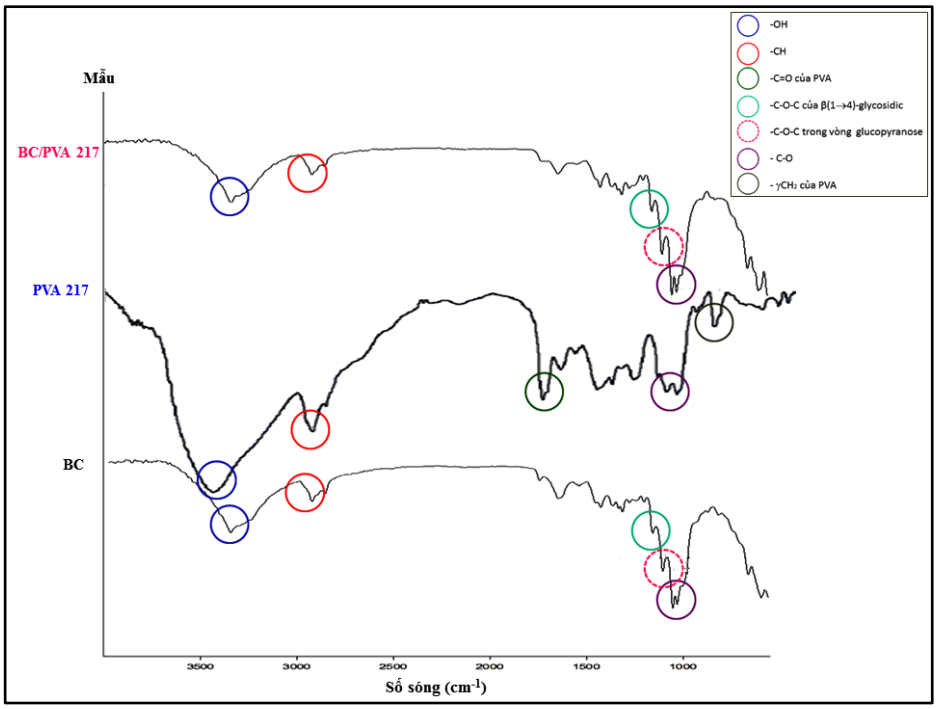


Hình 1. Ảnh chụp BC, masterbatch BC/PVA 217 và composite PVA/BC dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM)
A. Đối chứng BC B. Masterbatch BC/PVA 217
C. Composite PVA/BC có 10 % BC D. Composite PVA/BC có 30 % BC

Hình 1C và Hình 1D thể hiện hình thái bề mặt của composite PVA/BC với các nồng độ BC gia cường tương ứng là 10 % và 30 %. Kết quả cho thấy bề mặt của màng có cấu trúc đồng nhất, không có sự tách pha giữa BC và PVA chứng tỏ BC và PVA tương tác và bám dính vào nhau khá tốt. Ở Hình 1C, bề mặt của màng không láng, phẳng, có thể là do các pha thành phần phân tán tốt vào nhau nhưng không đồng đều nên tạo nên các khuyết tật trên màng. Ngoài ra trên bề mặt của mẫu có xuất hiện những mảnh nhỏ màu trắng với đường kính từ 0,1-0,3 µm và chiều dài khoảng từ 1-1.5 µm. Ngoài giả thuyết là tạp chất hoặc vết xước trên bề mặt mẫu thì đây có thể là những mảnh vi sợi cellulose nằm phân bố rải rác trên bề mặt polymer nền. Tuy nhiên để có cái nhìn cụ thể hơn về sự phân bố và tương tác giữa BC với pha nền thì mẫu vật liệu nên được khảo sát thêm hình thái mặt cắt ngang.

