

## TỔNG HỢP MÀNG POLYMER PHÂN HỦY SINH HỌC TỪ HỖN HỢP CELLULOSE ACETATE VÀ POLY VINYLCHLORIDE

ThS. Nguyễn Thị Thanh Hiền

*Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM*

### TÓM TẮT

Hỗn hợp nhựa poly vinylchloride (PVC) và cellulose acetate (CA) có mặt phụ gia *N*- (phenyl amino) maleimides đã có những tính năng tuyệt vời là tăng độ ổn nhiệt, độ bền cơ, đồng thời có hiệu quả tích cực trong việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường do CA là một polymer có thể phân hủy sinh học. Nhiệt độ hóa thủy tinh  $T_g$  hay nhiệt độ phân hủy ban đầu  $T_o$  của hỗn hợp CA/PVC cao hơn hẳn PVC là do sự hình thành vùng kết tinh trong PVC. Giá trị mô đun Young và độ bền cơ dưới sự chiếu xạ tia UV của hỗn hợp CA/PVC cũng cao hơn PVC do nhóm  $NO_2$  hình thành liên kết hydro với các nhóm hydroxyl của vòng glucopyranose của CA.

### ABSTRACT

Blending of poly vinylchloride (PVC) and cellulose acetate (CA) in presence of *N*- (phenyl amino) maleimides have great features such as: increasing thermal stability, mechanical properties and having a positive effect in reducing environmental pollution by biodegradable cellulose acetate. These glass transition temperatures ( $T_g$ ) and initial decomposition temperatures ( $T_o$ ) of CA/PVC higher than  $T_g$ ,  $T_o$  of PVC respectively due to the formation of crystalline regions in PVC. Young's modulus and mechanical properties under UV irradiation of CA/PVC are also higher than those of PVC because of the effect of nitro groups forming hydrogen bonds with the hydroxyl groups of the glucopyranose ring of CA.

### 1. LÝ THUYẾT

Hiện nay, polyvinyl chloride (PVC) là một trong những loại nhựa được sử dụng phổ biến rộng rãi, đứng thứ hai sau polyethylene (PE). Những lĩnh vực ứng dụng then chốt của PVC là xây dựng, sản phẩm tiêu dùng, bao bì, các thiết bị điện và điện tử và giao thông vận tải. Trong ngành xây dựng, PVC được sử dụng rộng rãi ở dạng ống, ống dẫn, phụ kiện và dây cáp với tỉ trọng rất lớn. Tiếp theo là lĩnh vực hàng tiêu dùng với các ứng dụng như dụng cụ nội trợ, quần áo thể thao, giày dép. Ứng dụng PVC trong lĩnh vực sản xuất thiết bị điện và điện tử hay sản xuất xe ô tô, dụng cụ y tế đang có tốc độ phát triển rất cao.

PVC là polyme thường được sản xuất ở hai dạng: cứng và mềm. Polyme này được sử dụng nhiều nhờ giá thấp và hiệu quả cao so với các sản phẩm khác. Đặc điểm của PVC là khả năng kháng nước cũng như ngăn cản khí tốt, là polymer vô định hình, không bền nhiệt, khó phân hủy.

PVC có độ ổn định nhiệt khá thấp, dễ bị dehydroclo hóa khi tiếp xúc ánh sáng hay nhiệt độ cao trong quy trình sản xuất hay sử dụng. Điều này có thể làm giảm độ bền cơ và thay đổi tính chất vật lý của PVC. Sự suy giảm này liên quan đến sự cắt mạch và khâu mạch của polymer. Các vị trí khuyết trong mạch polymer tạo nên sự không ổn định. Những vị trí khuyết có thể từ nguyên tử Clo trong nhóm allyl hay nguyên tử Clo trong liên kết với cacbon bậc 3 và cả dạng cấu trúc đầu nối đầu. Mặt khác cấu trúc vô định hình của PVC cũng làm cho PVC không thể làm việc nhiệt độ cao nên ảnh hưởng đến độ bền cơ học. Bên cạnh đó nó là loại polymer khó phân hủy sinh học nên có thể gây ô nhiễm môi trường.

