

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH VẬT LIỆU PVA HYDROGEL

INVESTIGATING EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE FORMATION OF PVA HYDROGEL

Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm

Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng;

ptanh@dut.udn.vn, ndlam@dut.udn.vn

Tóm tắt - Trong nghiên cứu này vật liệu poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogel đã được tổng hợp theo phương pháp lạnh đông - rã đông nhiều lần. Do độ thủy phân thấp của PVA thương mại nó gây khó khăn cho việc hình thành gel bằng phương pháp lạnh đông - rã đông. Để tăng độ thủy phân của PVA, dung dịch PVA được thủy phân trong môi trường NaOH. Các yếu tố như: Nhiệt độ, thời gian, nồng độ PVA và loại acid trung hòa được nghiên cứu để quan sát sự ảnh hưởng của chúng đến mức độ thủy phân, kích thước và sự phân bố lỗ xốp. Kết quả là vật liệu PVA hydrogel có sự phân bố lỗ xốp đồng đều với kích thước lỗ xốp dao động trong khoảng 4-20 μm được tạo ra trong điều kiện thủy phân ở 60°C, thời gian 6 giờ với nồng độ PVA 6% khối lượng. Vật liệu thu được trong nghiên cứu này thích hợp để làm giá thể sinh học cho hệ thống xử lý nước thải.

Từ khóa - Poly(vinyl alcohol) (PVA); hydrogel; PVA hydrogel; phương pháp lạnh đông - rã đông

Abstract - In this study, the poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogel material was prepared via the cyclic freezing - thawing process. Yet the low hydrolysis of commercial PVA made it difficult to form the gel through the cyclic freezing-thawing approach. To increase the hydrolysis degree of PVA, the PVA solution was hydrolyzed in the presence of NaOH. Factors including temperature, time, PVA concentration and the neutralizing acid type were investigated to observe their influence on the hydrolysis degree, the size and distribution of spongy pores. As a result, the PVA hydrogel material with its spongy pore size uniformly distributed from 4 to 20 μm was formed under the hydrolysis condition of 60°C, six-hour time, and PVA concentration of 6 wt.%. The PVA hydrogel material obtained in this study is therefore suitable for making a biocarrier used in wastewater treatment systems.

Key words - Poly(vinyl alcohol) (PVA); hydrogel; PVA hydrogel; the freezing-thawing method

1. Giới thiệu

Poly(vinyl alcohol) (PVA) là một polymer tổng hợp có khả năng phân hủy sinh học được sản xuất ở quy mô công nghiệp. Hydrogel là thuật ngữ dùng để mô tả cấu trúc mạng lưới ba chiều của vật liệu polymer có khả năng hấp thụ một lượng lớn [1]. PVA hydrogel, là một hydrogel tạo thành từ PVA, đã được nghiên cứu rộng rãi và là vật liệu tiềm năng trong các ứng dụng y học [2] và môi trường [3], bởi chúng sở hữu các đặc tính ưu việt như: khả năng tương thích sinh học cao, tính chất cơ học tốt và thân thiện với môi trường. Trong lĩnh vực môi trường, vật liệu PVA hydrogel thường được sử dụng làm giá thể phát triển vi sinh vật nhằm cải thiện hiệu quả hoạt động của hệ thống xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí bùn hoạt tính (bể aerotank). Cấu trúc xốp và đường kính lỗ thích hợp (thông thường 4 – 20 μm) được xem là đặc tính quan trọng của vật liệu trong trường hợp này. Bởi chúng chỉ cho phép vi khuẩn có kích thước 0,3 – 5 μm sinh sống và phát triển bên trong cấu trúc mà không cho phép các động vật nguyên sinh có kích thước lớn hơn chui vào. Kết quả là làm tăng mật độ vi khuẩn trong bể aerotank dẫn đến tăng hiệu quả xử lý [4].

Vật liệu PVA hydrogel có thể được tổng hợp theo 3 phương pháp khác nhau: Sử dụng các tác nhân tạo liên kết ngang (formaldehyde, glutaraldehyde...) [5]; Sử dụng các anion (SO_4^{2-} , BO_4^{2-} ...) để tạo phức với các nhóm OH^- của PVA [6] và lạnh đông - rã đông nhiều lần dung dịch PVA [7]. Mỗi phương pháp đều có những ưu nhược điểm khác nhau. Trong các ứng dụng liên quan đến sự phát triển của vi sinh vật, PVA gel tạo thành từ phương pháp lạnh đông - rã đông được sử dụng nhiều do sản phẩm không chứa các hóa chất độc hại. Tuy nhiên, PVA sử dụng trong phương pháp lạnh đông - rã đông cần phải có mức độ thủy phân lớn để loại bỏ ảnh hưởng không gian của

nhóm acetyl trong quá trình hình thành gel.