Phân tích cấu trúc qua phổ hồng ngoại (FTIR)

Dựa vào phổ hồng ngoại FT-IR, có thể xác định các dải hấp thu đặc trưng của BC, PVA 217, masterbatch BC/PVA 217, PVA Kuraray và composite PVA/BC (Hình 2 và Hình 3). Các mũi đặc trưng cho các thành phần trong composite PVA/BC xuất hiện hoặc thay đổi hình dạng cũng được liệt kê trong Bảng 1.



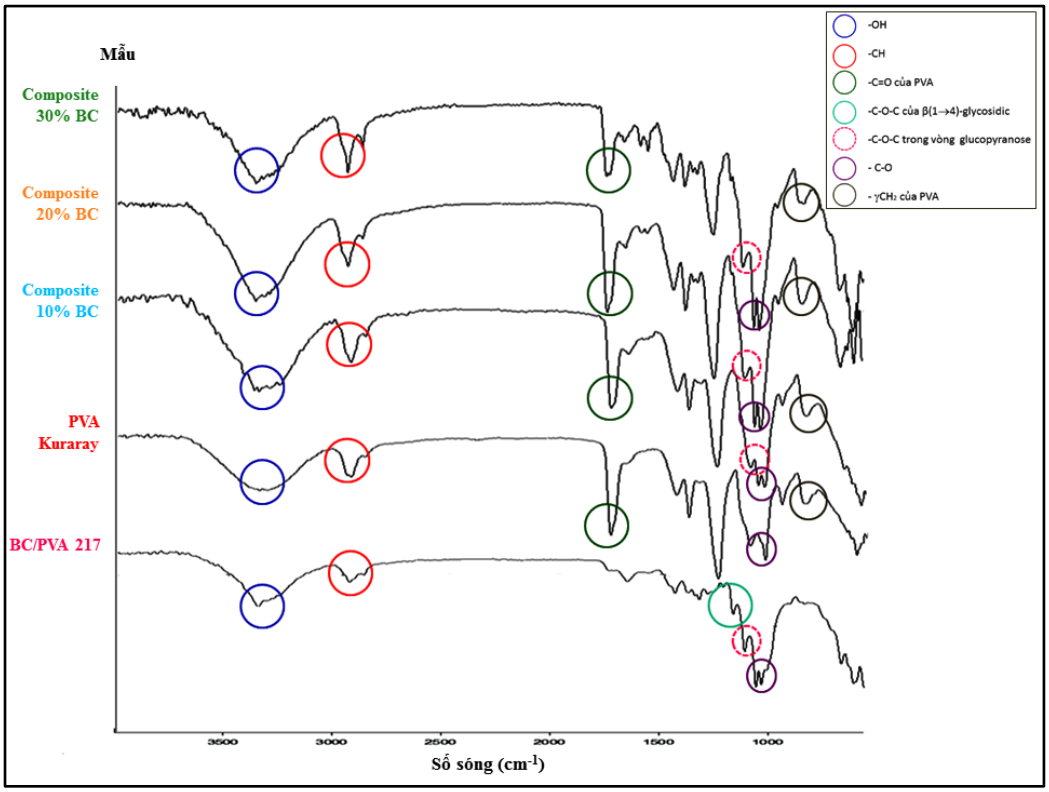
Hình 2. Phổ FT-IR của BC, PVA 217 và masterbatch BC/PVA 217

Phổ FT-IR của BC (Hình 2): mũi hấp thu tại 3344 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –OH, mũi hấp thu tại 2922,83 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –CH. Mũi hấp thu tại 1160 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O-C tại liên kết β(1→4)-glycosidic (liên kết nối các đơn phân D-glucose), trong khi dao động tại tần số 1105 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O-C trong vòng glucopyranose (Ilharco và cộng sự, 1997) [3]. Các mũi hấp thu từ 1030–1053 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm –C-O. Kết quả phân tích phổ FT-IR này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích cellulose vi khuẩn (BC) được sản xuất từ *Nata de Coco* với các mũi hấp thu tương ứng cho các nhóm –OH, –CH, –C-O-C và

–C-O lần lượt là 3340 cm^{-1}, 2926 cm^{-1}, 1163 cm^{-1}, 1040 cm^{-1} [4]. Điều này cho thấy mức độ tinh sạch của sản phẩm BC thu nhận được.

