

# NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỖN HỢP POLYMER TỪ POLYSTYREN VÀ TINH BỘT BIẾN TÍNH AXIT BENZOIC

NGUYỄN ĐĂNG MÃO, TRẦN DUY THÀNH, HÀ THỨC CHÍ NHÂN

Khoa Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên  
Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nay Polystyrene là một trong những loại polymer đã và đang được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của đời sống và công nghiệp [1, 2, 3]. Nhưng polymer này có nguồn gốc tổng hợp từ nguyên liệu hóa thạch, sau khi kết thúc vòng đời sử dụng, do đặc tính khó phân hủy, Polystyren trở thành loại rác thải ô nhiễm môi trường [4, 5, 6]. Để giải quyết thực trạng này, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện trong thời gian vừa qua. Một hướng đi được quan tâm đó là tổng hợp hỗn hợp polymer từ tinh bột dẻo (TPS) và nhựa nhiệt dẻo PS. TPS đóng vai trò như một chất độn có khả năng phân hủy sinh học cho nhựa nhiệt dẻo PS [7, 8]. Trong nghiên cứu này, đặc điểm cấu trúc và các tính chất của hỗn hợp PS/TPS đã được xem xét ở ba tỷ lệ khác nhau 10/90, 20/80 và 30/70. Để cải thiện khả năng tương thích với polymer nền, tinh bột đã được biến tính bằng cách ghép với axit Benzoic để giúp cải thiện khả năng phân tán của tinh bột vào polymer nền tốt hơn. Độ bền kéo của vật liệu được tăng cường khi hàm lượng tinh bột (ghép 5% axit Benzoic) 20% so với hỗn hợp.

Từ khóa: Polystyrene, tinh bột, axit Benzoic.

## STUDY MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF BLEND FROM POLYSTYRENE AND BENZOIC ACID MODIFIED STARCH

### Summary

Polystyrene was widely used in many fields because it possesses a lot of good properties [1, 2, 3]. But this polymer like other synthetic polymers from mineral-oil. After finishing their functional life they have to spend many years to degrade and residues have resulted in a broad range of pollution, litter and waste disposal problems for the society [4, 5, 6]. To resolve this problem, many researches have been investigated for along time. A good choice, composite from plasticized starch (TBS) and PS is concerned as an exchangeable material [7, 8]. In this study, the properties of starch/PS-g-Benzoic acid have been investigated. The TBS as a filler for thermoplastics has been tested using three various ratios of PS/TPS-g-Benzoic acid 90/10; 80/20 and 70/30. To improve the compatibility of the starch with the polymer matrix, treatment of starch have also been performed by grafting Benzoic acid on the structure of starch to make it enhance hydrophobic ability. From there, starch could be dispersed into polymer matrix to make homogeneous morphology. The mechanical properties of the materials are enhanced at ratio PS/TPS-g- 5% Benzoic acid was 80/20.

Keywords: Polystyrene, starch, Benzoic acid.

## 1. Giới thiệu

Trong tình hình hiện nay, ô nhiễm môi trường đang là vấn đề cấp bách, đe dọa sự sống của tất cả các loài sinh vật trên trái đất. Các loại rác thải, đặc biệt là các loại bao bì nylon, nhựa phế thải... đang trở thành nỗi lo không nhỏ của xã hội, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe và đời sống con người. Hầu hết các loại polyme truyền thống được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu hóa thạch đều không có khả năng phân hủy sinh học. Do đó, các sản phẩm sau quá trình sử dụng đã trở thành nguồn rác thải khó tái chế, gây ô nhiễm đến môi trường (vì quá trình phân hủy diễn ra rất chậm hoặc gần như là không phân hủy được). Đó là lý do mà trong thời gian gần đây

polyme phân hủy sinh học đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trên toàn thế giới. Để bảo vệ môi trường, tránh tình trạng ô nhiễm ngày càng tăng như hiện nay, đòi hỏi phải phát triển các sản phẩm vật liệu polymer thân thiện với môi trường hơn, có khả năng phân hủy sinh học cao, nhưng phải đảm bảo tính chất cơ lý, hoá học và khả năng ứng dụng trong thực tiễn. Nghiên cứu này tập trung chế tạo, khảo sát cấu trúc và tính chất của vật liệu composite trên cơ sở nhựa Polystyren và tinh bột được biến tính bằng axit Benzoic.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Axit Benzoic (Trung Quốc), độ tinh khiết 99,5%. Tinh bột sắn được lấy từ Nhà máy tinh bột Tây Ninh (Việt Nam). Nhựa Polystyrene dạng hạt được cung cấp bởi Công ty Enchuan (Đài Loan). Ethanol tuyệt đối (99,8%) được cung cấp từ Công ty Chemsol, Việt Nam. Glycerol 99,5%, nhiệt độ nóng chảy 17,8°C (Malaysia). Sodium Dihydrogen Phosphate Dehydrate 99% (Trung Quốc).