Trong nghiên cứu này, PVA 217 thương mại, có độ thủy phân 87-89% không có khả năng hình thành gel bằng phương pháp lạnh đông - rã đông, được phản ứng trong môi trường NaOH để tăng độ thủy phân. Các yếu tố như: Thời gian, nhiệt độ, nồng độ và ảnh hưởng của acid trung hòa được khảo sát để đưa ra điều kiện thích hợp. Mức độ hình thành gel, kích thước và sự phân bố lỗ xốp được đánh giá thông qua hàm lượng nước thôi ra sau mỗi chu kỳ lạnh đông - rã đông và quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM).

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

PVA 217 được mua từ hãng Kuraray (Nhật Bản) có các thông số như sau: Độ trùng hợp trung bình (DP) 1725, độ thủy phân 87-89%, hàm lượng tro khoảng 0,4%, hàm lượng sodium acetate khoảng 1,04%. Mức độ thủy phân 87% được chọn cho quá trình tính toán về sau. NaOH khan, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 và dung dịch chuẩn HCl 0,1N được mua từ hãng Xilong (Trung Quốc).

2.2. Khảo sát ảnh hưởng thời gian thủy phân

Nồng độ PVA được cố định là 10% khối lượng, nhiệt độ thủy phân được cố định là 100°C, thay đổi thời gian thủy phân ở các bước nhảy 2, 4, 8, 12 và 24 giờ. Để có dung dịch PVA 10% quá trình được thực hiện như sau: Lấy 90 ml nước cất chia làm 2 phần; Phần 1 gồm 70 ml nước cất cho vào bình cầu có chứa 10g PVA, lắp ống sinh hàn và tiến hành gia nhiệt ở 100°C đồng thời khuấy liên tục cho đến khi PVA tan hoàn toàn; Phần 2 gồm 20 ml nước cất dùng để hoàn tan 1,2g NaOH khan và rửa sạch cốc khi cho vào bình cầu. Thời gian phản ứng được tính từ lúc cho hết NaOH vào bình cầu. Sau thời gian phản ứng, hỗn hợp được

làm nguội đến nhiệt độ phòng và tiến hành xác định mức độ thủy phân thông qua lượng NaOH dư bằng phương pháp chuẩn độ. Dung dịch PVA thủy phân được tiến hành tạo gel bằng phương pháp lạnh đông - rã đông. Quá trình lạnh đông được thực hiện ở nhiệt độ $-18 \div -20^\circ\text{C}$ trong 12 giờ sau đó rã đông ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Quá trình lạnh đông - rã đông được thực hiện với 3 chu kỳ liên tiếp để đảm bảo độ bền gel tạo thành [8], [9].

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân

Sau khi đã xác định được thời gian thủy phân thích hợp, nồng độ PVA 10% vẫn được giữ cố định để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ. Các mức nhiệt độ khảo sát là: 40, 60, 80 và 100°C . Quá trình được tiến hành tương tự như khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy phân.

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

Quá trình được tiến hành tương tự như khi khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố thời gian và nhiệt độ. Các mức nồng độ PVA thay đổi là: 2, 4, 6, 8 và 10%.

2.5. Khảo sát ảnh hưởng của anion

Dung dịch PVA sau thủy phân vẫn còn một lượng NaOH dư nên cần phải trung hòa. Và vì các anion trong chuỗi Hofmeister có ảnh hưởng lớn đến quá trình tạo gel nên trong nghiên cứu này các acid vô cơ phổ biến như: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 và H_3PO_4 được sử dụng.

Bảng 1. Tổng hợp các ký hiệu mẫu

Tên mẫu	Thời gian (h)	Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Nồng độ (%)
Gel 1	2	100	10
Gel 2	4	100	10
Gel 3	6	100	10
Gel 4	12	100	10
Gel 5	24	100	10
Gel 6	6	40	10
Gel 7	6	60	10
Gel 8	6	80	10
Gel 9	6	60	8
Gel 10	6	60	6
Gel 11	6	60	4
Gel 12	6	60	2

2.6. Các phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

2.6.1. Xác định mức độ thủy phân

Độ thủy phân (H%) được xác định thông qua lượng NaOH dư trong hỗn hợp sau phản ứng. Lượng NaOH dư được xác định bằng phương pháp chuẩn độ, sử dụng dung dịch chuẩn HCl 0,1N và phenolphthalein làm chất chỉ thị màu. Mẫu trắng chỉ gồm dung dịch PVA 10% cũng đã được xác định.

$$\text{H\%} = \frac{n_{\text{NaOH p/ứng}}}{0,13 \times \frac{m_{\text{PVA}}}{M_{\text{PVA}}}} \quad (1)$$

Với $M_{\text{PVA}} = 49,46$ g/mol được tính từ 87% mấc xích chứa nhóm $-\text{OH}$ và 13% mấc xích chứa nhóm $\text{CH}_3\text{COO}-$.