Phổ FT-IR của PVA 217 (Hình 2): mũi hấp thu tại 3435 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –OH, mũi có dạng bầu và kéo dãn mạnh. Mũi hấp thu tại 2923 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –CH. Mũi hấp thu tại 1738 đặc trưng cho nhóm –C=O. PVA được tổng hợp bằng cách thủy phân nhóm este của poly(vinyl acetate). Nhóm –C=O xuất hiện chứng tỏ PVA chưa được thủy phân hoàn toàn nên còn tồn tại các mắt xích vinyl acetate. Các mũi hấp thu từ 1044–1097 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O [5]. Mũi hấp thu tại 853 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $–CH_2$ trong cấu trúc lập thể PVA isotactic.

Phổ FT-IR của masterbatch BC/PVA 217 (Hình 2): mũi hấp thu tại 3339 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –OH, mũi hấp thu tại 2919 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –CH, mũi hấp thu tại 1158 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O-C tại liên kết β-glycosidic, mũi hấp thu tại 1105 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O-C trong vòng glucopyranose. Các mũi hấp thu từ 1029–1054 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O. So với mẫu BC và PVA, mẫu BC/PVA 217 có sự dịch chuyển các nhóm –OH, –CH và –CO. Sự dịch chuyển này về phía có bước sóng thấp có thể là do sự dao động của liên kết hydrogen hình thành giữa BC và PVA. Masterbatch BC/PVA 217 xuất hiện các mũi –C-O-C đặc trưng của cellulose nhưng các mũi –C=O và mũi $–CH_2$ đặc trưng của PVA thì lại xuất hiện không rõ ràng. Điều này có thể do tỷ lệ PVA phối trộn vào hỗn hợp masterbatch chưa cao (chỉ 20 % so với khối lượng cellulose) nên không thấy rõ các nhóm chức đặc trưng của PVA.



Hình 3. Phổ FT-IR của masterbatch BC/PVA 217, PVA Kuraray và các mẫu composite PVA/BC

Phổ FT-IR của PVA Kuraray (Hình 3): mũi hấp thu tại 3340 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –OH, mũi –OH tù và kéo dãn mạnh hơn so với PVA 217. Mũi hấp thu tại 2922 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –CH, mũi hấp thu tại 1731 đặc trưng cho nhóm –C=O. Các mũi từ 1022 – 1091 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C-O. Mũi hấp thu tại 833 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $–CH_2$ trong cấu trúc lập thể PVA isotactic.

