

## NGHIÊN C U C U TRÚC C A V T LI U NANOCOMPOSITE PHÂN H Y SINH H C TRÊN C S H NH P TINH B T VÀ POLY(VYNYL ALCOHOL)

Tr ờ ng Ph ợ c Ngh ợ a, Tr ờ n Quang Thu ờ n, ờ ng T ờ n Tài, Hà Thúc Huy

Tr ờ ng ợ i h ợ c Khoa h ợ c T ờ n nhiên, HQG-HCM

(Bà i nh ờ n ngày 24 tháng 03 n ờ m 2008, ho ợ n ch ờ nh s ợ a ch ợ a ngày 20 tháng 06 n ờ m 2008)

**TÓM T T:** V t li u nanocomposite phân h y sinh h c trên c s h n h p tinh b t và poly(vinyl alcohol) ợ c t ờ ng h p thành công b ờ ng ph ờ ng pháp dung d ch. Các v t li u thu ợ c u có pha phân tán kích th ợ c nanomet v ợ i các hàm l ờ ng khoáng sét montmorillonite thay ợ i t 3, 7, 9, 11, 13 n 50phr (parts per hundred resin). Hình th ợ i c a h n h p tinh b t và poly(vinyl alcohol) c ờ ng có s ợ thay ợ i khi có s ợ hi n di n c a pha phân tán nano. Kích th ợ c nano c a pha phân tán ợ c kh ợ sát b ờ ng ph ờ nh i u x ợ tia X góc h p (Small Angle X-Ray Diffraction-SAXRD) và kính hi n vi ợ i n t truy n qua (Transmission Electron Microscope-TEM). Hình th ợ i c a h n h p và v t li u nanocomposite ợ c phân tích b ờ ng kính hi n vi ợ i n t quét (Scanning Electron Microscope-SEM).

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

### 1. GI I THI U

Trên th ợ i gi i hi n nay có r t nhi u nghiên c u v ờ nh a phân h y sinh h c nh m làm gi m ô nhi m môi tr ờ ng do ph ợ th ợ i là nh ợ a gây ra. Tuy nhiên ch ợ a có công tr ờ nh nào cho ra s n ph m nh ợ a phân h y sinh h c có giá thành, tính ch ợ t và ph ờ ng pháp gia công có th ợ c nh tranh và thay th ợ c các lo i nh ợ a ch m phân h y hi n ang ợ c s d ờ ng trong các l ờ nh v c bao bì, v t li u xây d ờ ng, hay nông nghi p. M t s s n ph m bao bì, màng nh ợ a c s n xu t t Polypropylene, Polyethylene (PP, PE) tr n v ợ i tinh b t v a xu t hi n trên th ợ tr ờ ng trong và ngoài n c th ợ i gian qua ợ áp ờ ng ợ c yêu c u c nh tranh v ợ i các lo i nh ợ a ch m phân h y, nh ng l ợ i c kh ờ ng nh là không có kh ờ n ng phân h y sinh h c và còn gây h ợ i cho môi tr ờ ng [1-3]

Trong th ợ i gian g n ợ y, nhi u công tr ờ nh nghiên c u trên th ợ i t p trung nghiên c u v ờ nh h p tinh b t nhi t đ o và nh ợ a Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) nh ợ là h ờ ng gi i quy t t i u cho v n ờ nh ợ a ch m phân h y. Tuy nhiên, k t qu ờ nh ng nghiên c u này v n ch ợ a t o ợ c s n ph m có tính ch ợ t có th ợ so sánh ngang v ợ i các lo i nh ợ a ch m phân h y th ờ ng ợ c s d ờ ng nh PP và PE [4-14] V t li u polymer nanocomposite s d ờ ng khoáng sét Montmorillonite (MMT) phân tán kích th ợ c nanomet có nhi u u i m nh l ờ ng ch ợ t n th p, thân thi n v ợ i môi tr ờ ng và gia t ờ ng áng k tính ch ợ t so v ợ i polymer n n. M t s tính ch ợ t c c i thi n c a v t li u polymer nanocomposite là t ờ ng b n c lý (modul, ờ ng su t), b n nhi t, gi m tính th m khí, gi m kh ờ n ng b c cháy, t ờ ng t c phân h y sinh h c,...[15-18]. Do ó, v t li u nanocomposite phân h y sinh h c trên c s tinh b t và PVA ợ c t ờ ng h p thành công (có c u trúc nano) s có kh ờ n ng thay th ợ c các lo i nh ợ a ch m phân h y PP, PE.

Trong công tr ờ nh này, chúng t o i t p trung kh ợ sát kh ờ n ng phân tán kích th ợ c nano c a khoáng MMT khi c n v ợ i h n h p nh ợ a n n là tinh b t nhi t đ o và Poly(Vinyl Alcohol) c ờ ng nh ờ nh h ờ ng c a khoáng MMT n hình th ợ i c a v t li u t o thành.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

Tinh bột sắn nhọt 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 gì.

