

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG POLYMER TRÊN CƠ SỞ PHỐI TRỘN *POLY(VINYL ALCOHOL)* VÀ TINH BỘT

STUDYING ELABORATION OF POLYMER FILMS BASED ON *POLY(VINYL ALCOHOL)*/ STARCH BLEND

Dương Thế Hy^{1*}

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

*Tác giả liên hệ: dthy@dut.udn.vn

(Nhận bài: 21/6/2021; Chấp nhận đăng: 06/8/2021)

Tóm tắt - Bài báo này trình bày việc sử dụng *poly(vinyl alcohol)* (PVA) kết hợp với tinh bột sắn (TB), là các polymer phân hủy sinh học, nhằm tạo ra màng polymer bằng phương pháp đúc từ dung dịch. Các yếu tố được khảo sát bao gồm ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần PVA/TB và chất hoá dẻo lên độ bền kéo, độ thấm hơi nước của màng. Kết quả khảo sát cho thấy, khi tăng hàm lượng tinh bột thì độ bền kéo của màng giảm xuống, đồng thời độ thấm hơi nước của màng tăng lên. Khi sử dụng Glycerine (Gly) làm chất hoá dẻo thì quy luật vẫn giống như trên. Tuy nhiên, độ bền màng và độ chống thấm hơi nước được cải thiện đáng kể, thậm chí khi tỉ lệ khối lượng PVA/TB là 90/10 thì độ bền kéo của màng thu được cao hơn màng PVA nguyên.

Từ khóa - PVA; tinh bột; glycerine; phân huỷ sinh học

1. Đặt vấn đề

Với những ưu điểm như dễ gia công, bền cơ học, hóa học, giá thành thấp nên vật liệu polymer được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cũng như trong đời sống hằng ngày. Nhu cầu sử dụng các sản phẩm từ nhựa ngày càng tăng cũng như việc lạm dụng các sản phẩm từ nhựa cùng với đặc điểm khó phân hủy của nó đã và đang để lại những hậu quả nghiêm trọng đối với môi trường. Các nghiên cứu cho thấy, để phân huỷ hoàn toàn các chất thải từ nhựa trong đất phải mất hàng trăm, thậm chí hàng nghìn năm [1]. Theo báo cáo của Ipsos Business Consulting, năm 1990 lượng nhựa tiêu thụ bình quân tính trên đầu người ở Việt Nam là 3,8 kg, đến năm 2018 con số này đã là 41,3 kg. Chỉ một phần nhỏ rác thải nhựa được tái chế và xử lý, phần còn lại được thải ra môi trường tự nhiên. Năm 2010, Việt Nam là quốc gia đứng thứ 4 trên thế giới (sau Trung Quốc, Indonesia và Philippines) về lượng rác thải nhựa không được xử lý đúng cách [2]. Phần lớn rác thải polymer không được xử lý hoặc xử lý không đúng cách là bao bì, đây cũng là nguồn rác thải gây ô nhiễm trên diện rộng, từ nông thôn đến thành thị do tính phổ biến của nó.

Để đáp ứng đồng thời nhu cầu sử dụng polymer nhưng giảm thiểu được vấn đề môi trường, việc nghiên cứu, sử dụng polymer có nguồn gốc tự nhiên và/ hoặc có khả năng phân hủy sinh học đã được chú trọng và phát triển. Trong số các polymer tự nhiên thì cellulose, chitin và tinh bột là ba nguồn có trữ lượng lớn nhất. Tuy nhiên, việc sử dụng chúng để thay thế các nguyên liệu tổng hợp cho đến hiện tại vẫn còn gặp nhiều khó khăn, chủ yếu do không đáp ứng yêu cầu về đặc tính sản phẩm cũng như khả năng gia công

Abstract - This paper reports the use of *poly(vinyl alcohol)* (PVA) in combination with starch (TB), which are the biodegradable polymers, to create polymer films by solution casting. The factors that were investigated include the influence of the PVA/TB ratio and plasticizer on tensile strength, water vapor permeability of the films. The results show that, when the starch content increases, the tensile strength of the films decreases while the water vapor permeability increases. When using Glycerine (Gly) as a plasticizer, the rules are the same. However, the film strength and water vapor resistance are significantly improved, even when the PVA/TB weight ratio is 90/10, the tensile strength of the film obtained is higher than the original PVA film.