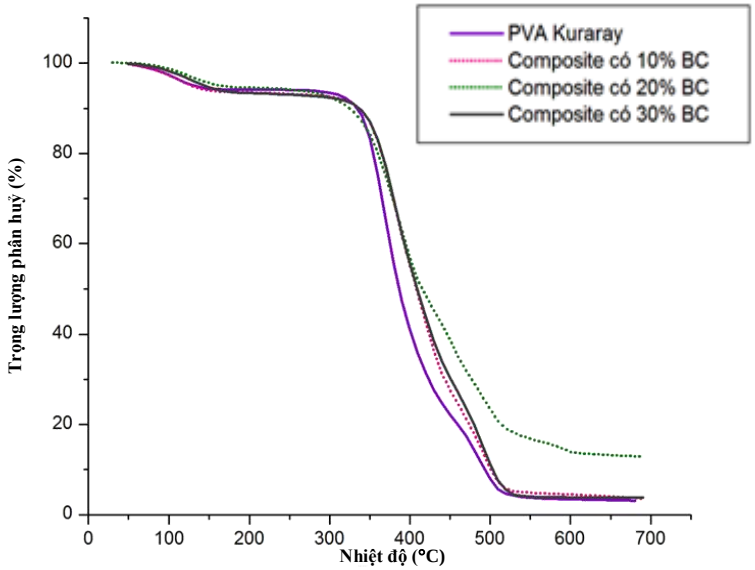
Phổ FT-IR của các composite PVA/BC (Hình 3): mũi hấp thu đặc trưng cho nhóm –OH dịch chuyển từ 3339 – 3343 cm^{-1}. Dao động biến dạng của nhóm –CH dịch chuyển từ 2918 – 2922 cm^{-1}. Theo Prichard (1970) [6] thì sự dịch chuyển của nhóm –CH có thể kéo theo sự dịch chuyển của mũi đặc trưng cho dao động lập thể isotactic từ 833 cm^{-1} của PVA Kuraray sang 838 cm^{-1}, 836 cm^{-1}, 828 cm^{-1} lần lượt ở các mẫu composite 10 % BC, 20 % BC và 30 % BC. Sự dịch chuyển này cho thấy có sự thay đổi về hình thái hoặc mức độ kết tinh của PVA khi cấu trúc lập thể isotactic bị biến đổi. Ngoài ra, các dao động của nhóm –C-O cũng đã dịch chuyển từ 1026 cm^{-1} (mẫu composite 10 % BC), từ 1028 – 1054 cm^{-1} (mẫu composite 20 % BC), từ 1030 – 1054 cm^{-1} (mẫu composite 30 % BC). Đặc biệt, ở các mẫu composite PVA/BC còn có mũi –C=O đặc trưng của PVA ở tần số 1729 cm^{-1} (mẫu composite 10 % BC), 1730 cm^{-1} (mẫu composite 20 % BC) và 1730 cm^{-1} (mẫu composite 30 % BC). Tuy nhiên, ở mẫu composite PVA/BC không thấy xuất hiện mũi đặc trưng của nhóm –C-O-C tại liên kết β(1→4)-glycosidic của cellulose. Điều này có thể là do nó bị che lấp bởi dao động kéo căng của mũi –C-O-C trong vòng glucopyranose. Dao động -C-O-C trong vòng cũng có sự dịch chuyển so với BC: 1089 cm^{-1} (mẫu composite 10 % BC), 1101 cm^{-1} (mẫu composite 20 % BC) và 1105 cm^{-1} (mẫu composite 30 % BC).

Như vậy, so với phổ FT-IR của BC, PVA, phổ FT-IR của các composite PVA/BC với các tỷ lệ BC phối trộn khác nhau đều có sự dịch chuyển các mũi hấp thu đặc trưng của nhóm –OH, –CH, –C=O, –C-O-C, –C-O và $–\gamma CH_2$.

Bảng 1. Kết quả phân tích phổ FT-IR của BC, PVA 217, PVA Kuraray, masterbatch BC/PVA 217 và composite PVA/BC

Mẫu	Tần số hấp thu (cm^{-1})						
	-OH	-CH	-C=O của PVA	-C-O-C của β(1→4)-glycosidic	-C-O-C trong vòng glucopyranose	-C-O	$-\gamma CH_2$ của PVA
BC	3344	2922	-	1160	1105	1030-1053	-
PVA 217	3435	2923	1738	-	-	1044- 1097	853
Masterbatch BC/PVA 217	3339	2919	-	1158	1105	1029-1054	-
PVA Kuraray	3340	2922	1731	-	-	1022	833
Composite 10 % BC	3343	2922	1729	-	1089	1026	838
Composite 20 % BC	3342	2919	1730	-	1101	1028-1054	836
Composite 30 % BC	3339	2918	1730	-	1105	1030-1054	828

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)



Hình 4. Giản đồ TGA của mẫu PVA Kuraray, composite 10 % BC, 20 % BC và 30 % BC

Qua việc khảo sát sự thay đổi các điểm phân tích đặc trưng trên giản đồ TGA của các mẫu PVA và vật liệu composite chứa 10 % BC, 20 % BC và 30 % BC cho biết sự ảnh hưởng của hàm lượng cellulose lên polymer nền PVA. Khi có sự tương tác tốt giữa PVA và chất gia cường là BC, các điểm đặc trưng phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu (nhiệt độ bắt đầu phân hủy) sẽ tăng lên so với PVA ban đầu, trong khi tương tác giữa PVA và BC kém, độ bền nhiệt của vật liệu không thay đổi hoặc có thể bị giảm xuống.