Do đó việc tìm kiếm một tác nhân có thể khắc phục những nhược điểm của PVC đồng thời tăng cường khả năng phân hủy nó là một đề tài quan tâm đáng kể hiện nay. Cellulose acetate (CA) là một polymer được quan tâm để tạo hỗn hợp với PVC do nó là một polymer bán kết tinh có nghĩa nó cũng có vùng vô định hình và có khả năng tự phân hủy sinh học. Vì vậy nó có thể trộn lẫn đồng nhất với PVC. Giảm hàm lượng PVC thì giảm chất thải cho môi trường, gia tăng sự phân hủy sinh học mà vẫn đảm bảo độ bền cơ.

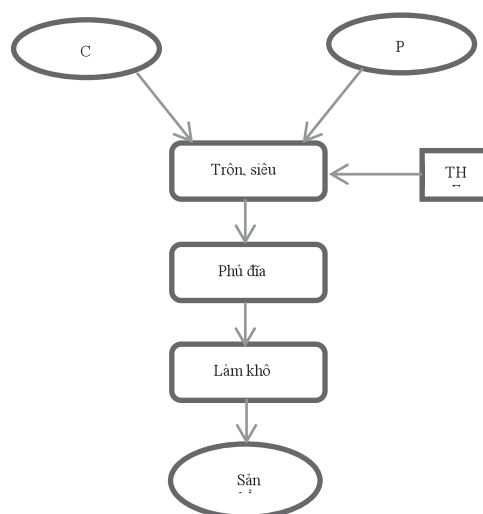
Hơn nữa, ta cũng biết CA tăng độ bền cơ, độ ổn nhiệt khi cho thêm phụ gia N- (phenyl amino) maleimides do nó có nhóm -NH có thể kết hợp với nhóm acetyl của CA để tăng cường cho phản ứng hóa học [1]. Bên cạnh đó, N- (phenyl amino) maleimides cũng được xem là chất ổn nhiệt của PVC nên hướng nghiên cứu là lựa chọn chất phụ gia N- (phenyl amino) maleimides bổ sung tính năng cho hỗn hợp CA/PVC là cần thiết.

Trong các hướng nghiên cứu thì quy trình thực hiện của Abir S. Abdel-Naby và cộng sự [2] là mới nhất và dễ thực hiện. Do đó chúng tôi giới thiệu những kết quả khả quan mà tác giả đã thực hiện được.

## 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC HIỆN

Màng (CA/PVC) được chuẩn bị bằng cách hòa tan CA trong PVC với sự có mặt của THF. Dung dịch này được siêu âm trong 2 giờ và sau đó phủ lên đĩa thủy tinh để tạo hỗn hợp đồng nhất. Lớp màng hình thành khi đĩa được làm khô ở nhiệt độ phòng.

Cách tạo màng ghép có N- (phenyl amino) maleimides thì tương tự như trên nhưng trong hỗn hợp ban đầu thì thêm vào các đồng phân của N- (phenyl amino) maleimides. Có hai dạng đồng phân của N- (phenyl amino) maleimides được khảo sát là N- (phenyl amino) maleimide [APhM] và N- (4-NO<sub>2</sub> phenyl amino) maleimide [4-(NO<sub>2</sub>)APhM].



Hình 1: Sơ đồ chế tạo màng ghép CA/PVC

## 3. KẾT QUẢ

### 3.1. Phân tích sự ổn nhiệt màng ghép CA/PVC

#### 3.1.1. Nhiệt độ hóa thủy tinh T<sub>g</sub>

Hỗn hợp polymer thường được đặc trưng bởi nhiệt độ hóa thủy tinh (T<sub>g</sub>) và các thành phần trong hỗn hợp. Nếu một polymer được pha trộn từ hai thành phần thể hiện một T<sub>g</sub> duy nhất thì hỗn hợp được coi như đạt độ trộn lẫn tốt.