Key words - PVA; starch; glycerine; biodegradable

trên các máy gia công thông dụng. Do đó, xu hướng phổ biến hiện nay là thay thế một phần nguyên liệu polymer tổng hợp bằng các polymer thiên nhiên [3].

Poly(vinyl alcohol) (PVA) là một trong số ít các polymer tổng hợp có thể phân hủy sinh học [4]. Với các ưu điểm không độc, trong suốt, dễ gia công, mềm dẻo, tính chất cơ lý tuyệt vời nên PVA được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực bao bì, kể cả bao bì thực phẩm. Tuy nhiên, tốc độ phân hủy sinh học của PVA chậm. Để tăng tốc độ phân hủy sinh học, người ta phối trộn polymer thiên nhiên vào PVA. Nghiên cứu của Wan Lan Chai và cộng sự [5] đã cho thấy, việc phối hợp PVA và tinh bột bắp làm giảm đáng kể thời gian phân huỷ.

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ PVA/TB, chất hóa dẻo glycerine đến độ bền kéo, độ thấm hơi nước của màng PVA/TB được chế tạo bằng phương pháp đúc từ dung dịch.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

PVA ($M_w = 85.000 - 124.000$ g/mol, độ thủy phân >99%) của hãng Sigma Aldrich, tinh bột sắn xuất xứ Việt Nam, glycerine xuất xứ Trung Quốc. Tất cả hoá chất dùng trực tiếp không xử lý lại.

2.2. Tạo màng polymer

Nước cất và PVA được tính toán để tạo thành dung dịch PVA 10% được cho vào cốc thủy tinh có cánh khuấy từ. Tiến hành khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút với tốc độ 300 vòng/phút, sau đó gia nhiệt từ từ đến 90°C trong vòng 30 phút và tiếp tục khuấy trong 2 giờ 30 phút để tạo thành

¹ The University of Danang - University of Science and Technology (The Hy Duong)

dung dịch trong suốt. Nước cất và TB được tính toán để tạo thành hồ TB với hàm lượng TB 4% được cho vào cốc thủy tinh khác có cánh khuấy từ, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong 30 phút, sau đó gia nhiệt từ từ đến 90°C trong vòng 30 phút và tiếp tục khuấy trong 2 giờ 30 phút sẽ thu được hồ TB. Tiến hành phối trộn dung dịch PVA và hồ TB theo tỷ lệ định trước, quá trình phối trộn được thực hiện trong một cốc thủy tinh với cánh khuấy từ ở tốc độ 300 vòng/phút trong 2 giờ ở nhiệt độ 90°C. Lúc này sẽ thu được hỗn hợp PVA – TB. Sau khi kết thúc quá trình trộn, hỗn hợp được đổ ra khuôn thủy tinh, chú ý tránh tạo bọt trong khi đổ màng. Để khô tự nhiên khoảng 3 – 4 ngày sẽ thu được màng. Màng polymer sau khi khô được tách ra khỏi đĩa và được bảo quản trong túi nhựa có đặt sẵn silicagel hút ẩm.

Đối với màng PVA/TB có sử dụng glycerine như là chất hóa dẻo thì quy trình thí nghiệm được tiến hành tương tự như trên, chỉ bổ sung 2% glycerine (so với TB) vào trong quá trình khuấy TB trong nước ở nhiệt độ phòng.

2.3. Xác định đặc tính vật liệu

Tốc độ truyền hơi nước qua màng (WVT) được xác định theo phương pháp ASTM E 96-95. Màng được cố định lên miệng cốc nhôm, đường kính 6 cm, có chứa sẵn 10g silicagel bên trong. Sau đó, đặt vào bình hút ẩm có điều chỉnh độ ẩm tương đối của môi trường trong bình bằng dung dịch muối $Mg(NO_3)_2$ bão hòa. Tiến hành cân cốc nhôm sau mỗi khoảng 12 giờ. Tốc độ truyền hơi nước qua màng được tính theo công thức 1.

$$WVT = \frac{W}{t.A} \quad (1)$$

Trong đó, W là khối lượng cốc (gam) tại thời điểm t (h), A là diện tích màng (m^2).