Dựa vào kết quả ở Hình 4 cho thấy từ nhiệt độ phòng đến 200 °C, tất cả các mẫu đều có hiện tượng mất trọng lượng nhẹ, khoảng 5-7 %. Đây là quá trình mất nước vật lý hấp phụ trong mẫu, do PVA và cellulose đều có khả năng hấp thụ nước cao. Từ 200 °C đến 300 °C, ngoại trừ PVA không có sự thay đổi, trọng lượng của tất cả các mẫu composite có sự thay đổi rất thấp từ 1-5 %wt. Điều đó chứng tỏ thành phần cellulose ở vùng nhiệt độ này bắt đầu có sự phân hủy. Và theo lý thuyết thì sự phân hủy nhỏ trong vùng này có thể tương ứng với thành phần hemicellulose hoặc phần cellulose vô định hình có trong mẫu và liên kết glucose của cellulose.

Giản đồ TGA của PVA cho thấy polymer này bắt đầu phân hủy ở 339 °C và trọng lượng giảm 78,663 % khi đến nhiệt độ 454 °C. Trong khi đó, ở các mẫu composite PVA/BC, nhiệt độ bắt đầu phân hủy đều tăng lên, lần lượt là 344 °C, 340 °C và 345 °C tương ứng với các mẫu 10 % BC, 20 % BC và 30 % BC. Đặc biệt, trọng lượng mất đi trong khoảng nhiệt độ từ thời gian bắt đầu phân hủy đến 454 °C của các mẫu composite PVA/BC cũng thấp hơn PVA ban đầu. Điều này chứng tỏ khi bổ sung chất gia cường là BC vào PVA có thể làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu. Từ nhiệt độ 500 °C trở đi thì các thành phần trong mẫu hầu như bị phân hủy hoàn toàn và khối lượng tro dư lại chiếm khoảng 5 %. Riêng mẫu có hàm lượng composite 20 %wt thì có vùng phân hủy trong giai đoạn 2 tương đối chậm hơn rất nhiều và thành phần tro hóa trong mẫu cũng bị tăng đột biến. Điều này cần phải được khảo sát lại mẫu ở các điều kiện phân tích tương đồng với các mẫu còn lại để có sự giải thích chính xác hơn.

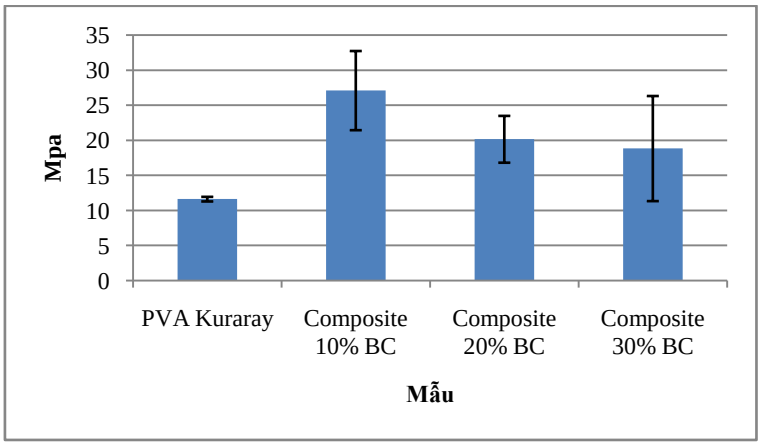
Do độ bền nhiệt của BC cao hơn so với PVA [7, 8, 9] nên khi bổ sung BC vào PVA, đặc biệt là với sự tương tác tốt giữa hai pha thông qua liên kết hydrogen thì BC sẽ đóng vai trò là pha gia cường giúp composite PVA/BC được cải thiện độ bền nhiệt so với PVA ban đầu.

