

Ảnh hưởng của đất sét biến tính bằng Polyvinyl alcohol lên tính chất của hỗn hợp polymer phân hủy sinh học Polyvinyl alcohol và tinh bột bắp Việt Nam

Đỗ Thị Vi Vi*, Trần Thảo Nguyên, Hà Thúc Chí Nhân, Hà Thúc Huy

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

Ngày nhận bài 7.9.2015, ngày chuyển phản biện 15.9.2015, ngày nhận phản biện 22.10.2015, ngày chấp nhận đăng 28.10.2015

Vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học trên nền hỗn hợp Polyvinyl alcohol (PVA) và tinh bột bắp (TB) được gia cường bằng đất sét biến tính theo phương pháp dung dịch ở 90°C trong 4h, sau đó dung dịch được sấy khô 60°C trong 24h để tạo màng. Sự phân tán và cấu trúc của vật liệu được đánh giá thông qua phổ nhiễu xạ tia X và ảnh TEM (kính hiển vi điện tử truyền qua). Độ bền cơ lý và nhiệt của vật liệu cũng được nghiên cứu, kết quả cho thấy vật liệu nanocomposite đạt cấu trúc đan xen ở hàm lượng đất sét gia cường 3% (theo khối lượng), tính chất cơ và độ bền nhiệt của vật liệu được cải thiện đáng kể so với hỗn hợp PVA/TB không được gia cường.

Từ khóa: đất sét, nanocomposite, phân hủy sinh học, polyvinyl alcol, tinh bột bắp.

Chỉ số phân loại 1.4

Effect of modified montmorillonite by polyvinyl alcohol on properties of biodegradable polyvinyl alcohol and Vietnamese corn starch blends

Summary

Biodegradable nanocomposite materials based on polyvinyl alcohol (PVA) and corn starch (CS) blends were reinforced by montmorillonite (MMT) which had been modified by PVA under the solvent method at different quantities of MMT at 90°C in 4h. Then, the films of nanocomposite materials were obtained by water evaporating in oven at 60°C in 24h. The dispersion of MMT and structure of nanocomposite were investigated by using X-ray diffraction and transmission electronic microscopy (TEM). The mechanical and thermal properties of nanocomposite were also studied in this research. The results showed the structure of obtained nanocomposite was intercalated and reinforced, and the thermal stability of nanocomposite significantly increased at 3%.wt MMT compared with PVA/CS blends.

Keywords: biodegradable, corn starch, montmorillonite, nanocomposite, polyvinyl alcohol.

Classification number 1.4

Đặt vấn đề

Hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA thu hút được sự quan tâm trong thời gian gần đây vì rất thích hợp để phối trộn tạo nên hỗn hợp có tính chất trung gian của hai polyme này với những tính chất đáp ứng được yêu cầu sử dụng trong lĩnh vực bao bì, xây dựng... Đặc biệt, hỗn hợp này có khả năng phân hủy sinh học nên không gây ô nhiễm môi trường. Ngoài ra, PVA được chọn phối trộn với tinh bột còn vì khả năng tương hợp được dự đoán của hai polyme này thông qua các nhóm OH trên mạch, cả hai polyme đều ưa nước, đều là polyme phân hủy sinh học có độ truyền qua cao. Nghiên cứu của nhiều tác giả trên thế giới đã khẳng định hiệu quả của việc phối trộn giữa tinh bột nhiệt dẻo và PVA là rất tốt. Tuy nhiên, tính chất của hỗn hợp đơn thuần chỉ gồm hai polyme này vẫn chưa thể sánh ngang với nhựa polypropylen hoặc polyethylen. Có hai phương pháp chính thường dùng để tạo hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA. Phương pháp thứ nhất là khuấy trộn hỗn hợp hai polyme trong dung môi nước, gọi tắt là phương pháp dung dịch. Phương pháp thứ hai là phối trộn hỗn hợp hai polyme trực tiếp ở trạng thái nóng chảy (dùng máy đùn, máy trộn kín, máy cán...). Trong đó, phương pháp thứ nhất có hiệu quả phối trộn tốt hơn (do cả tinh bột và PVA đều là polyme tan tốt trong nước). Tác giả J.W Lawton [1] nghiên cứu tạo màng từ hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA bằng phương pháp dung dịch ở nhiệt độ 90°C, kết quả