### 2.2. Phương pháp thực hiện

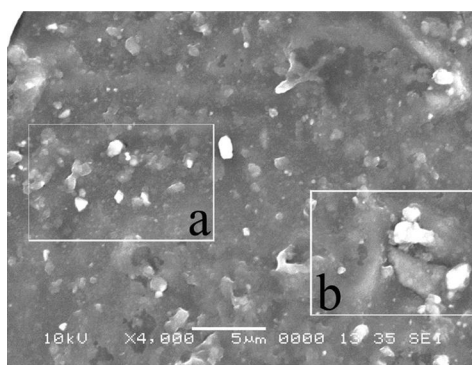
**Ưu chế hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA:** Hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol (100:20:30) cho vào nồi và khuấy trộn nhiệt  $90^\circ\text{C}$  trong 8 giờ. Tỷ lệ pha r n/n c là 1/10. Dung dịch sau khi khuấy trộn cho vào khuôn và sấy ở  $45^\circ\text{C}$ . Mẫu phân tích hình thái bằng SEM.

**Ưu chế vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học:** Tiến trình trên như thí nghiệm khu vực thay đổi là 8, 12, 16 giờ. Thời gian khu vực thí nghiệm khảo sát bằng phương pháp SAXRD. Hàm lượng khoáng sét MMT cho thay đổi là 3, 7, 9, 11, 13 và 50phr (so với hàm lượng tinh bột). Sản phẩm được phân tích bằng SAXRD và như TEM xác định cấu trúc nano.

## 3. KẾT QUẢ - BÀN LUẬN

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

Quan sát như SEM của hỗn hợp tinh bột và PVA sau khi tinh bột hóa dẻo nhiệt  $90^\circ\text{C}$  trong 8 giờ (hình 1), ta thấy cấu trúc hỗn hợp tinh bột phân tán khá đồng đều và không có sự tách pha giữa tinh bột nhiệt dẻo và PVA. Hỗn hợp có cấu trúc liên kết hydro liên phân tử giữa tinh bột và PVA [10]. Tuy nhiên, quan sát kỹ trong vùng a và b vẫn còn nhận thấy tinh thể tinh bột có kích thước khoảng  $0,5$  đến  $2$   $\mu\text{m}$ . Nhận thấy tinh thể tinh bột này khá đồng đều về cấu trúc tinh thể do khó tạo liên kết liên phân tử với PVA.

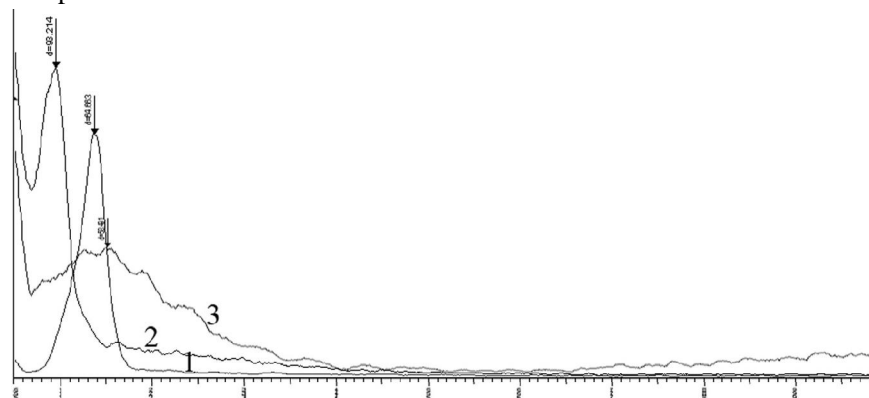


Hình 1. Ảnh SEM của hỗn hợp tinh bột:PVA:glycerol (100:20:30).