Độ bền kéo của màng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 638, tốc độ kéo 50 mm/phút trên máy Shimadzu. Độ bền kéo được tính theo công thức 2.

$$\delta = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Trong đó, F là lực tác dụng cực đại (N), A là tiết diện ngang của mẫu (mm^2).

3. Kết quả và bàn luận

Ở nghiên cứu này, thành phần và tỉ lệ các cấu tử trong màng được lựa chọn theo Bảng 1.

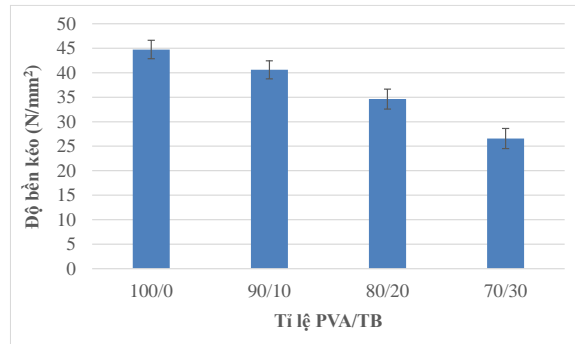
Bảng 1. Thành phần và tỉ lệ các cấu tử trong màng

STT	PVA (phần khối lượng)	TB (phần khối lượng)	Gly (2% so với TB)
1	100	0	Không
2	90	10	Không
3	80	20	Không
4	70	30	Không
5	90	10	Có
6	80	20	Có
7	70	30	Có

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ PVA/TB

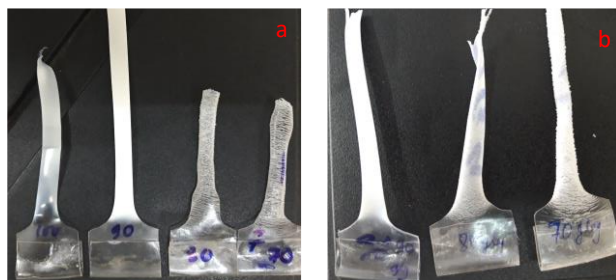
3.1.1. Độ bền kéo

Các màng PVA/TB được tạo thành theo tỷ lệ khối lượng ở Bảng 1, sau đó tiến hành đo độ bền kéo và tính toán theo công thức 2.



Hình 1. Độ bền kéo của màng ở các tỉ lệ khối lượng PVA/TB khác nhau

Kết quả đo độ bền kéo được thể hiện ở Hình 1. Từ hình này có thể thấy, khi hàm lượng TB tăng lên từ 0% đến 30% khối lượng thì độ bền kéo của vật liệu giảm. Như đã biết, so với PVA thì TB có tính chất cơ học kém hơn. Do vậy, khi tăng hàm lượng TB trong màng thì độ bền cơ học của sản phẩm giảm đi. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Tian và cộng sự [6].



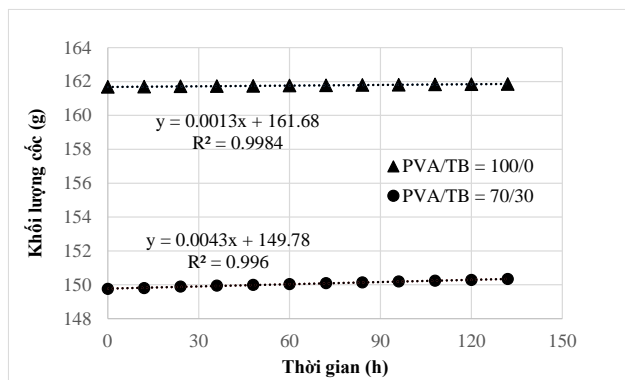
Hình 2. Ảnh kỹ thuật số của mẫu sau khi kéo đứt từ trái qua phải:
(a) Không sử dụng Gly với hàm lượng TB 0%, 10%, 20% và 30%;
(b) Có sử dụng Gly với hàm lượng TB 10%, 20% và 30%