*Tác giả liên hệ: Email: dtvvi@hcmus.edu.vn; Tel: 0909004658

nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của các loại tinh bột khác nhau đến tính chất của sản phẩm là không đáng kể. Tuy nhiên, TB với hàm lượng amylose cao sẽ cho sản phẩm có độ bền dạng và độ bền va đập cao hơn. Tác giả Siddaramaiah và các cộng sự [2] cũng dùng phương pháp dung dịch để nghiên cứu về mối quan hệ cấu trúc và tính chất của hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA với 10% theo khối lượng tinh bột. Hỗn hợp được khuấy trộn ở nhiệt độ 90-100°C, sấy ở 60°C. Kết quả cho thấy, tính chất cơ không thay đổi đáng kể, tính chất quang (độ truyền qua) giảm, kích thước tinh thể tăng, tốc độ phân hủy tăng nhanh. Tương tự, những nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng PVA (65, 75, 85 và 95%) lên tính chất cơ và nhiệt của hỗn hợp tinh bột với chất hóa dẻo là nước, axit citric, acid adipic hay glycerol cũng đã được thực hiện, bằng phương pháp nóng chảy trên máy đun một vít [3]. Với hàm lượng PVA thấp hơn tinh bột nhiệt dẻo thì hình thái bề mặt của hỗn hợp thu được không đồng nhất. Nhưng khi hàm lượng PVA lớn hơn, hỗn hợp trở nên đồng nhất. Bên cạnh đó, khả năng phân hủy của mẫu được xác định bằng cách đo độ giảm khối lượng khi chôn trong đất 4 tuần là 85-90%. Các kết quả nêu trên hứa hẹn việc ứng dụng rộng rãi của loại polyme này. Tuy vậy, tinh bột chủ yếu là các dây protein cuộn xoắn, nên sử dụng với chất hóa dẻo thích hợp, để giảm bớt tương tác bên trong và bên ngoài của những phân tử tinh bột, làm cho chúng dẻo dai hơn. Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu cũng thực hiện biến tính tinh bột bằng glycerol, tạo liên kết khâu mạng để tăng tính chất cơ nhiệt như độ bền kéo tăng, nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) thấp, vì những giới hạn này làm giảm khả năng mở rộng ứng dụng của tinh bột trong lĩnh vực composites. Vật liệu nanocomposite có những tính chất ưu việt hơn những vật liệu khác nên chúng đang được nghiên cứu rộng rãi và bắt đầu được đưa vào ứng dụng. Việc độn khoáng sét Monmorillonite (MMT) phân tán ở kích thước nanomet vào hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA sẽ làm gia tăng nhiều tính chất của hỗn hợp này. Sản phẩm nanocomposite trên cơ sở hỗn hợp trên sẽ có khả năng thay thế nhựa PP, PE và dùng làm các loại bao bì có khả năng phân hủy sinh học [4-7]. Hiện tại có những nghiên cứu phối trộn đất sét với tinh bột hoặc đất sét với PVA, chẳng hạn như De Carvalho và các cộng sự [8] điều chế tinh bột nhiệt dẻo/cao lạnh bằng phương pháp đan xen nóng chảy trên máy đun hai vít. Sau đó Park và các cộng sự [9] thực hiện nghiên cứu tổng hợp nanocomposite trên cơ sở tinh bột nhiệt dẻo/khoáng sét MMT cũng bằng

phương pháp nóng chảy. Kết quả nhiễu xạ tia X và ảnh TEM cho thấy, cấu trúc nano của các mẫu MMT phụ thuộc vào khả năng tương thích và tương tác giữa các polyme này, lớp silicat, và tính chất của bề mặt của lớp silicat được biến tính. Năm 1963, Greenland [10] báo cáo chế tạo đầu tiên về vật liệu PVA/MMT tổng hợp bằng phương pháp dung dịch, sử dụng dung môi là nước. Sau đó Ogata và các cộng sự [11] sử dụng cùng một kỹ thuật để sản xuất PVA/MMT composite. Gần đây, Strawhecker và Manias [12] cũng đã sử dụng phương pháp dung dịch để tạo màng PVA/MMT, kết quả nhiễu xạ tia X góc hẹp cho thấy, với hàm lượng MMT 20, 40, 60, 80 và 100% khoảng cách d_{001} giảm khi tăng hàm lượng MMT trong nanocomposite. Các ảnh TEM của mẫu nanocomposite chứa đất sét 20% cho thấy có sự tồn tại đồng thời của các lớp silicat với các lớp intercalated và exfoliated.