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

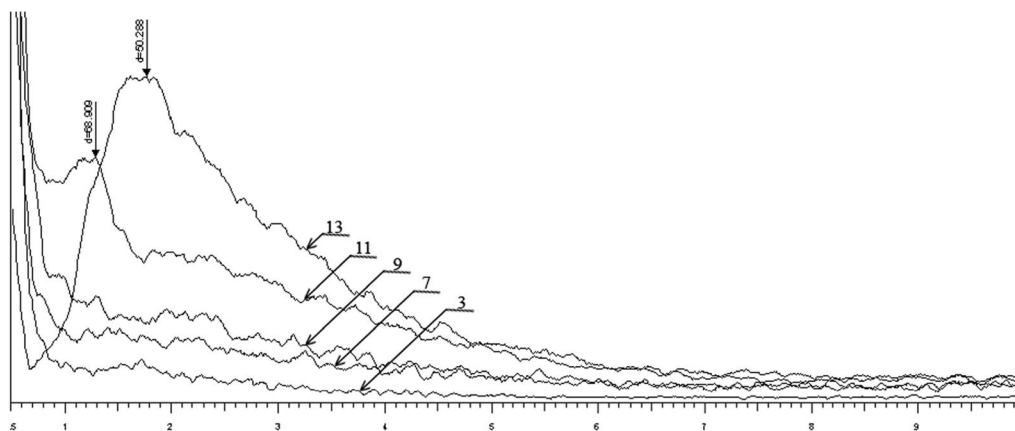
Quan sát các phản nhiễu xạ X góc hẹp được chụp ở  $0,5^\circ$  đến  $10^\circ$  của hỗn hợp tinh bột:PVA: glycerol:MMT với hàm lượng MMT là 15phr các thời gian khuấy trộn 8, 12 và 16 giờ (hình 2), ta thấy thời gian khuấy trộn từ 8 giờ đến 12 giờ, như phương trình của khoảng cách hai lớp của khoáng MMT là  $d_{001}$  tăng từ 6,46nm lên 9,32nm. Ưu tiên cho thí nghiệm thời gian khuấy trộn, khi nghiên cứu xen kẽ các mạch tinh bột và PVA vào

gi a hai l p khoáng sét c ng t ng áng k . Ti p t c t ng th i gian khu y tr n n 16 gi , ta thu c trên ph SAXRD m t nh ph r ng có c ng th p c tr ng cho ph n khoáng MMT tích t không th c nông r ng h n n a vì hàm l ng 15% là khá cao i v i v t li u nanocomposite.



**Hình 2.** Ph SAXRD c a h n h p tinh b t:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:15) các th i gian khu y khác nhau: 8 gi (1), 12 gi (2) và 16 gi (3).

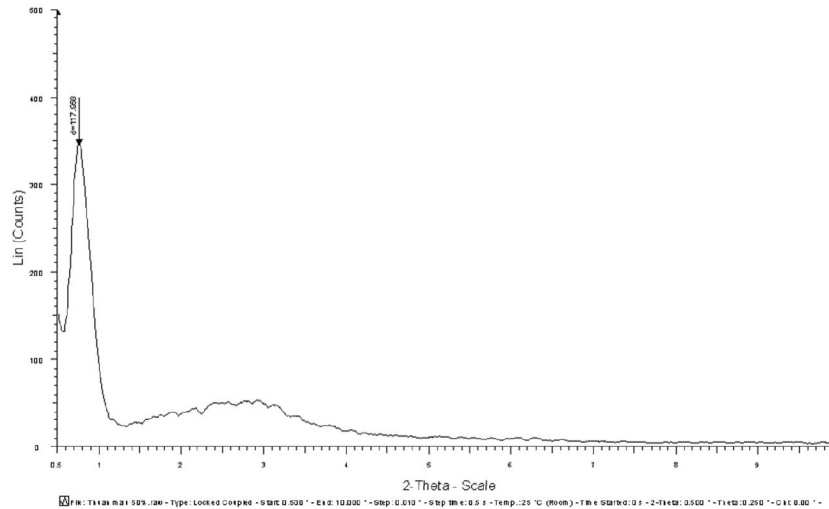
xác nh nh h ng c a hàm l ng khoáng sét MMT n c u trúc c a s n ph m nanocomposite, các h n h p tinh b t:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:X) v i X là hàm l ng c a khoáng sét c thay i t 3phr n 50phr. Quan sát các ph SAXRD thu c trên hình 3, ta nh n th y, hàm l ng 3phr MMT không xu t hi n nh c tr ng  $d_{001}$ , ch ng t các l p khoáng sét ã tách l p và t n t i c u trúc m t tr t t . hàm l ng 7phr và 9phr MMT, có nh ng nh ph r t nh và không rõ ràng, có th là c tr ng cho m t l ng nh khoáng sét MMT b tích t . Khi hàm l ng t ng n 11phr và 13phr MMT, s tích t càng rõ ràng h n b i các nh ph c tr ng  $d_{001}$  ngày càng cao và nh n d n.