Ngoài ra, khi quan sát mẫu sau khi kéo đứt có thể thấy trên các mẫu có hàm lượng TB 20% và 30% có các vết rạn (Hình 2), vết rạn này chỉ xuất hiện ở mặt màng tiếp xúc với khuôn. Hiện tượng này cho thấy, khi hàm lượng TB tăng lên thì sự tách pha xảy ra, pha giàu tinh bột sẽ lắng xuống dưới trong quá trình hình thành màng do nước bay hơi. Đây cũng là một nguyên nhân làm cho độ bền của màng giảm xuống. Nếu so sánh các mẫu chứa hàm lượng TB 20% và 30% trong trường hợp không có và có sử dụng Gly sẽ thấy rằng, vết nứt xuất hiện trên mẫu có Gly ít rõ ràng hơn, điều này chứng tỏ pha giàu tinh bột đã được hóa dẻo bằng Gly và/hoặc sự tách pha diễn ra với mức độ ít hơn.

3.1.2. Độ thấm hơi nước

Độ thấm hơi nước là một trong những yếu tố quan trọng cần được xem xét khi tiến hành chế tạo màng. Dung dịch $Mg(NO_3)_2$ bão hòa được sử dụng để tạo môi trường có độ ẩm tương đối $52 \pm 2\%$ [7]. Công thức 1 được sử dụng để xác định độ thấm hơi nước, trong đó tỷ số W/t được xác định từ độ dốc của đường thẳng trên đồ thị sự thay đổi khối lượng cốc theo thời gian (Hình 3).

Kết quả tốc độ thấm hơi nước được thể hiện trong Bảng 2. Từ bảng này cho thấy, màng PVA có khả năng thấm hơi nước thấp nhất, khi tăng hàm lượng TB, độ thấm hơi nước cũng tăng theo. Điều này có thể là do sự có mặt của TB làm cho cấu trúc màng trở nên lỏng lẻo hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của hơi nước qua màng.



Hình 3. Sự thay đổi khối lượng cốc theo thời gian

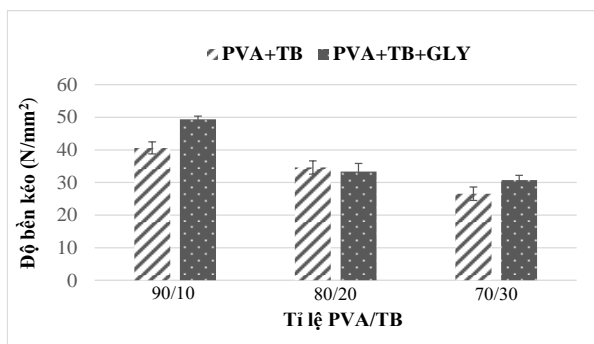
Bảng 2. Độ thấm hơi nước của màng không sử dụng glycerine

Tỉ lệ PVA/TB	Độ thấm hơi nước (g/m ² .h)
100/0	0,46
90/10	0,74
80/20	1,27
70/30	1,52

3.2. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo glycerine

3.2.1. Độ bền kéo

Tinh bột có đặc tính cứng, giòn, do đó khi đưa vào PVA sẽ làm tăng độ cứng của màng. Vì vậy để cải thiện độ mềm dẻo, trong nghiên cứu này sử dụng chất hóa dẻo glycerine với hàm lượng 2% so với tinh bột. Kết quả đo độ bền kéo được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Độ bền kéo của màng có và không có glycerine ở các tỉ lệ PVA/TB khác nhau

Từ Hình 4 ta thấy, tương tự như trường hợp không có glycerine, khi tăng hàm lượng tinh bột thì độ bền kéo của màng giảm xuống. Tuy nhiên, khi có mặt glycerine thì độ bền của màng cao hơn. Với tỷ lệ PVA/TB là 90/10 thì độ bền của màng thu được cao hơn so với PVA 100%. Nguyên nhân có thể là do khi có mặt chất hóa dẻo vừa làm tăng mức độ định hướng/kết tinh của PVA, tăng độ linh động của các phân tử tinh bột vừa làm tăng sự tương hợp giữa hai loại polymer. Tất cả các biến đổi này đều góp phần cải thiện tính chất cơ lý của màng.