### 2.2. Thí nghiệm

#### 2.2.1. Quy trình khảo sát ảnh hưởng thời gian ghép axit Benzoic lên tinh bột

Tinh bột ghép axit Benzoic (TPS-g-axit Benzoic) được tổng hợp bằng phương pháp dung dịch. Một bình cầu 3 cổ chứa dung dịch 3% tinh bột được cho thêm 5% axit Benzoic và một lượng phù hợp của  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , khuấy đều ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 20 phút. Tiếp theo, hạ nhiệt độ dung dịch xuống 65°C, đổ vào khuôn và làm khô dung dịch ngoài không khí trong vòng 48h. Phần rắn còn lại được sấy ở 165°C trong những khoảng thời gian khác nhau (3, 5, 7, 9 phút) để phản ứng ester hóa xảy ra, từ đó thu được TPS-g-axit Benzoic như mong muốn. Sản phẩm TPS-g-axit Benzoic sau khi thu được từ giai đoạn trên được nghiền mịn trở lại thành dạng bột, hoà trong dung môi Ethanol tuyệt đối để loại bỏ lượng axit Benzoic dư không phản ứng. Thực hiện đánh siêu âm dung dịch trong 5 phút rồi lọc lấy phần chất rắn không tan. Lặp lại quá trình trên nhiều lần và thử pH, cho tới khi dung dịch chứa TPS-g-axit Benzoic đạt tới pH = 7. Cuối cùng phần rắn TPS-g-axit Benzoic còn lại được sấy ở 50°C trong vòng 24h. Tiến hành chụp phổ XRD cho các mẫu nêu trên. Đồng thời tạo các hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic theo tỷ lệ 80/20, trong đó TPS-g-axit Benzoic được thay đổi theo các thời gian ghép khác nhau: 3, 5, 7 và 9 phút.

#### 2.2.2. Quy trình khảo sát ảnh hưởng nồng độ ghép của axit Benzoic lên TPS

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit Benzoic lên

cấu trúc tinh bột dùng một bình cầu 3 cổ chứa dung dịch 3% tinh bột được cho thêm lượng axit Benzoic thay đổi lần lượt là 3, 5, 7, 9% axit Benzoic và một lượng phù hợp của  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , khuấy đều ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 20 phút. Sản phẩm được sấy ở 165°C trong thời gian 5 phút để phản ứng ester hóa xảy ra, từ đó thu được TPS-g-axit Benzoic như mong muốn. Các công đoạn tiếp theo được thực hiện tương tự như quy trình khảo sát ảnh hưởng thời gian ghép axit Benzoic lên TPS để thu được sản phẩm TPS-g-axit Benzoic. Sau đó cũng tiến hành chụp phổ hồng ngoại (IR), phổ XRD cho các mẫu. Đồng thời tạo các hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic theo tỷ lệ 80/20, trong đó TPS-g-axit Benzoic được thay đổi theo các nồng độ axit Benzoic ghép khác nhau: 3, 5, 7 và 9%.

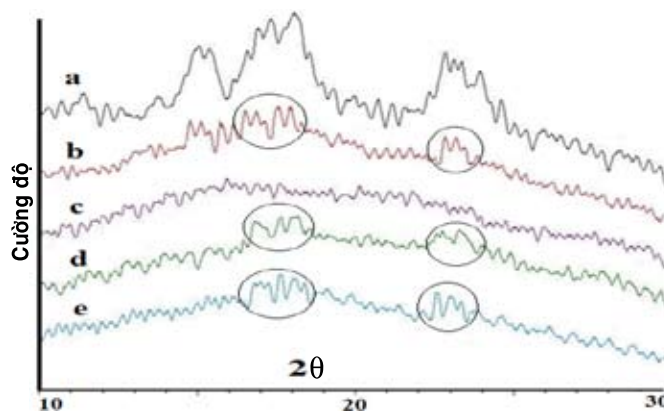
#### 2.2.3. Quy trình chế tạo hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic

Hỗn hợp polymer được tạo thành bằng quá trình trộn nóng chảy trên máy trộn kín Haake. Đầu tiên, TPS-g-axit Benzoic, PS và Glyceron (30% so với TPS) được trộn sơ bộ trong 1 phút rồi cho vào máy trộn kín ở nhiệt độ trộn 170°C, với tốc độ 80 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Hỗn hợp sau đó được lấy ra, cho vào khuôn có kích thước 17 cm x 17 cm x 2 mm ép gia nhiệt bằng máy ép ở nhiệt độ 170°C trong 5 phút. Mẫu thu được cắt theo chuẩn ASTM D638 để kiểm tra tính chất cơ lý của vật liệu.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Ảnh hưởng thời gian ghép lên cấu trúc và tính chất vật liệu

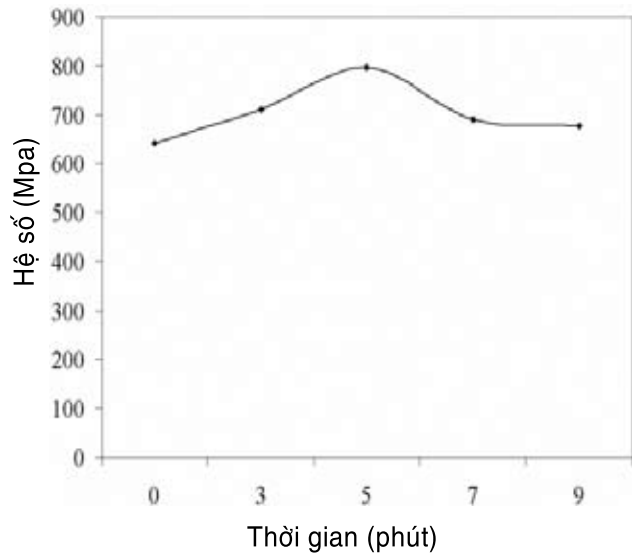
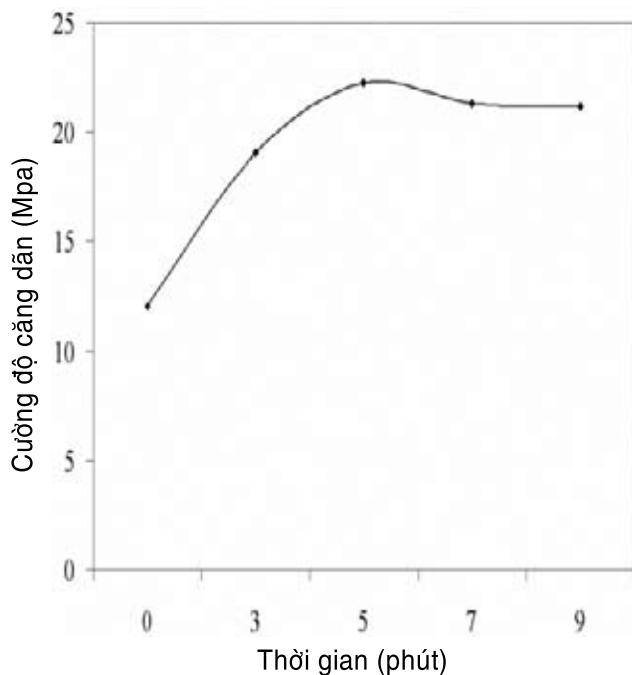
Ảnh hưởng của thời gian ghép được khảo sát thông qua cấu trúc tinh bột và độ bền kéo của hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic.



Hình 1: ảnh hưởng thời gian ghép lên cấu trúc tinh bột: (a) tinh bột ban đầu; (b) 3 phút; (c) 5 phút; (d) 7 phút; (e) 9 phút