2.6.2. Xác định hàm lượng nước thôi ra

Hàm lượng nước thôi ra trong các chu kỳ lạnh đông - rã đông được thực hiện như sau: Cân 10g dung dịch PVA sau

phản ứng cho vào cốc kim loại và đem đi lạnh đông - rã đông. Sau mỗi chu kỳ, lượng nước thôi ra khỏi mẫu được chiết sang cốc thủy tinh rồi xác định khối lượng để tính toán.

2.6.3. Xác định kích thước và sự phân bố lỗ xốp

Kích thước và sự phân bố lỗ xốp của vật liệu hydrogel tạo thành được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JEOL JSM-6010 Plus/LV với mẫu đã sấy khô bằng phương pháp sấy thăng hoa.

2.6.4. Xác định độ bền gel

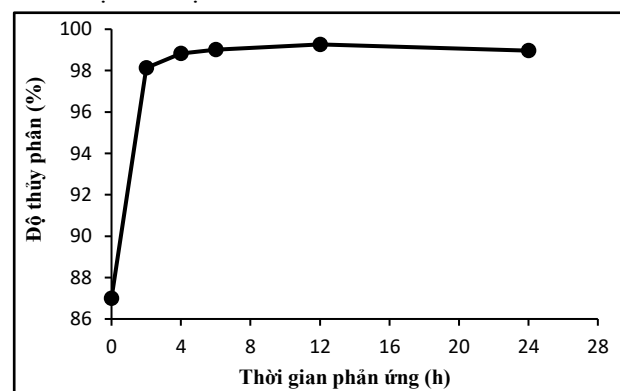
Các mẫu PVA gel được cắt nhỏ thành các hạt có kích thước $2 \times 2 \times 2$ mm để đem đi xác định độ bền của gel. Vì không có quy chuẩn trong phương pháp xác định độ bền gel nên trong nghiên cứu này 200g mẫu được cho vào bình chứa nước và sục khí liên tục (quá trình được mô phỏng tương tự như trong bể aerotank). Mẫu được cân và xác định lại khối lượng sau mỗi thời gian sục khí.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân

3.1.1. Độ thủy phân

Độ thủy phân của mẫu ở các thời gian thủy phân khác nhau được thể hiện ở Hình 1.

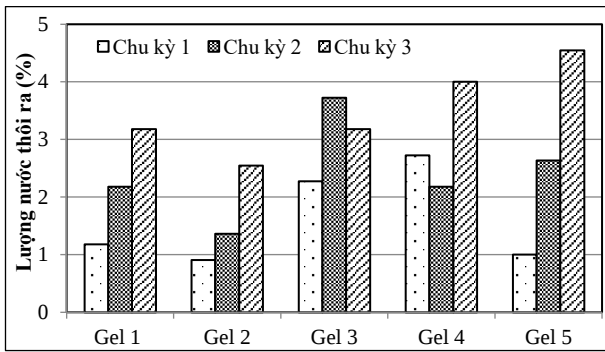


Hình 1. Đồ thị ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ thủy phân PVA

Có thể thấy, sau 2 giờ phản ứng độ thủy phân của PVA đã tăng lên và đạt giá trị 98%. Nếu tiếp tục tăng thời gian phản ứng mức độ thủy phân tăng không đáng kể (khoảng 1%).

3.1.2. Lượng nước thôi ra

Lượng nước thôi ra phản ánh mức độ kết tinh trong mẫu PVA gel, qua đó phản ánh được mức độ hình thành gel. Ở dạng hòa tan, các nhóm $-\text{OH}$ trong mạch PVA hấp thụ các phân tử nước và mạch polymer được duỗi thẳng trong môi trường dung dịch tạo nên một hỗn hợp đồng nhất. Khi được làm lạnh đông ở chu kỳ đầu tiên, các tinh thể nước đá hình thành đồng thời khả năng hòa tan của PVA trong nước cũng trở nên kém đi. Hiện tượng này dẫn đến trong mẫu PVA được làm lạnh đông tồn tại 2 pha: Pha tinh thể nước đá nghèo PVA và pha PVA nghèo nước [10]. Trong pha PVA các mạch polymer bắt đầu tập hợp lại dưới tác dụng của lực liên kết hydro tạo nên các tinh thể PVA. Các tinh thể PVA này không bị hòa tan trong nước ở nhiệt độ phòng khi mẫu PVA được rã đông. Các phân tử nước được hấp thụ bởi các đoạn mạch kết tinh bị thôi ra khỏi mẫu PVA gel trong giai đoạn rã đông. Lượng nước thôi ra sau mỗi chu kỳ lạnh đông - rã đông được thể hiện trên Hình 2.