Kết quả đo đạc tính chất cơ lý

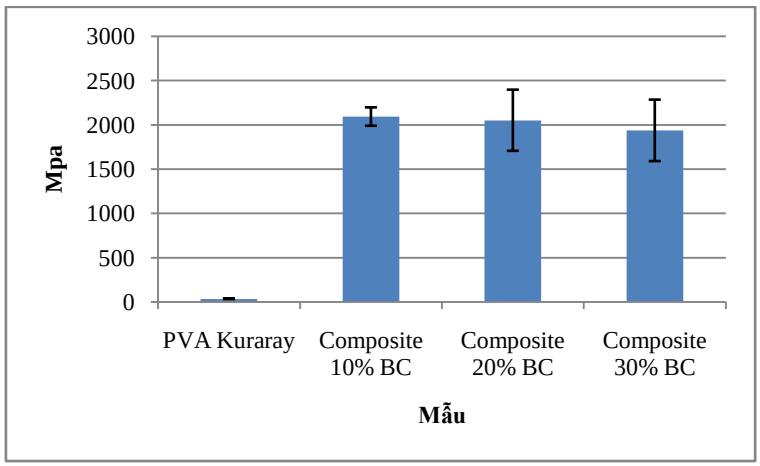
Việc khảo sát được thực hiện với phân tích đo đạc sự thay đổi các giá trị module, ứng suất và độ biến dạng được tương tác bằng ngoại lực kéo lên vật liệu composite tạo thành. Sau đây là một số kết quả về tính chất cơ lý kéo của vật liệu PVA và composite PVA/BC.

Bảng 2. Kết quả đo đạc tính chất cơ lý của các mẫu PVA Kuraray và composite PVA/BC

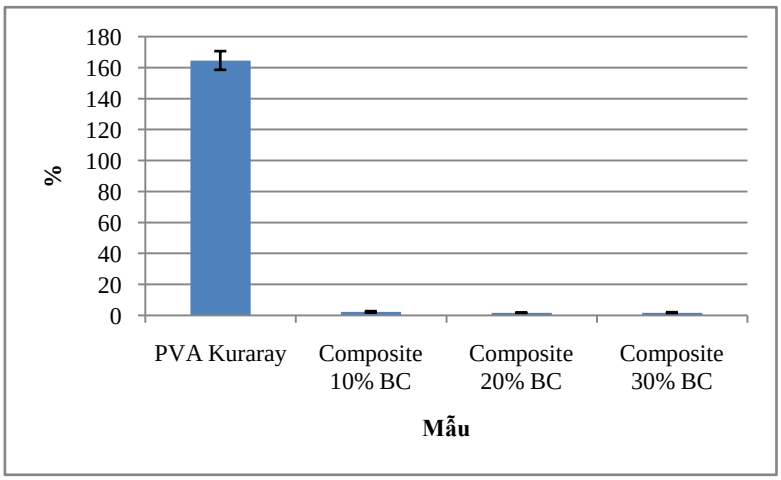
Mẫu	Ứng suất (MPa)	Độ biến dạng (%)	Module (MPa)
PVA Kuraray	11,62±0,33	164,5700±6,03	33,47±0,97
Composite 10 % BC	27,09±5,6418	2,3664±0,4855	2091,91±103,918
Composite 20 % BC	20,15±3,33613	1,7357±0,1783	2050,44±345,229
Composite 30 % BC	18,83±7,48841	1,7452±0,4250	1936,17±347,062