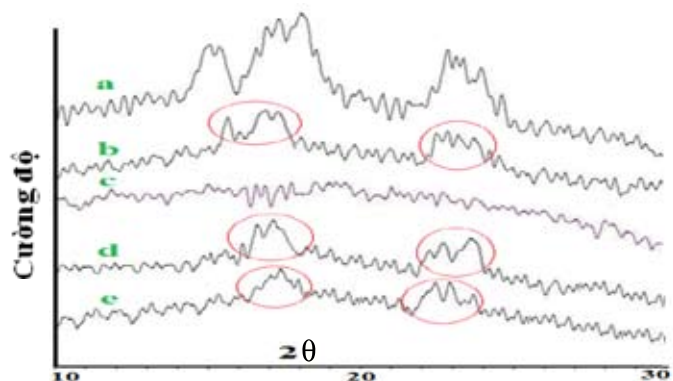
Dựa vào phổ XRD, ta nhận thấy, mẫu tinh bột chưa biến tính (hình 1a) có các mũi kết tinh ứng với những vị trí  $2(\theta) = 15.2^\circ, 17.3^\circ$  và  $23.1^\circ$ . Trong khi đó, các mẫu tinh bột được ghép axit Benzoic trong các thời gian 3, 5, 7 và 9 phút (hình 1b, c, d và e) lại không nhận thấy rõ sự xuất hiện các mũi kết tinh ở các vị trí tương tự. Điều đó chứng tỏ lúc này đã có sự hình thành liên kết giữa axit Benzoic với cấu trúc phân tử tinh bột. Chính sự hiện diện của axit Benzoic trên cấu trúc tinh bột đã cản trở sự sắp xếp lại của các phân tử tinh bột trong quá trình kết tinh nên làm cho các mũi kết tinh bị giảm đi và biến mất.

Từ hình 2 ta thấy, khi thời gian phản ứng TPS-g-axit Benzoic tăng dần từ 3 đến 5 phút thì tính chất cơ của vật liệu được tăng lên. Ở thời gian phản ứng 5 phút, cả modul và ứng suất đều tăng đồng thời đạt giá trị cao nhất so với các mẫu còn lại. Thế nhưng khi kéo dài thêm thời gian phản ứng thì tính chất cơ của các mẫu 7 phút và 9 phút sẽ giảm dần. Có thể lúc này các phân tử tinh bột ở nhiệt độ cao đã bị phân hủy một phần, cho nên hiệu quả ghép axit Benzoic lên tinh bột giảm đi. Qua đó có thể kết luận thời gian ghép 5 phút là tối ưu cho quá trình tổng hợp TPS-g-axit Benzoic, được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng nồng độ ghép của axit Benzoic lên TPS trong thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2: ảnh hưởng của thời gian ghép lên độ bền kéo mẫu PS/TPS-g-axit Benzoic composites  
Mẫu được tạo từ PS/TPS-g-axit Benzoic (80/20) và hàm lượng axit Benzoic sử dụng để ghép là 5%

### 3.2. Ảnh hưởng hàm lượng axit Benzoic lên cấu trúc và tính chất vật liệu

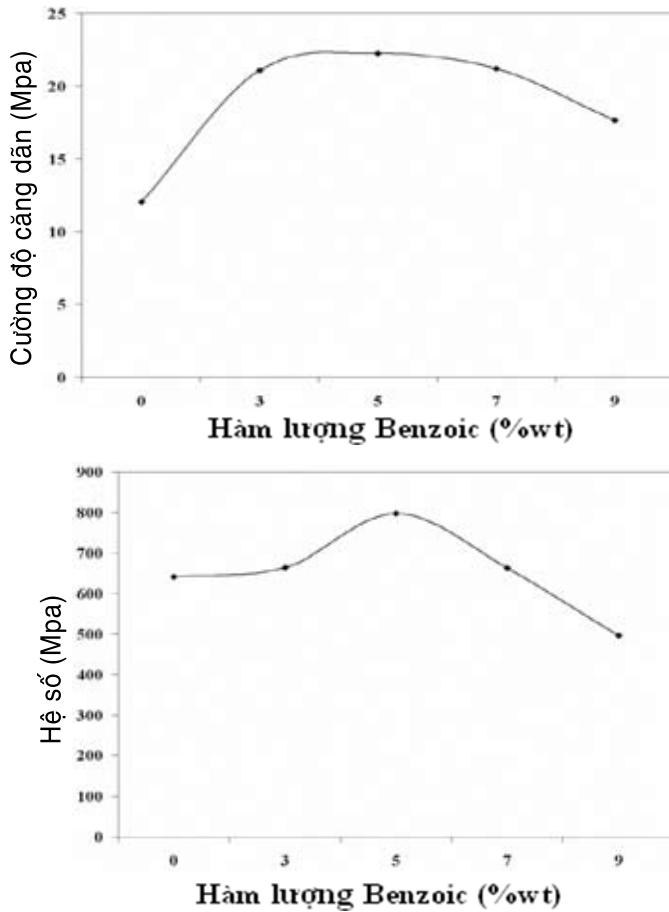


Hình 3: ảnh hưởng hàm lượng axit Benzoic lên cấu trúc tinh bột: (a) tinh bột ban đầu; (b) 3%; (c) 5%; (d) 7%; (e) 9%