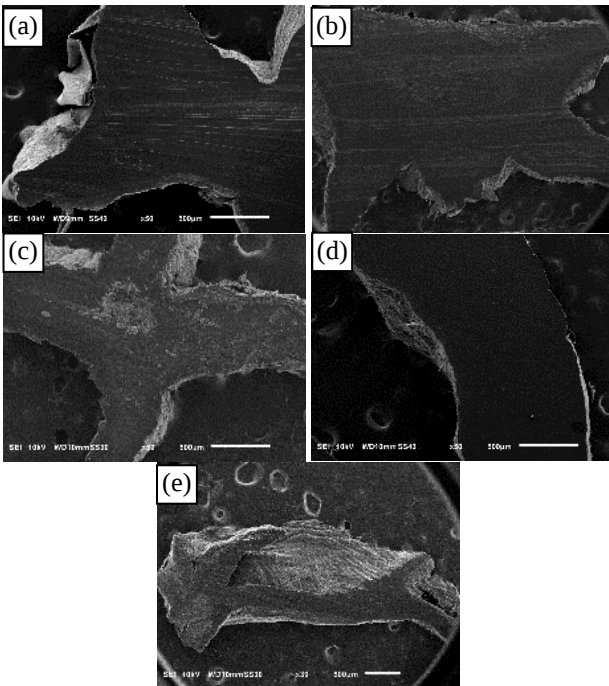


Hình 2. Biểu đồ lượng nước thải ra sau mỗi chu kì lạnh đông - rã đông của các mẫu

Sau lần rã đông đầu tiên, lượng nước thải ra tương đối ít do mức độ kết tinh còn thấp, nhưng ở chu kỳ lạnh đông - rã đông thứ 2 và 3 mức độ kết tinh tăng dần nên lượng nước thải ra cũng tăng lên.

3.1.3. Kích thước và sự phân bố lỗ xốp

Với kích thước lỗ xốp mong muốn đạt được nằm trong khoảng từ 4 đến 20 μm thì ở độ phóng đại 30-50 lần là có thể quan sát thấy. Hình 3 thể hiện ảnh SEM của các mẫu tạo ra từ các dung dịch thủy phân ở thời gian khác nhau.



Hình 3. Ảnh SEM ở độ phóng đại 30-50 lần: Gel 1 (a), Gel 2 (b), Gel 3 (c), Gel 4 (d), Gel 5 (e)

Có thể thấy, các mẫu khảo sát trong trường hợp này đều không hình thành lỗ xốp trong quá trình tạo gel. Như vậy, mức độ thủy phân của PVA chỉ mới là điều kiện cần để giúp cho PVA có thể tạo thành dạng gel sau các chu kỳ lạnh đông - rã đông mà chưa phải là điều kiện đủ để mẫu gel hình thành nên lỗ xốp như mong đợi.

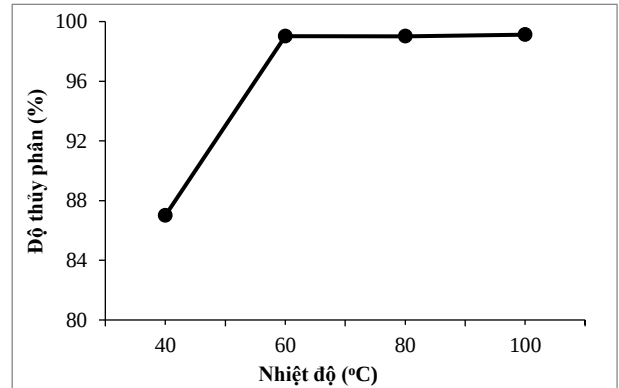
Như vậy, việc thay đổi thời gian phản ứng chỉ làm thay đổi mức độ thủy phân của PVA 217 giúp cho dung dịch PVA có thể hình thành gel trong quá trình lạnh đông - rã đông mà chưa tạo ra được mẫu gel có lỗ xốp như mong muốn. Mặc dù, sau 2 hay 4 giờ phản ứng dung dịch PVA