Bảng 1 thể hiện nhiệt độ chuyển thủy tinh của màng CA, màng PVC và màng ghép (CA/PVC) theo tỉ lệ khối lượng khác nhau. Nhiệt độ chuyển thủy tinh của CA là 189,49<sup>0</sup>C trong khi PVC là 86,68<sup>0</sup>C còn giá trị T<sub>g</sub> của tất cả các lớp màng ghép CA/PVC đều có giá trị nằm khoảng giữa giá trị của CA và PVC. Điều này cho biết các màng ghép có CA tạo hỗn hợp với PVC trong vùng vô định hình và tỷ lệ tương đối giữa vùng kết tinh và vùng vô định hình trong

màng ghép là khác nhau. Màng ghép luôn luôn kết tinh nhiều hơn so với PVC và ít hơn so với CA.

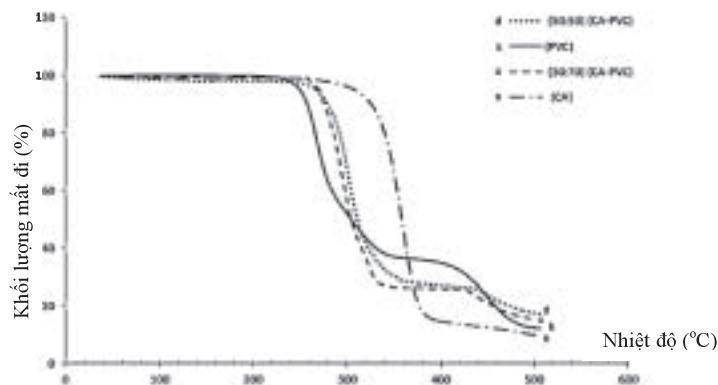
Đối với màng ghép có thêm 2% khối lượng N- (phenyl amino) maleimide trong hỗn hợp (CA/PVC) (50:50) ta thấy sự gia tăng T<sub>g</sub>. Sự gia tăng rất đáng kể trong trường hợp [4-(NO<sub>2</sub>)PhAM], có thể là do nhóm NO<sub>2</sub> đã hình thành liên kết hydro với nhóm hydroxyl của CA làm gia tăng mức độ kết tinh của màng và gia tăng giá trị nhiệt độ T<sub>g</sub>.

**Bảng 1: Nhiệt độ chuyển thủy tinh T<sub>g</sub> của màng ghép CA/PVC với tỉ lệ khối lượng khác nhau [2]**

Màng ghép CA/PVC	T <sub>g</sub> (°C)
CA	189,49
PVC	86,68
CA/PVC (30:70)	87,29
CA/PVC (50:50)	123,71
CA/PVC [4-(NO <sub>2</sub> )PhAM]	179,38

**3.1.2. Nhiệt độ phân hủy ban đầu T<sub>0</sub>**

Phân tích nhiệt trọng lượng mẫu (CA/PVC) được thể hiện ở hình 2 cho thấy CA có nhiệt độ phân hủy T<sub>0</sub> = 250 – 260°C (tùy thuộc vào mức độ thay thế và trọng lượng phân tử trung bình) còn PVC có nhiệt độ phân hủy là T<sub>0</sub> = 180°C.



**Hình 2: Phân tích nhiệt trọng lượng của (a) CA, (b) PVC và các màng ghép (CA/PVC) với tỉ lệ trộn (c) (30:70), (d) (50:50).**

Hình 2 cũng thể hiện rõ ràng màng ghép từ PVC với CA cho kết quả có sự ổn định nhiệt cao hơn so với PVC. Các kết quả phân tích nhiệt trọng lượng thành phần khác nhau của màng ghép (CA/PVC) so với màng PVC đơn và màng CA đơn cho thấy nhiệt độ phân hủy ban đầu (T<sub>0</sub>) của tất cả các mẫu hỗn hợp là cao hơn PVC (180°C) và thấp hơn CA (250°C), điều này thể hiện tất cả các mẫu ghép có mức độ kết tinh cao hơn PVC và thấp hơn CA, trong đó nhấn mạnh vai trò của các tinh thể trong việc ổn định nhiệt.