Kết quả XRD (hình 3) cho thấy, ở cả 4 mẫu tinh bột biến tính (b, c, d, e) đều không xuất hiện các mũi kết tinh ở vị trí tương tự so với mẫu tinh bột chưa biến tính (a). Chứng tỏ ở đây đã có sự tồn tại của axit Benzoic ghép lên tinh bột nên đã làm cho quá trình kết tinh lại của tinh bột khó xảy ra.

Từ kết quả đo kéo ta thấy, khi tăng hàm lượng sử dụng axit Benzoic từ 3-5% (so với TPS) thì vật liệu sẽ có tính chất cơ tăng dần và đạt giá trị cao nhất tại 5%

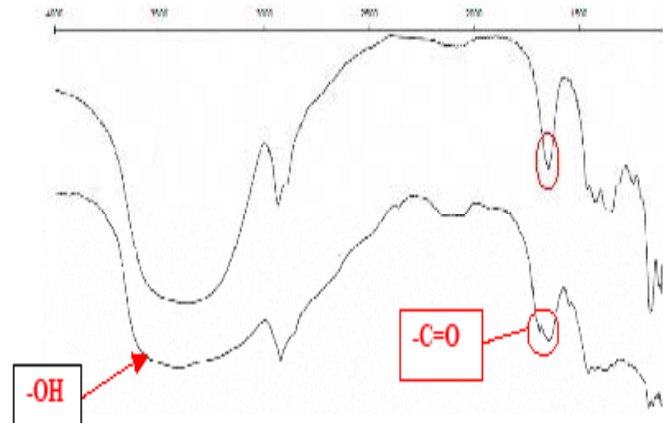
axit Benzoic. Khi hàm lượng sử dụng axit benzoic tiếp tục tăng đến 7-9% thì modul và ứng suất của mẫu bắt đầu giảm xuống. Bởi vì khi hàm lượng axit benzoic tăng lên, lượng axit dư không phản ứng sẽ tạo thành pha mới trong hỗn hợp làm cản trở khả năng tương hợp giữa PS và TPS, từ đó làm giảm tính chất của hỗn hợp. Như vậy, với hàm lượng 5% axit Benzoic sử dụng để biến tính tinh bột đã mang lại hiệu quả tốt hơn so với các hàm lượng khác.



Hình 4: ảnh hưởng hàm lượng ghép axit Benzoic lên độ bền kéo PS/TPS-g-axit Benzoic composites. Các mẫu PS/TPS-g-axit Benzoic (80/20) với các nồng độ khác nhau: 3, 5, 7 và 9%

Hình 5 cho thấy, phổ FTIR của tinh bột ban đầu và tinh bột biến tính với hàm lượng axit Benzoic 5% trong 5 phút. Trong hình 5a, các pic hấp thụ xuất hiện ở 3357cm<sup>-1</sup> và 2928 cm<sup>-1</sup> là dao động của các nhóm chức -OH và -CH trong vòng glucos. Khi so sánh với tinh bột ban đầu, trên phổ của TPS-g-5% axit Benzoic

trong 5 phút xuất hiện một dải hấp thụ mới tại 1732 cm<sup>-1</sup> có thể là do dao động kéo dãn của nhóm C=O của axit Benzoic ghép lên tinh bột. Kết quả chỉ ra rằng, tinh bột đã được ghép thành công axit Benzoic thông qua phản ứng ester hóa.