Hình 5. Ứng suất của các mẫu PVA Kuraray và composite PVA/BC



Hình 6. Module của các mẫu PVA Kuraray và composite PVA/BC



Hình 7. Độ biến dạng của các mẫu PVA Kuraray và composite PVA/BC

Dựa vào kết quả đo đạc tính chất cơ lý ở Bảng 2 và Hình 5 - Hình 7, cho thấy rằng giá trị ứng suất và module của các mẫu composite PVA/BC đều tăng so với mẫu PVA tinh khiết. Ứng suất có ý nghĩa là đại lượng đặc trưng cho khả năng chịu tải (lực/diện tích) của một vật, và module là đại lượng đặc trưng cho tính cứng của vật liệu. Hai giá trị module, ứng suất này thông thường sẽ tỷ lệ thuận với nhau khi có ngoại lực kéo hoặc uốn tương tác vào [10]. Trong khi đó, độ biến dạng của các mẫu composite thì giảm so với PVA. Điều này cho thấy mẫu composite với sự hiện diện của BC sẽ đóng vai trò gia cường cho PVA nền và dẫn đến kết quả vật liệu cứng hơn (module của các mẫu composite PVA/BC khi bổ sung 10 % BC, 20 % BC, 30 % BC lần lượt tăng gấp 62,501; 61,262; 57,847 lần) và có độ bền kéo cao hơn rất nhiều (ứng suất của các mẫu composite PVA/BC khi bổ sung 10 % BC, 20 % BC, 30 % BC lần lượt tăng gấp 2,331; 1,734; 1,620 lần) so với mẫu PVA trắng.

Độ biến dạng giảm là do PVA và BC tương hợp và liên kết chặt chẽ với nhau làm cho cấu trúc các mạch PVA trở nên kém linh động hơn do chướng ngại lập thể của sự hiện diện các sợi BC đan xen vào. Kết quả ở Bảng 2 còn cho thấy khi bổ sung cellulose với hàm lượng càng cao thì các giá trị ứng suất và module có xu hướng giảm dần. Điều này có thể là do hàm lượng cellulose gia cường khi tăng cao, hoặc quá trình gia công và ép định hình mẫu bị hạn chế nên không thể làm phân tán đều BC trong quá trình trộn gia nhiệt. Vì vậy trong cấu trúc mẫu sẽ bắt đầu có sự kết bó làm giảm sự tương tác giữa hai pha nên dẫn đến sự tách pha cục bộ giữa BC và PVA nền. Điều này đã làm ảnh hưởng phần nào đến tính chất sản phẩm composite thông qua các kết quả cơ lý thu được như trên.

Như vậy, có thể kết luận rằng mẫu composite PVA/BC khi bổ sung 10 % BC có độ bền cơ lý kéo tốt nhất.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy đã chế tạo được vật liệu composite có những đặc tính tốt hơn về độ bền nhiệt và độ bền cơ học trên cơ sở phối trộn BC được tổng hợp từ vi khuẩn *Acetobacter xylinum* và hai loại polyvinyl alcohol (PVA 217 và PVA Kuraray). Trong đó, vật liệu composite PVA/BC khi bổ sung 10 % BC cho kết quả tốt nhất về độ bền nhiệt và độ bền cơ học.

Phương pháp chế tạo vật liệu composite PVA/BC trong đề tài là phối trộn giữa PVA Kuraray và masterbatch (BC/PVA 217). Phương pháp này giúp sợi BC phân tán tốt hơn trong pha PVA Kuraray, do đó gia tăng độ bền của vật liệu.

So với các nghiên cứu tương tự đã được công bố trên thế giới (chế tạo composite PVA/BC bằng phương pháp ngâm BC vào dung dịch PVA, ép chồng và sấy khô), module Young của vật liệu composite được thực hiện trong đề tài khá cao (2091,91±103,918 MPa tương ứng cho mẫu bổ sung 10 % BC).