Do đó, việc độn khoáng sét MMT phân tán ở kích thước nanomet vào hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA sẽ làm gia tăng nhiều tính chất của hỗn hợp này. Sản phẩm nanocomposite trên cơ sở hỗn hợp trên sẽ có khả năng thay thế nhựa PP, PE và dùng làm các loại bao bì có khả năng phân hủy sinh học. Mặc dù đã có những nghiên cứu đưa pha gia cường đất sét vào trong PVA hoặc tinh bột, nhưng hướng nghiên cứu kết hợp đưa đất sét vào hệ phối trộn tinh bột nhiệt dẻo/PVA vẫn chưa được công bố rộng rãi trên các tạp chí chuyên ngành trên thế giới.

Vật liệu và phương pháp

Vật liệu

TB, hàm lượng amylose 27% (Việt Nam); PVA mã số 217, độ thủy phân 87-89%, độ trùng hợp khoảng DP 1750 (Kuraray Poval - Singapore); glycerol ($C_3H_8O_3$), trọng lượng phân tử 92,09 $g\cdot mol^{-1}$, độ tinh khiết 99,5% (Sigma Aldrich); MMT N757 (Sud-Chemie, Pháp).

Phương pháp chế tạo hỗn hợp PVA/TB, biến tính và chế tạo mẫu nanocomposite

Hỗn hợp PVA/TB được tạo màng bằng phương pháp dung dịch. Trước tiên, cho dung dịch 5% (theo khối lượng) PVA vào bình cầu; hòa tan hoàn toàn dung dịch bằng máy khuấy cơ, trong bể điều nhiệt ở nhiệt độ 90°C. Đồng thời, dung dịch TB ở hàm lượng khác nhau cũng được chuẩn bị và cho từ từ vào dung dịch PVA. Hỗn hợp trên được khuấy đến khi đồng nhất. Sau khi được khuấy trong khoảng thời gian xác định 4h, hỗn hợp được đổ ra đĩa polypropylen và sấy khô ở khoảng

60°C trong 24h để tạo màng.

Quy trình biến tính MMT bằng PVA được chuẩn bị bằng cách trương MMT trong nước trong 12h, ở nhiệt độ thường. PVA được hòa tan hoàn toàn trong nước cất ở 90°C trong 30 phút. Huyền phù MMT được cho từ từ để đảm bảo sự phân tán đồng đều của MMT trong hỗn hợp. Hỗn hợp được khuấy tiếp tục trong 6h. Tỷ lệ biến tính MMT:PVA được thực hiện trong thí nghiệm này là 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 về khối lượng.

Quy trình tạo mẫu nanocomposite được chuẩn bị bằng cách cho MMT biến tính vào hỗn hợp PVA/TB ở 90°C, khuấy đều thêm 2h. Sau đó đổ khuôn và sấy khô tạo màng.

Các phương pháp phân tích

Màng PVA/TB và nanocomposite được ổn định 24h ở 25°C, độ ẩm khoảng 50%. Mẫu được cắt với kích thước 100×10×0,2 mm theo tiêu chuẩn ASTM D882 để đo độ bền kéo, tốc độ kéo 1 mm/phút, khoảng biến dạng 30 mm. Phép đo được thực hiện trên máy đo kéo Zwick/Roell 50 kN. Các giá trị trung bình của độ bền kéo, modul, độ giãn dài được lấy trung bình từ 5 mẫu trong mỗi tỷ lệ được kiểm tra.

Các mẫu PVA/TB và mẫu nanocomposite đồng thời được kiểm tra DSC (phân tích nhiệt vi sai) trên máy phân tích nhiệt Mettler Toledo. Nhiệt độ được quét từ nhiệt độ phòng lên 130°C để loại bỏ ảnh hưởng của quá trình lưu mẫu. Tiếp đó, nhiệt độ được giảm nhanh xuống -50°C với tốc độ 40°C/phút. Sau đó, nâng nhiệt trở lại từ -50°C đến 250°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Nhiệt độ thủy tinh hóa T_g và nhiệt độ chảy (T_m) được xác định ở đường gia nhiệt thứ 2.

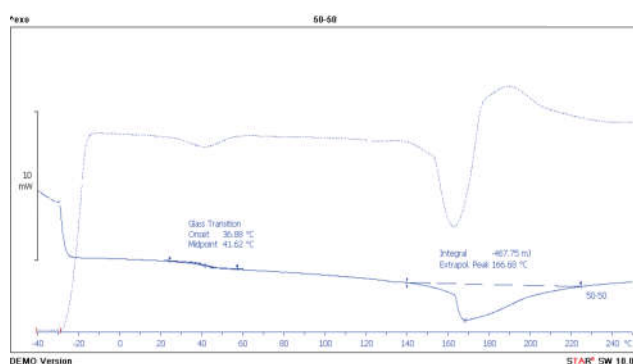
Khả năng chịu nhiệt của các mẫu được đánh giá bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA), trên máy TG209-F3 Tarsus, Netzsch. Mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 600°C với tốc độ 10°C/phút để xác định các thành phần phân hủy của mẫu. Cấu trúc của mẫu MMT biến tính và nanocomposite được phân tích bằng nhiễu xạ tia X. Mẫu được quét với góc 2 θ từ 0-40°C, tốc độ quét 1°/phút. Phép đo được thực hiện trên máy D8 Advance, Bruker, Đức.