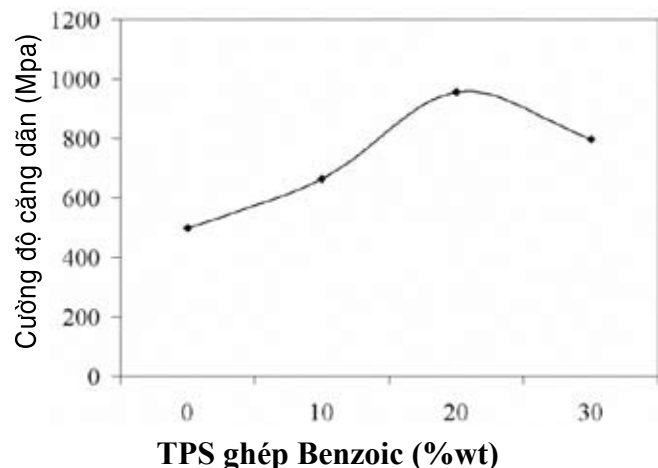


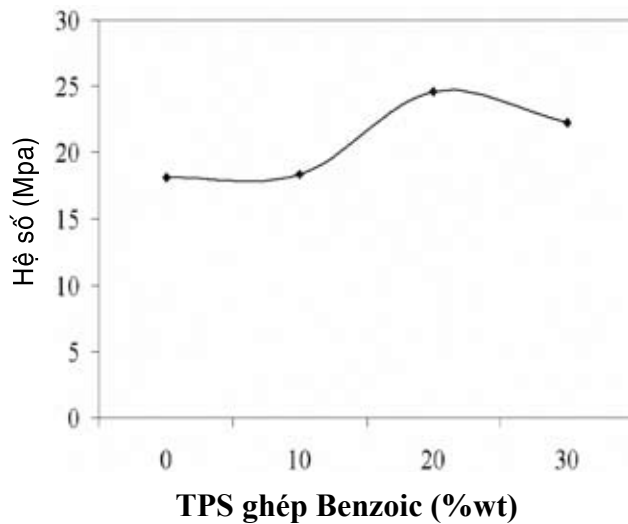
Hình 5: phổ FTIR của các mẫu khảo sát hàm lượng sử dụng axit Benzoic: (a) Tinh bột, (b) TPS-g-5% axit Benzoic trong 5 phút

### 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TPS-g-axit Benzoic lên tính chất composite

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng TPS-g-axit Benzoic lên tính chất cơ lý

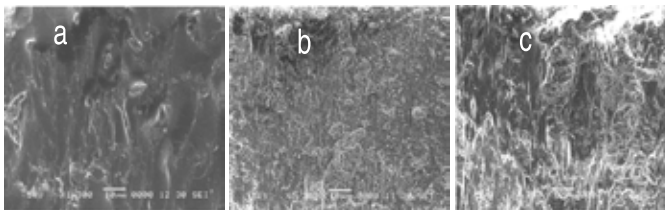
Dựa vào kết quả đo kéo của các mẫu ở hình 6 dễ dàng nhận thấy, với tỷ lệ PS/TPS-g-axit Benzoic (80/20) có modul và ứng suất cao hơn so với các mẫu khác. Điều này chứng tỏ khi đó tinh bột và nhựa nền PS đã có sự tương hợp tốt với nhau, mẫu thu được có sự phân tán tốt của TPS vào nhựa nền PS, tạo nên hỗn hợp có độ đồng nhất cao nên tính chất cơ của vật liệu tăng lên.





Hình 6: tính chất cơ lý của các mẫu PS/TPS theo hàm lượng TPS-g-axit Benzoic

Khi hàm lượng TPS ghép axit Benzoic tiếp tục tăng lên 30 (%wt) thì modul và ứng suất của mẫu giảm xuống. Nguyên nhân có thể là do lượng axit Benzoic có mặt trên cấu trúc tinh bột lúc này không đủ làm tăng khả năng tương hợp giữa tinh bột với nhựa nền, từ đó tinh bột không còn phân tán tốt vào PS nữa và tính chất cơ của mẫu thu được sẽ bị giảm đi.



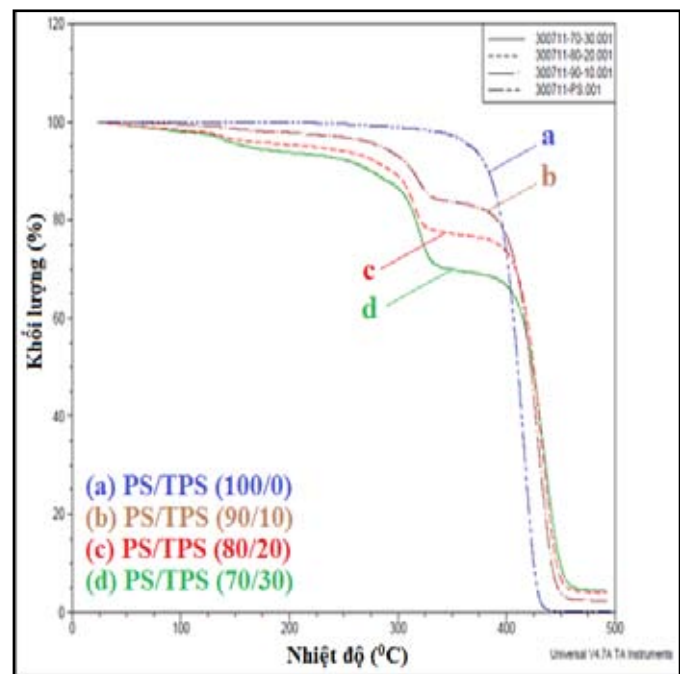
Hình 7: ảnh SEM của mẫu PS/TPS: (a) 90/10; (b) 80/20 và (c) 70/30