đều có khả năng hình thành gel nhưng sản phẩm tạo thành có độ bền cơ không cao, dễ bị rách, đứt khi kéo nhẹ bằng tay. Để đảm bảo dung dịch PVA có thể hình thành gel bền trong các chu kỳ lạnh đông - rã đông, thời gian thủy phân được lựa chọn là 6 giờ (Gel 3). Thời gian này được cố định cho các khảo sát tiếp trong nghiên cứu này.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân

3.2.1. Độ thủy phân PVA

Độ thủy phân của PVA sau khi tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên Hình 4.

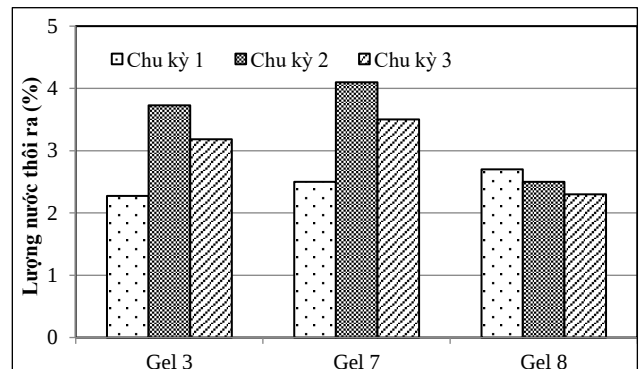


Hình 4. Đồ thị ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ thủy phân PVA

Ở nhiệt độ 40°C là không đủ năng lượng để phản ứng thủy phân xảy ra và PVA thu được có độ thủy phân bằng với PVA 217 ban đầu (87%), dung dịch không hình thành gel trong các chu kỳ lạnh đông - rã đông. Khi nhiệt độ tăng lên 60, 80 và 100°C, PVA thu được luôn có độ thủy phân đạt trên 99%.

3.2.2. Lượng nước thải ra

Lượng nước thải ra sau 3 chu kì lạnh đông - rã đông được thể hiện ở Hình 5.

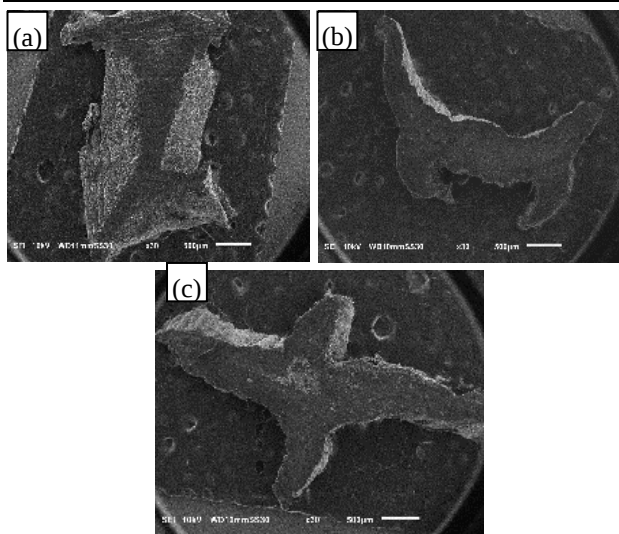


Hình 5. Biểu đồ lượng nước thải ra sau mỗi chu kì lạnh đông-rã đông

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến hàm lượng nước thải ra sau 3 chu kì lạnh đông - rã đông là không thực sự rõ ràng. Xu hướng chung vẫn là có sự tách nước ra khỏi mẫu sau mỗi chu kỳ lạnh đông - rã đông. Riêng mẫu thủy phân ở 40°C (Gel 6) không tạo được gel sau 3 chu kỳ lạnh đông - rã đông.

3.2.3. Kích thước và sự phân bố lỗ xốp

Hình 6 thể hiện ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở nhiệt độ khác nhau.