Kết quả và bàn luận

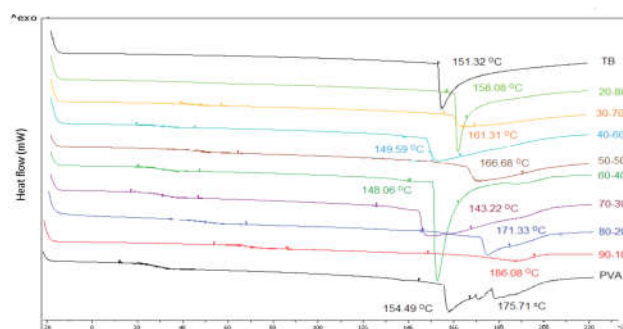
Tính chất nhiệt của hỗn hợp PVA/TB

Để xem hành vi nhiệt của hỗn hợp PVA/TB ở các tỷ lệ khác nhau, các mẫu được phân tích DSC. Quan

sát giản đồ DSC của hỗn hợp PVA/TB (50/50) (hình 1) cho thấy xuất hiện một giá trị T_g và một T_m . Phương pháp này cho phép đánh giá độ tương hợp của các polyme dựa trên tính chất nhiệt của hỗn hợp như nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g), nhiệt độ nóng chảy (T_m). Khi hai thành phần tương hợp, chúng sẽ hình thành một loại liên kết mới giữa các thành phần và khi phân tích bằng phương pháp DSC, kết quả sẽ cho một giá trị T_g và T_m trong khoảng nhiệt độ của hai thành phần. Điều này chứng tỏ, TB và PVA tương hợp khá tốt. Hơn nữa, khi thay đổi tỷ lệ thành phần về khối lượng giữa TB và PVA (hình 2), kết quả DSC tương tự nhau cho một giá trị T_g và T_m , chứng tỏ TB và PVA tương hợp ở mọi tỷ lệ phối trộn.



Hình 1: biểu đồ DSC của hỗn hợp PVA/TB (50/50)



Hình 2: biểu đồ DSC của các mẫu PVA/TB ở các tỷ lệ khối lượng khác nhau

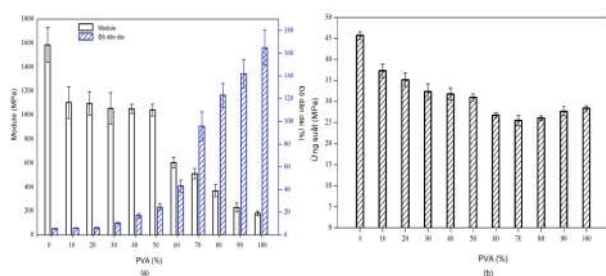
Tính chất cơ lý của hỗn hợp PVA/TB

Kết quả tính chất cơ lý của hỗn hợp PVA/TB được biểu diễn trong bảng 1 và hình 3. Tính chất cơ lý của mẫu được đánh giá thông qua các giá trị module, ứng suất và độ giãn dài thông qua phương pháp đo kéo. Tỷ lệ thành phần về khối lượng hỗn hợp PVA/TB được thay đổi từ 0 đến 100% (theo khối lượng). Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng PVA, giá trị module của hỗn hợp giảm dần, đồng thời độ giãn dài tăng dần (hình 3a). Như vậy, rõ ràng do ảnh hưởng của cấu trúc mạch phân tử mà TB cứng giòn, trong khi PVA mềm dẻo hơn. Do