Kết quả ảnh SEM của 3 mẫu PS/TPS-g-axit Benzoic đều cho thấy, tinh bột có sự phân tán tốt và đều trong nhựa nền PS, hỗn hợp có sự tương tác tốt giữa tinh bột và PS. Tuy nhiên, ở mẫu c khi hàm lượng tinh bột tăng lên (tính phân cực của hỗn hợp tăng) thì bắt đầu xảy ra hiện tượng tách pha, lúc này tinh bột không còn phân tán đều vào nhựa nền, do đó khả năng tương hợp của mẫu giảm đi, mẫu thu được không có sự đồng đều cao như các mẫu a và b có hàm lượng tinh bột thấp hơn.

### 3.3.2. Tính chất nhiệt của hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic

Các mẫu composite được quét với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường N<sub>2</sub> lỏng. Khoảng nhiệt độ

quét nằm trong vùng 25-500°C. Từ kết quả khảo sát TGA của các mẫu trong hình 8 ta nhận thấy, mẫu (a) chứa PS có nhiệt độ phân hủy cao nhất và chỉ xảy ra duy nhất một giai đoạn ở nhiệt độ 309,2°C và sau quá trình phân hủy thì lượng mẫu bị mất đi hầu như hoàn toàn. Trong khi đó, các mẫu còn lại đều cho thấy sự phân hủy diễn ra theo hai giai đoạn rõ rệt và nhiệt độ phân hủy của chúng thấp hơn so với mẫu PS. Phần khối lượng giảm đi ban đầu của những mẫu này trong khoảng nhiệt độ 50-110°C là do lượng nước trong mẫu bị mất đi. Phần khối lượng bị mất đi của 3 mẫu composite ở bước thứ nhất là đặc trưng cho sự phân hủy của tinh bột (275-360°C) và bước thứ hai là đặc trưng cho sự phân hủy của PS (360-465°C). Sau quá trình phân hủy thì cả ba mẫu này đều còn lại một khối lượng dư nhất định tỷ lệ thuận với hàm lượng tinh bột có mặt trong mẫu khảo sát.



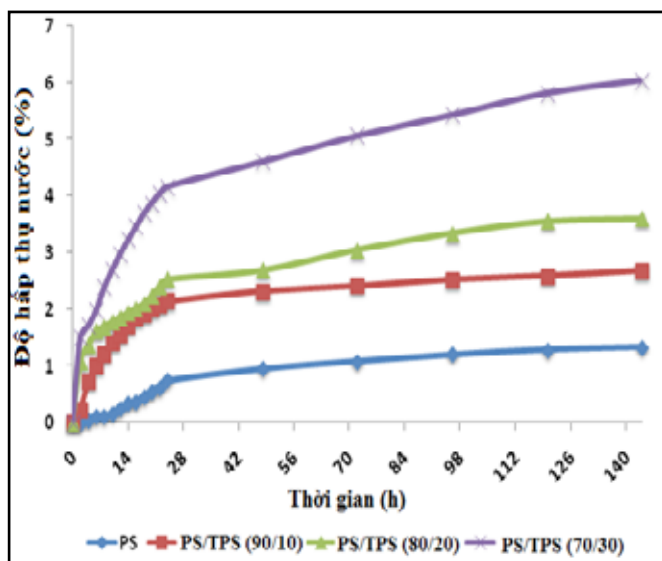
Hình 8: phổ TGA của các mẫu PS/TPS/TPS-g-5% axit Benzoic

### 3.3.3. Tính kháng nước của hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic

Phần trăm hấp thụ nước (%WT) được tính toán theo phương trình sau:

$$\%WT = \frac{(m_t - m_0) \times 100}{m_0}$$

Với m<sub>t</sub> là khối lượng sau thời gian t được ngâm; m<sub>0</sub> là khối lượng mẫu trước khi ngâm.