Hình 6. Ảnh SEM với độ phóng đại 30 lần của: Gel 7 (a), Gel 8 (b), Gel 3 (c)

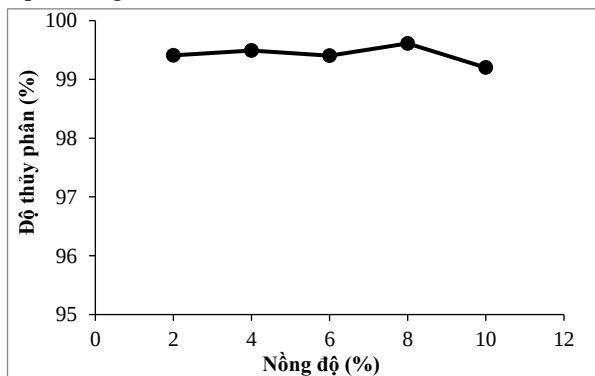
Các mẫu khảo sát trong trường hợp này đều không hình thành lỗ xốp. Điều này cho thấy, các yếu tố về thời gian và nhiệt độ thủy phân chưa thực sự ảnh hưởng đến quá trình hình thành lỗ xốp mà chỉ làm tăng độ thủy phân của PVA 217 giúp cho quá trình hình thành gel dễ dàng khi lạnh đông - rã đông.

Như vậy, nhiệt độ 60°C là đủ năng lượng cho phản ứng thủy phân diễn ra và dung dịch PVA thu được có khả năng hình thành gel.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ PVA

3.3.1. Độ thủy phân

Độ thủy phân của dung dịch PVA thu được ở các nồng độ phản ứng khác nhau được thể hiện ở Hình 7.

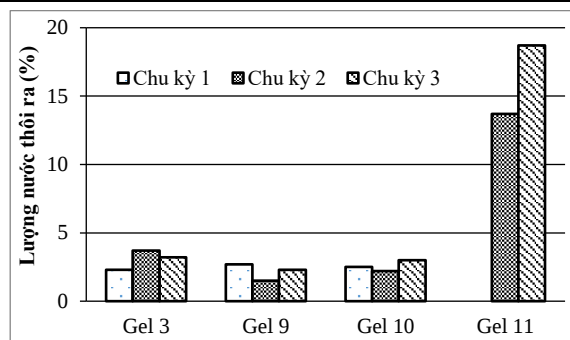


Hình 7. Đồ thị ảnh hưởng của nồng độ đến độ thủy phân PVA

Qua đồ thị ta thấy, các mẫu đều đạt mức độ thủy phân cao (trên 99%) và các giá trị chênh lệch không đáng kể. Về lý thuyết thì khi tiến hành phản ứng ở nồng độ 10 % mức độ thủy phân đạt trên 99% thì ở các nồng độ thấp hơn độ thủy phân cũng phải đạt giá trị này. Kết quả này một lần nữa cho phép thể hiện độ lặp lại của thí nghiệm khi tiến hành ở các điều kiện thích hợp đã xác định (6 giờ và 60°C).

3.3.2. Lượng nước thôi ra

Lượng nước thôi ra theo nồng độ dung dịch sau mỗi chu kì lạnh đông – rã đông đã được trình bày trong Hình 8.

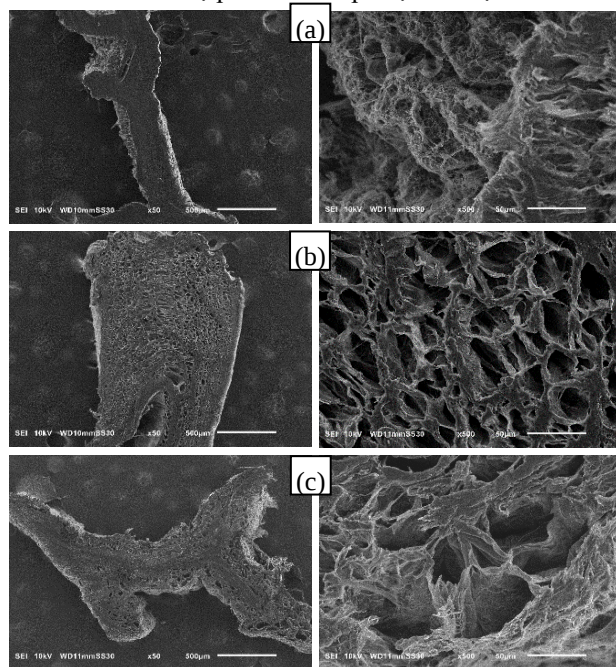


Hình 8. Biểu đồ lượng nước thôi ra sau mỗi chu kì lạnh đông - rã đông

Với các mẫu PVA 10% (Gel 3), 8% (Gel 9), 6% (Gel 10) lượng nước thôi ra là tương tự sau mỗi chu kì lạnh đông - rã đông. Tuy nhiên, ở mẫu PVA 4% (Gel 11) có lượng nước thôi ra rất lớn và có sự chênh lệch cao so với 3 mẫu còn lại. Điều này có thể được giải thích, do mật độ mạch PVA thấp nên khi kết tinh phần vô định hình còn lại không đủ để giữ các phân tử nước trong cấu trúc gel buộc chúng phải thôi ra khỏi cấu trúc. Mẫu có nồng độ 2% là quá thấp để hình thành nên một gel bền nên lượng nước thôi ra và độ co mẫu không được khảo sát.