đó, việc tăng tỷ lệ PVA trong hỗn hợp làm cải thiện độ đàn hồi và làm giảm độ cứng của hỗn hợp. Khi hàm lượng PVA tăng trên 50% (theo khối lượng) thì module của mẫu giảm nhanh và độ đàn hồi tăng đáng kể. Quan sát sự thay đổi của ứng suất kéo (hình 3b), giả sử quy ước trong hỗn hợp, thành phần nào nhiều hơn đóng vai trò là chất nền (khi thành phần TB chiếm trên 50% thì TB là chất nền và ngược lại), ta thấy TB và PVA có ứng suất kéo lớn hơn các mẫu hỗn hợp khi chúng là chất nền. Vậy có thể cho rằng, liên kết giữa các mạch phân tử trong TB - TB và PVA-PVA lớn hơn liên kết trong TB - PVA. Khi so sánh từ tỷ lệ PVA/TB (10/90) đến (90/10), ta thấy giá trị ứng suất giảm dần do ứng suất kéo của TB lớn hơn PVA. Các giá trị ứng suất của các mẫu này hầu như nằm giữa khoảng giá trị ứng suất của TB và PVA, chứng tỏ TB và PVA có sự tương hợp khá tốt. Cơ chế của sự tương hợp này được cho là sự tạo liên kết hydrogen liên phân tử giữa các nhóm OH trên phân tử TB và PVA.

Bảng 1: tính chất cơ lý của hỗn hợp PVA/TB ở các hàm lượng khác nhau

Thành phần (%)		Module (MPa)	Ứng suất (MPa)	Độ đàn hồi (%)
PVA	TB			
0	100	1586 ± 142	45,7 ± 0,9	5,5 ± 0,5
10	90	1104 ± 133	37,3 ± 1,6	6,1 ± 0,4
20	80	1094 ± 98	35,1 ± 1,6	6,1 ± 0,5
30	70	1054 ± 132	32,3 ± 1,9	10,4 ± 0,7
40	60	1051 ± 38	31,8 ± 1,5	16,9 ± 1,9
50	50	1041 ± 50	30,9 ± 0,8	24,4 ± 3,1
60	40	604 ± 44	26,7 ± 0,6	43,3 ± 5,3
70	30	513 ± 43	25,5 ± 1,2	95,7 ± 12,7
80	20	370 ± 51	26,0 ± 0,5	122,9 ± 10,5
90	10	228 ± 36	27,6 ± 1,0	142,1 ± 12,7
100	0	180 ± 19	28,4 ± 0,6	164,9 ± 15,2

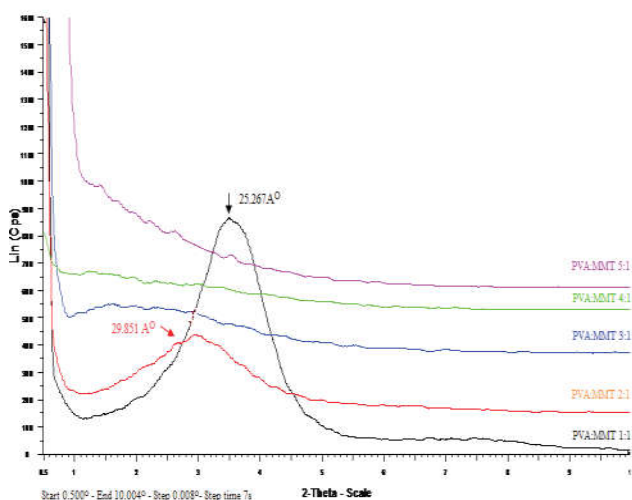


Hình 3: đồ thị (a) module và độ đàn hồi, (b) ứng suất của các mẫu PVA/TB ở các tỷ lệ khác nhau

Trong nghiên cứu này, tỷ lệ PVA/TB (50/50) được chọn để thực hiện các khảo sát nhằm tăng cường tính chất cơ và nhiệt cho hỗn hợp bằng cách gia cường bằng khoáng MMT biến tính bằng PVA. Mục đích của việc chọn hỗn hợp này là do giá trị ứng suất, module và độ đàn hồi không quá thấp so với TB. Đồng thời với tỷ lệ khối lượng như nhau thì ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát sẽ tương đối đồng đều đến từng thành phần trong hỗn hợp.