Hình 9: đồ thị biểu diễn độ hấp thụ nước theo thời gian của các mẫu composites

Từ hình 9 cho thấy, mẫu PS có độ hấp thụ nước thấp nhất, kể đến là mẫu PS/TPS (90/10) và tăng dần ở mẫu PS/TPS (80/20). Đặc biệt độ hấp thụ nước của mẫu PS/TPS (70/30) là cao nhất trong số các mẫu khảo sát. Điều này có thể giải thích là do bản chất của PS không phân cực, giữa PS và nước không tương tác với nhau, do đó độ hấp thụ nước của mẫu PS là không đáng kể. Trong khi đó, đối với 3 mẫu còn lại với sự hiện diện của tinh bột cho thấy độ hấp thụ nước tăng dần theo tỷ lệ tinh bột có trong mẫu. Bởi vì bản chất tinh bột là polymer phân cực, phân tử tinh bột có chứa rất nhiều nhóm OH, do đó khi ngâm mẫu vào nước các nhóm OH này sẽ hình thành liên kết hydrogen với các nhóm OH của nước, từ đó làm các mẫu có chứa tinh bột hút nước dễ dàng hơn.

## 4. Kết luận

Tinh bột là polymer có khả năng phân hủy sinh học, giá thành rẻ, là một chất độn hiệu quả và có tính ứng dụng thực tiễn cao trong chế tạo vật liệu composite thân thiện với môi trường.

Thông qua việc khảo sát cấu trúc và tính chất hỗn hợp PS/TPS-g-axit Benzoic, các kết quả thu được cho thấy khi hàm lượng axit Benzoic được sử dụng là 5% (so với TPS) và thời gian phản ứng diễn ra trong 5 phút thì sẽ mang lại hiệu quả tối ưu nhất cho quá trình ghép axit Benzoic lên cấu trúc tinh bột. Sự trộn hợp giữa TPS-g-axit Benzoic và PS ở tỷ lệ 20/80 cho thấy sự tương

hợp tốt, tính chất cơ lý được cải thiện đáng kể. Qua đó cho thấy, bước đầu đã chế tạo được vật liệu composite PS/TPS-g-axit Benzoic bằng phương pháp trộn nóng chảy ■

## Tài liệu tham khảo

- [1] A. Laukaitisa, R. Čiuruskasa, J. Kerien, F.M. Helaly, *The effect of foampolystyrene granules on cement composite properties*, Cement and Concrete Composites, Vol. 27, 2005, 41-47.
- [2] J.H. Aubert, R.L. Clough, *Low-density, microcellular polystyrene foams*, Polymer, Vol. 26, 1985, 2047-2054.
- [3] Gemma L. Thomasa, Christine B#hnera, Mark Ladlowb, David R. Springa, *Synthesis and utilization of functionalized polystyrene resins*, Tetrahedron, Vol. 61, 2005, 12153-12159.
- [4] J. Hamoira, A. Nemmarc, D. Halloya, D. Wirtha, G. Vinckea, A. Vanderplasschenb, B. Nemeryc, P. Gustina, *Effect of polystyrene particles on lung microvascular permeability in isolated perfused rabbit lungs: role of size and surface properties*, Toxicology and Applied Pharmacology, Vol.190, 2003, 278-285.
- [5] H.K. Karapanagiotia, S. Endob, Y. Ogatac, H. Takada, *Diffuse pollution by persistent organic pollutants as measured in plastic pellets sampled from various beaches in Greece*, Marine Pollution Bulletin, Vol.62, 2011, 312-317.
- [6] José G.B. Derraik, *The pollution of the marine environment by plastic debris: a review*, Marine Pollution Bulletin, Vol.44, 2002, 842-852.
- [7] Heartwin A. Pushpadassa, Robert W. Webera, Joseph J. Dumaisb, Milford A. Hannaa, *Biodegradation characteristics of starch-polystyrene loose-fill foams in a composting medium*, Bioresource Technology, Vol. 101, 2010, 7258-7264.
- [8] Daniela Schlemmer, Maria J.A. Sales, Inês S. Resck, *Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil*, Carbohydrate Polymers, Vol. 75, 2009, 58-62.