Hơn nữa, sự gia tăng hàm lượng CA trong màng ghép dẫn đến sự gia tăng giá trị của nhiệt độ phân hủy ban đầu (T<sub>0</sub>) của màng ghép. Kết quả cho thấy giá trị của T<sub>0</sub> cho màng ghép tỉ lệ (50:50) là (230°C) trong khi đó (CA/PVC) (30:70) là (220oC).

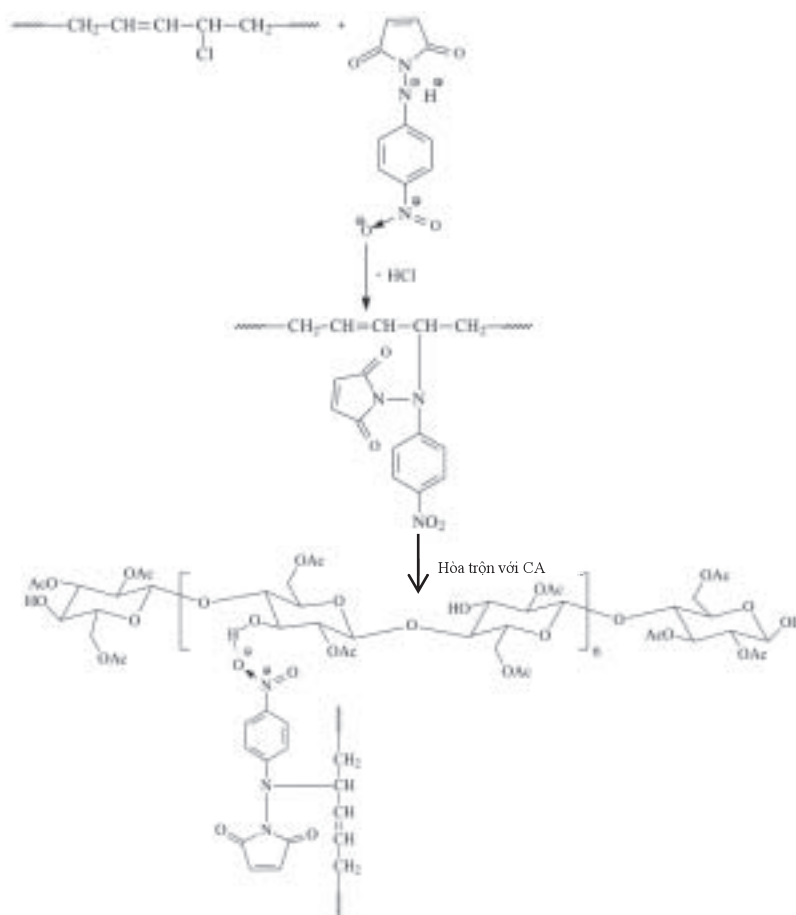
**Bảng 2: Phân tích nhiệt của màng CA, PVC và các màng hỗn hợp trộn tỉ lệ khác nhau [2]**

Thành phần màng	T <sub>0</sub> (°C)
-----------------	---------------------

CA	250
PVC	180
CA/PVC (30:70)	220
CA/PVC (50:50)	230
CA/PVC+ PhAM (50:50)	235
CA/PVC+ 4(NO <sub>2</sub> )PhAM (50:50)	240

Với các màng ghép có mặt phụ gia hữu cơ, N- (phenyl amino) maleimides [CA/(PVC + PhAM)] và [CA/(PVC + 4-(NO<sub>2</sub>)PhAM)] có nhiệt độ To khá cao là 235oC và 240oC. N- (phenyl amin) maleimides cho thấy có khả năng thay thế các nguyên tử không ổn định Clơ (khiếm khuyết cấu trúc) trong PVC thông qua các nhóm amin. Qua đây chứng tỏ rằng sự có mặt của N- (phenyl amino) maleimides làm tăng độ ổn nhiệt của màng ghép.