3.2.2. Độ thấm hơi nước

Kết quả độ thấm hơi nước trong Bảng 3 cũng cho thấy, quy luật biến thiên của độ thấm hơi nước theo hàm lượng TB trong trường hợp này tương tự như trường hợp không

dùng glycerine. Tuy nhiên, ở đây độ thấm hơi nước giảm đi đáng kể, thậm chí chỉ còn một nửa so với khi không dùng glycerine. Nghiên cứu này cho kết quả trái ngược với nghiên cứu của Fahma và cộng sự [8]. Điều này có thể là do sự khác nhau quá lớn về hàm lượng glycerine sử dụng ở hai nghiên cứu. Hàm lượng glycerine bé sẽ hỗ trợ cho quá trình kết tinh của vật liệu trong quá trình hình thành màng, điều này làm tăng độ chặt chẽ của màng và do đó tăng độ bền cơ lý cũng như giảm độ thấm hơi nước. Nhưng nếu hàm lượng hóa dẻo quá cao thì cấu trúc màng trở nên lỏng lẻo do chất hóa dẻo xen vào giữa các cấu trúc tinh thể và thậm chí là bên trong cấu trúc tinh thể, kết quả làm cho độ bền cơ lý giảm và độ thấm hơi nước tăng lên như công bố của Fahma và cộng sự.

Bảng 3. Độ thấm hơi nước của màng có sử dụng glycerine

	Tỷ lệ PVA/TB		
	90/10	80/20	70/30
Độ thấm hơi nước (g/m ² .h)	0,53	0,67	0,71

4. Kết luận

Màng PVA/TB được tạo ra bằng phương pháp đúc từ dung dịch cho thấy, có sự tách pha khi hàm lượng TB từ 20% trở lên. Khi tăng hàm lượng tinh bột, độ bền kéo của màng giảm xuống, độ thấm hơi nước tăng lên. Nếu dùng glycerine làm chất hóa dẻo với hàm lượng 2% so với tinh bột thì độ bền kéo của màng và khả năng chống thấm hơi nước được cải thiện, đặc biệt khi hàm lượng tinh bột 10% thì độ bền kéo của màng cao hơn so với màng PVA không biến tính bằng tinh bột.

Lời cảm ơn: Tác giả gửi lời cảm ơn đến Nguyễn Lan Chi, Nguyễn Thị Hòa, Nguyễn Văn Khánh, sinh viên lớp 15H4, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Chamas *et al.*, "Degradation Rates of Plastics in the Environment", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (9), 2020, pp. 3494–3511.
- [2] J. R. Jambeck *et al.*, "Plastic waste inputs from land into the ocean", *Science*, 347 (6223), 2015, pp. 768–771.
- [3] S. D. Salman, "Partial replacement of synthetic fibres by natural fibres in hybrid composites and its effect on monotonic properties", *J. Ind. Text.*, 0 (0), 2019, pp. 1–19 (doi: 10.1177/1528083719878843).
- [4] E. Chiellini *et al.*, "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials", *Prog. Polym. Sci.*, 28 (6), 2003, pp. 963–1014.
- [5] W. L. Chai *et al.*, "Evaluation of the Biodegradability of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends: A Methodological Comparison of Environmentally Friendly Materials", *J. Polym. Environ.*, 17 (2), 2009, article number: 71.
- [6] H. Tian *et al.*, "Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity", *Int. J. Biol. Macromol.*, 96, 2017, pp. 518–523.
- [7] K. Nazan Turhan and F. Şahbaz, "Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films", *J. Food Eng.*, 61 (3), 2004, pp. 459–466.
- [8] F. Fahma *et al.*, "Thermoplastic Cassava Starch-PVA Composite Films with Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches as Reinforcement Agent", *Int. J. Polym. Sci.*, 2017, Article ID: 2745721. <https://doi.org/10.1155/2017/2745721>