Biến tính MMT bằng PVA

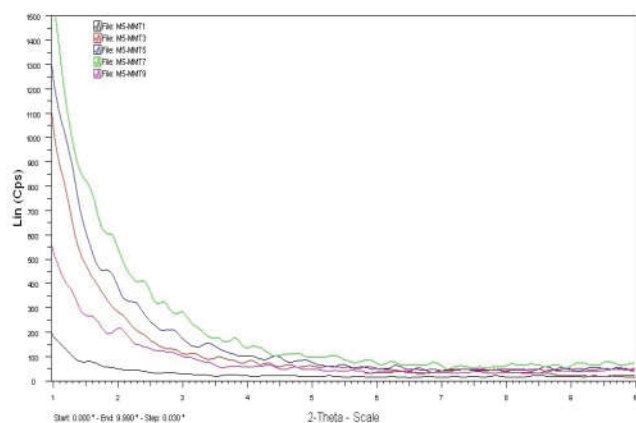
Kết quả nghiên cứu cho thấy, PVA hiệu quả trong việc biến tính khoáng sét MMT, đặc biệt làm tăng khoảng cách khoáng sét. Cụ thể, khoảng cách d_{001} của khoáng sét trước biến tính được xác định là khoảng $12,28 \text{ \AA}$. Khi càng tăng lượng PVA biến tính, giá trị d_{001} này càng dời về phía góc hẹp, nghĩa là khoảng cách càng được nới rộng ra. Khi tỷ lệ PVA:MMT 1:1, khoảng cách này được nới lên $25,27 \text{ \AA}$; ở tỷ lệ 2:1, khoảng cách này tăng lên $29,8 \text{ \AA}$; và khi tỷ lệ trên 3:1, ta thấy không còn xuất hiện mũi d_{001} đặc trưng của khoáng sét MMT nữa. Từ kết quả này (hình 4) cho thấy, khả năng khoáng sét bị tách ra, không còn cấu trúc xếp lớp nữa. Mục tiêu của việc biến tính này là mong muốn dưới sự hỗ trợ của PVA, các lớp khoáng sét được phân tán đều trong nhựa nền ở trạng thái cấu trúc đan xen hoặc tách bóc hoặc tồn tại cả đan xen và tách bóc khi gia cường vào nhựa nền PVA/TB. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn tỷ lệ biến tính PVA:MMT 2:1 (tỷ lệ mà MMT chưa bị mất cấu trúc lớp hoàn toàn) để tiến hành các khảo sát tiếp theo.



Hình 4: giản đồ XRD của các mẫu MMT được biến tính bằng PVA với các tỷ lệ khối lượng biến tính PVA:MMT 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1

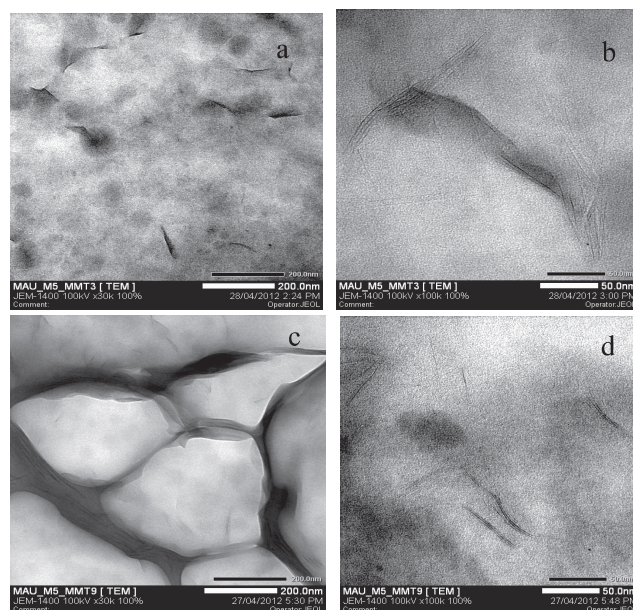
Tính chất của vật liệu nanocomposite

Các mẫu nanocomposite trên nền PVA/TB được gia cường MMT biến tính ở hàm lượng gia cường khác nhau được phân tích bởi nhiễu xạ tia X và ảnh TEM để xác định cấu trúc cũng như sự phân tán của các lớp đất sét trong nhựa nền PVA/TB. Khoảng cách d_{001} của khoáng sét MMT được đánh giá và so sánh khi tăng hàm lượng khoáng sét từ 1 đến 9% (theo khối lượng) so với hỗn hợp PVA/TB. Từ kết quả nhiễu xạ tia X (hình 5) cho thấy, trong khoảng góc quét 2 θ từ 1-10 $^\circ$, giá trị d_{001} của MMT biến mất. Điều này chứng tỏ, khi đất sét biến tính được cho vào trong hỗn hợp, các phân tử polyme trong hỗn hợp đã chui vào và nong các lớp đất sét ra, làm mất cấu trúc lớp đặc trưng của đất sét nên không ghi nhận được mũi khi phân tích tia X.