3.3.3. Kích thước và sự phân bố lỗ xốp

Kích thước và sự phân bố lỗ xốp được thể hiện trên Hình 9.



Hình 9. Ảnh SEM của mẫu: Gel 9 (a), Gel 10 (b) và Gel 11 (c)

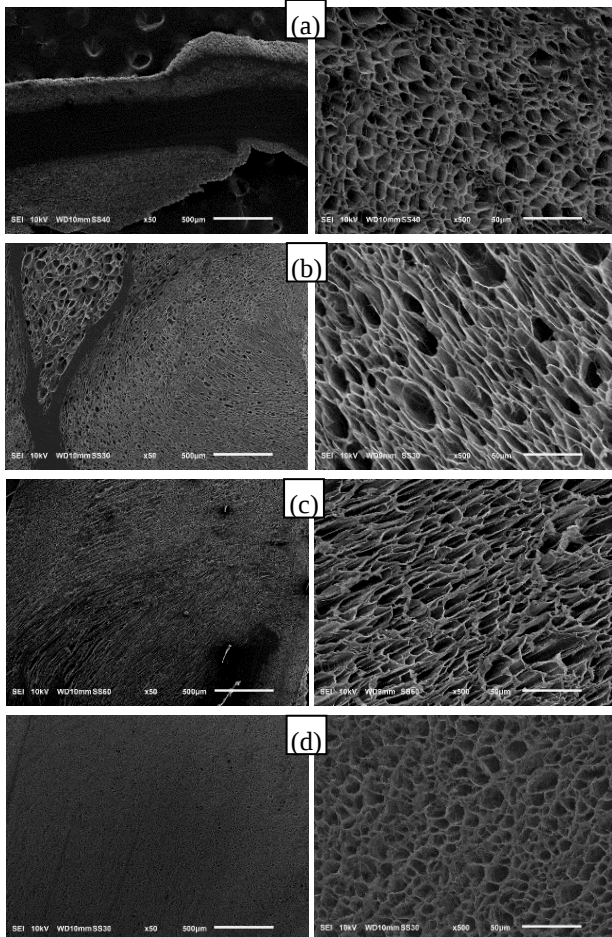
Từ ảnh SEM có thể thấy, sự phân bố lỗ xốp và cấu trúc lỗ xốp có sự khác nhau khi có sự thay đổi nồng độ. Mẫu PVA có nồng độ 4% (Gel 11) đã bắt đầu hình cấu trúc lỗ xốp, tuy nhiên sự phân bố xốp chưa đồng đều. Các lỗ xốp chủ yếu tập trung ở phần rìa của mẫu, phần bên trong hầu như không có. Một số lỗ xốp có kích thước tương đối lớn ($d > 50\mu\text{m}$). Khi nồng độ PVA tăng lên 6%, sự phân bố lỗ xốp trên toàn mẫu trở nên đồng đều, mật độ lỗ xốp cũng dày đặc và có kích thước đồng đều hơn. Nhưng khi nồng độ dung dịch PVA tăng trên 8% thì lỗ xốp chỉ được quan

sát thấy ở lớp bề mặt ngoài của mẫu mà không có bất kỳ một lỗ xốp nào được hình thành bên trong tương tự các mẫu có nồng độ 10%. Điều này có thể là do nồng độ cao đã ảnh hưởng đến khả năng tập hợp mạch trong quá trình lạnh đông - rã đông.

Từ các kết quả thu được cho phép lựa chọn nồng độ dung dịch là 6%.

3.4. Ảnh hưởng của anion

Dung dịch PVA sau khi thủy phân, lượng NaOH dư cần được trung hòa để thu được một sản phẩm trung tính cho các ứng dụng về sau. Bản chất của anion có ảnh hưởng đến quá trình tạo gel và hình thành lỗ xốp của vật liệu. Ảnh hưởng của các anion SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- và NO_3^- đến kích thước và sự phân bố lỗ xốp được thể hiện trên Hình 10.