Hình 2 và bảng 2 cũng cho thấy lớp màng ghép [CA/(PVC + 4-(NO<sub>2</sub>)PhAM)] (50:50) thể hiện sự ổn định nhiệt cao hơn [CA/(PVC + PhAM)]. Điều này có thể là do khả năng của các nhóm nitro của [4-(NO<sub>2</sub>)PhAM] hình thành liên kết hydro với các nhóm hydroxyl của vòng glucopyranose của CA theo sơ đồ sau.



**Hình 3: Sơ đồ phản ứng của PVC với CA có mặt N- (4-nitrophenylamino) maleimide.**

### 3.2. Đặc tính cơ học

#### 3.2.1. Mô đun Young

Bảng 3 cho thấy tất cả các màng hỗn hợp CA/PVC có mô đun Young cao hơn PVC. Mô đun Young tăng khi gia tăng thành phần CA trong hỗn hợp, nghĩa là gia tăng tỷ lệ kết tinh trong PVC

vô định hình. Do đó độ đàn hồi của hỗn hợp sẽ tăng lên. Ngược lại tính mềm dẻo của màng hỗn hợp CA/PVC (theo tỉ lệ khác nhau), được thể hiện bằng độ dẫn dài khi đứt có giá trị tăng lên khi hàm lượng PVC trong hỗn hợp tăng lên do bản chất vô định hình PVC. Do đó pha trộn PVC với cellulose acetate CA dẫn đến tăng tính đàn hồi và giảm tính mềm dẻo của nó.

Hơn nữa, mẫu có tỉ lệ [CA/(PVC + 4-(NO<sub>2</sub>)PhAM)] (50:50) có giá trị mô đun Young cao hơn và độ dẫn dài khi đứt thấp hơn so với mẫu có tỉ lệ CA/PVC (50:50). Những kết quả này phù hợp với giải thích ảnh hưởng của các nhóm nitro trong việc gia tăng mức độ kết tinh của lớp màng do sự hình thành các liên kết hydro đã thể hiện sơ đồ phản ứng trên.

**Bảng 3: Ảnh hưởng của bức xạ (UV) lên tính chất cơ học của CA và PVC và màng CA/PVC**

Thời gian (giờ)	PVC		CA		CA/PVC (30:70)		CA/PVC (50:50)	
	Độ dẫn dài (%)	Mô đun Young (MPa)	Độ dẫn dài (%)	Mô đun Young (MPa)	Độ dẫn dài (%)	Mô đun Young (MPa)	Độ dẫn dài (%)	Mô đun Young (MPa)
0	6,7	676	4,5	1500	5,8	800	4,9	1100
5	5,2	653	4,2	1480	5,6	786	4,7	1088
10	4,4	620	4,0	1450	5,4	770	4,5	1079
12	4,0	613	3,7	1430	5,0	760	4,4	1070

**Bảng 4: Ảnh hưởng của bức xạ (UV) lên tính chất cơ học của màng CA/PVC có N- (phenyl amino) maleimides**

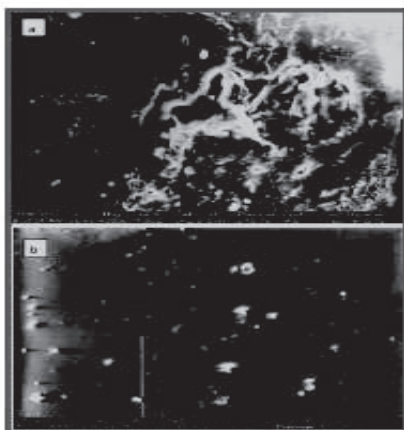
Thời gian (giờ)	[CA/PVC+ PhAM] (50:50)		[CA/PVC+ 4-(NO <sub>2</sub> )PhAM] (50:50)	
	Độ dẫn dài (%)	Mô đun Young (MPa)	Độ dẫn dài (%)	Mô đun Young (MPa)
0	4,87	1170	4,70	1250
5	4,79	1163	4,65	1243
10	4,61	1157	4,63	1235
12	4,50	1150	4,60	1228