Hình 5: XRD của các mẫu PVA/TB được gia cường bằng khoáng sét biến tính (PVA:MMT 2:1), với hàm lượng thay đổi 1, 3, 5, 7, 9%

Để phân tích kỹ hơn về cấu trúc cũng như sự phân tán của khoáng sét trong nhựa nền PVA/TB, chúng tôi tiến hành phân tích ảnh TEM của các mẫu chứa 3 và 9% (theo khối lượng) MMT biến tính ở các kích thước 50 và 200 nm, kết quả được thể hiện trong ảnh TEM (hình 6). Khi hàm lượng MMT gia cường cho mẫu là 3% (theo khối lượng) (hình 6a, b), ta thấy MMT phân tán khá đều trong vật liệu nền, kích thước mỗi lớp MMT khoảng từ 1-10 nm. Vật liệu có thể đạt cấu trúc đan xen hoặc bán tách bóc. Khi hàm lượng MMT tăng đến 9% (theo khối lượng) (hình 6c, d) thì pha gia cường phân tán không còn đồng đều, có thể quan sát thấy hiện tượng co cụm của nhiều lớp đất sét với nhau, được thể hiện là những đường hoặc cụm màu đen, ở những vị trí tồn tại MMT có bề dày khoảng 1-10 nm, đồng thời cũng có vị trí mà MMT kết cụm có bề dày khoảng 10-50 nm. Với tỷ lệ 9% (theo khối lượng) của đất sét biến tính vật liệu ở trạng thái co cụm hoặc một phần đan xen.



Hình 6: ảnh TEM của mẫu PVA/TB (50/50) được gia cường bằng khoáng sét MMT:

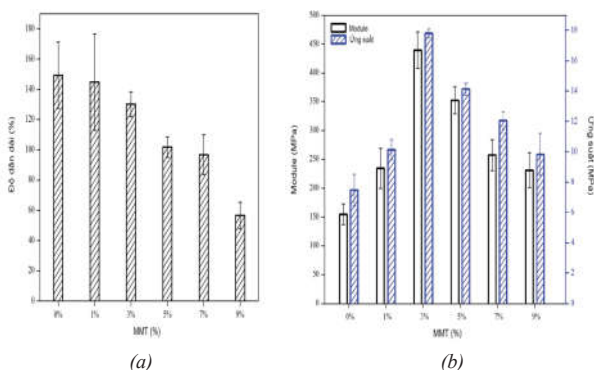
(a), (b): 3% MMT; (c), (d): 9%

Tính chất cơ lý của vật liệu composite

Việc gia cường khoáng sét phân tán đều trong nhựa nền PVA/TB ở kích thước nano như quan sát được trong ảnh TEM (hình 6) và giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 5) cho thấy, đất sét biến tính đã cải thiện đáng kể tính chất cơ của vật liệu nanocomposite với hỗn hợp ban đầu. Kết quả tính chất cơ lý của vật liệu được thể hiện trong bảng 2 và hình 7. Giá trị module và ứng suất của các mẫu có gia cường bằng MMT đều tăng so với hỗn hợp ban đầu, điều này được giải thích là các lớp đất sét được phân tán ở kích thước nanomet đã gia cường làm tăng độ cứng cũng như độ bền cho vật liệu. Chính sự tương tác giữa các vách khoáng sét với các phân tử polyme làm tăng liên kết trong vật liệu, tăng độ bền của vật liệu, đồng thời cản trở sự chuyển động của các phân tử polyme, dẫn đến độ linh động của các phân tử này giảm.

Bảng 2: kết quả đo độ bền kéo của các mẫu nanocomposite được gia cường bằng khoáng sét biến tính

Hàm lượng MMT (%)	Module (MPa)	Ứng suất (MPa)	Độ giãn dài (%)
0	154 ± 18	7,46 ± 1,04	149 ± 22
1	234 ± 35	10,13 ± 0,67	144 ± 32
3	439 ± 31	17,80 ± 0,26	130 ± 8
5	352 ± 24	14,12 ± 0,40	102 ± 7
7	257 ± 27	12,05 ± 0,59	97 ± 13
9	231 ± 30	9,82 ± 1,38	57 ± 9



Hình 7: đồ thị (a) độ giãn dài, (b) ứng suất và module của hỗn hợp PVA/TB và các mẫu nanocomposite được gia cường với hàm lượng đất sét khác nhau