**Hình 3.** Ph SAXRD c a h n h p tinh b t:PVA:glycerol:MMT (100:20:30:X).

Khi hàm l ng khoáng sét MMT ti p t c c t ng lên n 50phr, quan sát ph SAXRD trên hình 4, ta nh n th y m t nh ph  $d_{001}$  r t nh n và cao. i u này cho th y khoáng sét MMT t n t i ch y u c u trúc an xen có tr t t , kho ng cách gi a hai l p t sét kho ng

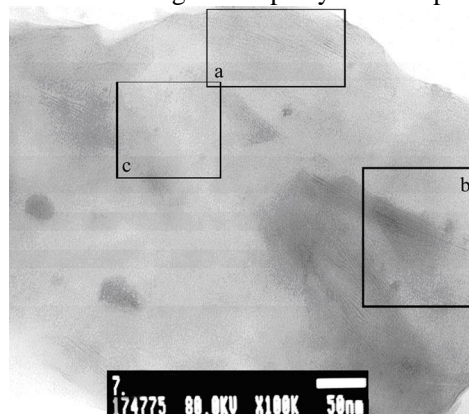
11,8nm. Như vậy, khi càng tăng hàm lượng khoáng sét, cấu trúc nano của vật liệu nanocomposite chuyển dần từ cấu trúc tách lớp hoàn toàn mất trật tự (exfoliated structure) sang cấu trúc xen kẽ, trật tự (intercalated structure), trong đó những hàm lượng trung bình xuất hiện cấu trúc hỗn hợp vừa tách lớp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



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

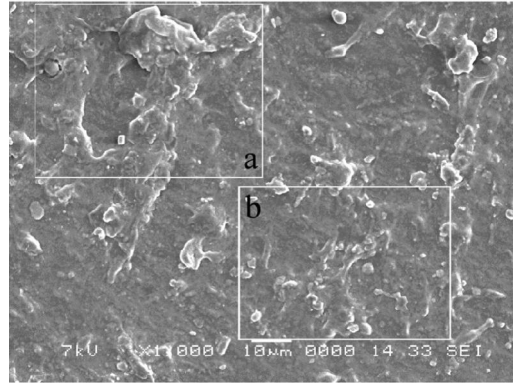
### 3.3.Cấu trúc nano và hình thái của vật liệu nanocomposite

Khẳng định rõ hơn về cấu trúc nano của khoáng MMT phân tán trong hỗn hợp, như 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 có dạng cấu trúc xen kẽ (vùng a), tách lớp (vùng c) và hỗn hợp (vùng b). Trong đó, cấu trúc tách lớp chiếm ưu thế. Kết quả này càng rõ ràng phù hợp với những kết quả khảo sát bằng nhiễu xạ tia X góc hẹp mô tả ở 3.2. Như vậy, khoáng sét MMT có khả năng phân tán khá dễ dàng trong hỗn hợp nhàn nhàn tinh bột nhồi dẻo và PVA cho cấu trúc nano dạng tách lớp hay xen kẽ phụ thuộc hàm lượng MMT.



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

Hình thái cấu trúc tinh thể nhiệt độ và PVA có thay đổi khi có sự hiện diện của khoáng MMT. Quan sát trên hình 6, ta nhận thấy, bề mặt cấu trúc không phẳng, có dạng vảy mỏng vùng (vùng a,b). Như vùng này có thể do nhũ hóa chất nền MMT. Tuy nhiên, vẫn không quan sát thấy hiện tượng tách pha giữa tinh thể và PVA. Điều này cho thấy MMT không làm nhũ hóa nhũ tương hợp các hai nhân. Các hạt tinh thể cấu trúc tinh thể ngậm. Do đó khi nhũ tương tác hydro liên phân tử càng tăng.



**Hình 6.** Ảnh SEM cấu trúc tinh thể: 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 cấu trúc tinh thể nhiệt độ, PVA và MMT. Pha phân tán MMT cấu trúc nano có cấu trúc nano. Dạng cấu trúc nano (an xen, tách lớp hay các hạt) được đưa vào hàm lượng của khoáng MMT. Không có hiện tượng tách pha khi có thêm sự hiện diện của chất nền MMT. Khả năng phân tán của MMT trong hỗn hợp nhân là rất tốt vì có rất ít nhân có thể phân tán 50phr MMT mà vẫn giữ được cấu trúc an xen.

Tổng kết luận nêu trên cho thấy rất có khả năng cải thiện tính năng khuếch tán trong tính chất cấu trúc tinh thể nhiệt độ và PVA bằng cách sử dụng chất nền MMT phân tán kích thước nanomet. Các kết quả về tính chất cấu trúc vật liệu nanocomposite này sẽ tiếp tục nghiên cứu.

### STUDY THE STRUCTURE OF BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON THERMOPLASTIC STARCH AND POLY(VINYLS 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(vinyl 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 LI U THAM KH O

- [1]. Qu c Thanh, Bao bì nh a t h y: Sai l m khi gi i thi u ra th tr ng, Tu i tr , 19/09 (2005).
- [2]. Catia Bastioli , *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology Limited, London (2005)
- [3]. Ray Smith, *Biodegradable polymers for industrial a lications*, 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 form 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*, CarbohydratePolymers, 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(vinylalcohol) 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)