**3.2.2. Ảnh hưởng của bức xạ (UV)**

Các mẫu màng CA/PVC được chiếu tia UV bằng đèn thủy ngân với bước sóng 250nm ở nhiệt độ phòng trong không khí để nghiên cứu sự tác động của bức xạ UV lên độ đàn hồi cũng như giá trị mô đun Young được thể hiện trên bảng 3. Qua đó cho thấy tất cả các màng mất đi độ mềm dẻo theo thời gian chiếu UV và giảm giá trị đàn hồi, nhưng độ giảm của nó ít hơn so với lớp màng PVC.

Chụp ESEM mẫu [CA/(PVC + N- (phenyl amin))] và màng PVC được chiếu xạ đèn trong khoảng thời gian (12 h) cho kết quả màng PVC đã bị hư hại đáng kể trong khi các màng kết hợp [CA/(PVC + N- (phenyl amin))] vẫn không đổi được thể hiện hình 3.

Như vậy màng (CA/PVC) với sự có mặt của N- (phenyl amino) maleimides đã cải thiện được tính chất cơ học kể cả trước và sau chiếu xạ UV so với màng PVC.



**Hình 3: Hình ESEM của (a) PVC và (b) màng [CA / (PVC + PhAM)] (50:50) được chiếu xạ UV trong 12 giờ.**

#### 4. KẾT LUẬN

Sự kết hợp của CA/PVC với sự có mặt của *N*- (phenyl amino) maleimides cho thấy tính năng vượt trội hơn hẳn PVC. Đặc biệt là màng ghép [CA/PVC+ 4-(NO<sub>2</sub>)PhAM] (50:50) đạt được giá trị tốt nhất trong các mẫu về độ bền cơ (mô đun Young 1250 MPa) cũng như chịu được sự tác động của tia UV đồng thời làm tăng độ ổn nhiệt ( $T_g = 179,8^{\circ}\text{C}$ ;  $T_o = 240^{\circ}\text{C}$ ). Do nhóm nitro của [4-(NO<sub>2</sub>)PhAM] hình thành liên kết hydro với các nhóm hydroxyl của vòng glucopyranose của CA làm tăng mức độ kết tinh. Như vậy với tỉ lệ CA trong PVC là 50:50 sẽ làm giảm đáng kể hàm lượng PVC nếu ứng dụng làm sản phẩm. Đây là tín hiệu đáng mừng vì nó sẽ giảm thiểu tình trạng ô nhiễm của các sản phẩm nhựa khó phân hủy như PVC. Đồng thời nghiên cứu trên cũng mở ra những hướng phát triển sâu hơn trong tương lai về nhựa khó phân hủy.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Abir S. Abdel-Naby, Azza A. Al-Ghamdi, “Chemical modification of cellulose acetate by *N*- (phenylamino) maleimides: Characterization and properties”, *International Journal of Biological Macromolecules* (68), 21–27.
- [2]. Abir S. Abdel-Naby, Azza A. Al-Ghamdi (2014), “Poly(vinyl chloride) blend with biodegradable cellulose acetate in presence of *N*-(phenyl amino) maleimides”, *International Journal of Biological Macromolecules* (70), 124–130.
- [3]. Mona Mohamed Fahmy (2009), “Inhibition of the Thermal Degradation of Rigid Poly (vinylchloride) Using Poly (N-[4-(NO-phenyl amino carbonyl) phenyl] maleimide)”, Wiley InterScience.
- [4]. Lakshmi Krishnamoorthy, Pathan Mohammed Arif Rasheeth Ahmedkhan (2011), “Separation of proteins from aqueous solution using cellulose acetate/poly (vinyl chloride) blend ultrafiltration membrane”, *Journal Mater Science* (46), 2914–2920.