Có thể nghiên cứu khả năng ứng dụng vật liệu composite PVA/BC làm vật liệu phân hủy/tương thích sinh học có độ cứng cao trong lĩnh vực y sinh như vật liệu cố định xương. Tuy nhiên, để vật liệu có thể ứng dụng được trong y tế, cần có thêm nghiên cứu về tính độc với tế bào của vật liệu và các nghiên cứu thực nghiệm lâm sàng.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn đến Phòng thí nghiệm Vật liệu polymer và phòng thí nghiệm Chuyển hoá Sinh học đã hỗ trợ và tạo điều kiện để thực hiện đề tài này.*

Synthesis of cellulose from *Acetobacter xylinum* bacteria – application of making biocomposite based on polyvinyl alcohol/cellulose

- **Phan Thi Thu Hong**
- **Luong Thi My Ngan**
- **Vu Tien Trung**
- **Pham Thanh Ho**
- **Ha Thuc Huy**
- **Ha Thuc Chi Nhan**

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Bacterial cellulose (BC) is characterized for its high purity, good mechanical strength, non-toxic and non-allergic. Therefore, BC was used in many applications, such as biological films, paper, textiles, electronics, and especially in the biomedical field. The aim of this study is to make a new material which has high thermal stability and mechanical strength by combining BC and two kinds of polyvinyl alcohol (PVA 127 and PVA Kuraray). In the current study, it was found that the structure of bacterial cellulose was changed when PVA at different concentrations was supplied in the bacterial culture. The dispersity of BC fibers and the density of PVA particles of the material increased with high concentration of PVA. As a masterbatch (a composite additive material), a preparation of BC/PVA 217 was mixed with PVA Kuraray, and the mixture was then placed into a mixing chamber of an electrically heated machine (Hakke, Germany) at 170℃, 80 rpm for 15 min. The melting mixture was shaped by a Hydraulic shaping machine. The structure of the material was assessed by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR). The thermal stability of the material was measured using a thermogravimetric analyzer, and its

mechanical properties were also studied. The results showed that the compatibility of BC and PVA in PVA/BC material is relatively high due to intermolecular hydrogen bondings. The material showed better thermal stability than PVA only. Its mechanical properties were also improved. The finding suggests that the composites of bacterial cellulose and PVA could be good candidates for replacing traditional non-biodegradable plastic materials.

Key word: *composite; bacterial cellulose; polyvinyl alcohol; thermal stability, mechanical properties.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. S. Bielecki, A. Krystynowicz, M. Turkiewicz, H. Kalinowska, Bacterial cellulose, *Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry*, 31–85 (2005).

[2]. N.V. Khôi, Polymer ưa nước hóa học và ứng dụng, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ (2007).

[3]. N. Abidi, E. Hequet, L. Cabrales, Applications of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cotton fibers, *Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTFT-IR Strategies*, 89-114 (2011).

[4]. N. Halib, M.C.I.M. Amin, I. Ahmad, Physicochemical properties and characterization of *Nata de Coco* from local food industries as a source of cellulose, *Sains Malaysiana*, 41, 2, 205–211 (2012).

[5]. H.N. Cường, Phân tích Polymer bằng các phương pháp nhiệt DSC-TGA-TMA, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM (2013).

[6]. E.E. Brown, Bacterial cellulose/ thermoplastic polymer nanocomposites, Thesis of Master of science in Chemical engineering, Washington State University (2007).

[7]. C. Castro et al., In situ production of nanocomposites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanofibrils from *Gluconacetobacter* bacteria: effect of chemical crosslinking, *Springer Science* (2014).

[8]. K. Qiu, A.N. Netravali, Bacterial cellulose based membrane-like biodegradable composites using crosslinked and noncross-linked polyvinyl alcohol, *Biobased and Biodegradable Polymer Nanocomposites*, 57-85 (2012).

[9]. B. Surma-Ślusarska, S. Presler, D. Danielewicz, Characteristics of bacterial cellulose obtained from *Acetobacter xylinum* culture for application in papermaking, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 16, 4, 69, 108-111 (2008).