Hình 10. Ảnh SEM của mẫu: Trung hòa H_2SO_4 (a), trung hòa H_3PO_4 (b), trung hòa HCl (c) và trung hòa HNO_3 (d)

Với mẫu được trung hòa bởi H_2SO_4 diện tích vùng không có lỗ xốp tăng lên đáng kể và chủ yếu tập trung ở phía trong của mẫu. Sự tăng lên của vùng không có lỗ xốp trong trường hợp này được giải thích là do ảnh hưởng của ion SO_4^{2-} . Trong dung dịch PVA, các ion SO_4^{2-} có khả năng hình thành liên kết ngang nhờ hiệu ứng tạo phức với các nhóm OH- [11]. Quá trình hình thành liên kết ngang đã ngăn cản khả năng kết tinh của các mạch PVA.

Với mẫu trung hòa bằng H_3PO_4 , cũng có sự hình thành

của vùng không tạo lỗ xốp và sự phân bố kích thước lỗ xốp không đồng đều trong toàn mẫu. Lỗ xốp có đường kính lớn chủ yếu tập trung ở phía trong lòng của mẫu.

Với mẫu trung hòa bằng HCl , phần diện tích không hình thành lỗ xốp nhỏ hơn nhiều so với mẫu trung hòa bằng H_2SO_4 . Điều này được giải thích là do khả năng tạo phức của ion Cl^- yếu hơn ion SO_4^{2-} nên các mạch PVA vẫn có khả năng kết tinh trong quá trình lạnh đông [12].

Với mẫu trung hòa bằng HNO_3 phần không hình thành lỗ xốp hầu như không xuất hiện, các lỗ xốp có kích thước từ 4-20 μm phân bố đồng đều trong toàn mẫu.

4. Kết luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình thủy phân và hình thành gel đã được khảo sát. Dung dịch sau khi thủy phân có khả năng hình thành vật liệu gel. Vật liệu PVA hydrogel được tạo thành trong điều kiện: Thời gian thủy phân 6 giờ, nhiệt độ thủy phân 60°C , nồng độ PVA 6% và được trung hòa bằng acid HNO_3 cho sự phân bố lỗ xốp đồng đều, kích thước lỗ xốp nằm trong khoảng 4-20 μm thuận lợi để làm giá thể sinh học xử lý nước thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. M. Rosiak and F. Yoshii, "Hydrogels and their medical applications", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 151, no. 1, 1999, pp. 56–64.
- [2] T. H. Kim, D. B. An, S. H. Oh, M. K. Kang, H. H. Song, and J. H. Lee, "Creating stiffness gradient polyvinyl alcohol hydrogel using a simple gradual freezing–thawing method to investigate stem cell differentiation behaviors", *Biomaterials*, vol. 40, 2015, pp. 51–60.
- [3] Z. Wenjie, W. Dunqiu, K. Yasunori, Y. Taichi, Z. Li, and F. Kenji, "PVA-gel beads enhance granule formation in a UASB reactor", *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, 2008, pp. 8400–8405.
- [4] Lương Đức Phẩm, *Công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học*. Nhà xuất bản Giáo dục, 2002.
- [5] S. Araki, Y. Shirakura, H. Suzuki, and H. Yamamoto, "Synthesis of spherical porous cross-linked glutaraldehyde/poly(vinyl alcohol) hydrogels", *J. Polym. Eng.*, vol. 36, no. 9, 2016, pp. 891–898.
- [6] O. Carey-De La Torre and R. H. Ewoldt, "First-harmonic nonlinearities can predict unseen third-harmonics in medium-amplitude oscillatory shear (MAOS)", *Korea-Aust. Rheol. J.*, vol. 30, no. 1, 2018, pp. 1–10.
- [7] N. A. Peppas, "Turbidimetric studies of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions", *Makromol. Chem.*, vol. 176, no. 11, 1975, pp. 3433–3440.
- [8] C. M. Hassan and N. A. Peppas, "Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods", in *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, pp. 37–65.
- [9] M. Okazaki, T. Hamada, H. Fujii, A. Mizobe, and S. Matsuzawa, "Development of poly(vinyl alcohol) hydrogel for waste water cleaning. I. Study of poly(vinyl alcohol) gel as a carrier for immobilizing microorganisms", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, no. 12, 1995, pp. 2235–2241.
- [10] P. Diep, "Salt-Induced Mesoscopic Aggregation of Polyvinyl Alcohol in Aqueous Solution", TCU Digital Repository, 2015.
- [11] N. A. M. Zain, M. S. Suhaimi, and A. Idris, "Development and modification of PVA–alginate as a suitable immobilization matrix", *Process Biochem.*, vol. 46, no. 11, 2011, pp. 2122–2129.
- [12] J. Wang and M. Satoh, "Novel PVA-based polymers showing an anti-Hofmeister Series property", *Polymer*, vol. 50, no. 15, 2009, pp. 3680–3685.