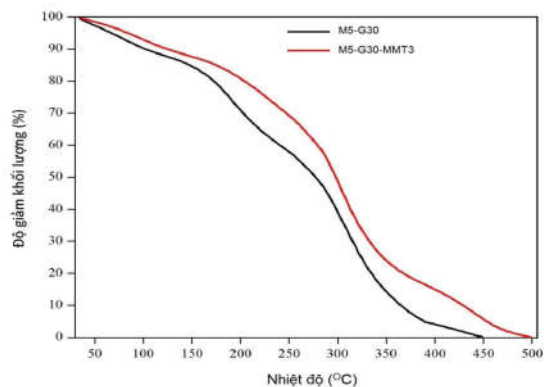
Độ bền nhiệt của vật liệu composite

Việc gia cường đất sét và hỗn hợp nhựa nền PVA/TB đã làm tăng độ bền nhiệt của mẫu nanocomposite, kết quả được thể hiện ở bảng 3 và hình 8. Đối với hỗn hợp nhựa nền PVA/TB ta thấy có 3 vùng giảm khối lượng. Vùng 1 khoảng 60-170°C là vùng giảm khối lượng tương ứng với sự mất nước bao quanh các phân tử TB và PVA. Vùng giảm khối lượng thứ hai trong khoảng 175-255°C được cho là sự phân hủy chủ yếu của amylose trong TB [13-14]. Vùng giảm cuối cùng sau 255°C là sự phân hủy của hydrocacbon trong amylosepectin và PVA.

Khi hỗn hợp được gia cường MMT 3% (theo khối lượng), ta thấy độ bền nhiệt của vật liệu tăng đáng kể (bảng 2). Điều này chứng tỏ rằng có sự gia tăng liên kết giữa các phân tử TB và PVA nhờ vào các lớp MMT đan xen bên trong. Ngoài ra, đất sét là pha vô cơ nên có độ bền nhiệt khá cao, khi phân tán đều vào trong nhựa nền dưới tác dụng của nhiệt độ cao, các pha phân tán đất sét sẽ hấp thu một phần nhiệt tác động lên nhựa nền, nên làm cho độ bền nhiệt lúc này cao hơn so với mẫu không được gia cường [15].

Bảng 3: nhiệt độ phân hủy của các mẫu PVA/TB và PVA/TB/MMT 3% (theo khối lượng)

Mẫu	T _{ON1} (°C)	T _{END1} (°C)	T _{ON2} (°C)	T _{END2} (°C)
M5-G30	175	255	275	450
M5-G30-MMT3	205	338	349	475



Hình 8: biểu đồ TGA của hỗn hợp PVA/TB và PVA/TB/MMT 3% (theo khối lượng)

Kết luận

Vật liệu nanocomposite với pha gia cường là khoáng sét MMT được biến tính bằng PVA đã được nghiên cứu thành công. Hàm lượng MMT tối ưu để gia cường hỗn hợp PVA/TB (50/50) ở 3% (theo khối lượng), vật liệu đạt được cấu trúc đan xen (intercalation) và tính chất cơ lý, tính chất nhiệt của vật liệu được cải thiện đáng kể.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh đã tài trợ cho việc thực hiện nghiên cứu này thông qua đề tài mã số C2013-18-12.

Tài liệu tham khảo

- [1] Lawton J.W (1996), "Effect of starch type on the properties of starch containing films", *Carbohydrate Polymers*, **29**, pp.203-208.
- [2] Siddaramaiah, Baldev Raj, Somashekar R (2004), "Structure-Property Relation in Polyvinyl Alcohol/Starch Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, pp.630-635.
- [3] Huang C.Y, Kuo J.C, Yang S.Y (2006), "Effect of plasticizer on the properties of biodegradable PVA/starch", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **207**, pp.2343.
- [4] Daniel Schmidt, Deepak Shah, Emmanuel P Giannelis (2002), "New advances in polymer/layered silicate nanocomposites", *Solid State & Material Science*, **6**, pp.205-212.
- [5] Micheal Alexandre, Philippe Dubois (2000), "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Material Sciences and Engineering*, **28**, pp.1-63.
- [6] Peter C LeBaron, Zhen Wang, Thomas J Pinnavaia (1999), "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Applied Clay Science*, **15**, pp.11-29.
- [7] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto (2003), "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science*, **28**, pp.1539-1641.

- [8] De Carvalho A.J.F, Curvelo A.A.S, Agnelli J.A.M.S (2001), "A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin", *Carbohydrate Polymer*, **45**, pp.189-194.
- [9] Park H.M, Li X, Jin C.Z, Park C.Y, Cho W.J, Ha C.K (2002), "Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids", *Macromol Mater Eng*, **287**, pp.553-558.
- [10] Greenland D.J (1963), "Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite", *Journal Colloid Science*, **18**, pp.647-64.
- [11] Ogata N, Kawakage S, Ogihara T (1997), "Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blend prepared using water as solvent", *Journal Applied Polymer Science*, **66**, pp.573-581.
- [12] Strawhecker K.E, Manias E (2000), "Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites", *Chem Mater*, **12**, pp.2943-2949.
- [13] Yeon Hum Yun, Asoon Do Yoon (2010), "Effect of amylose contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films", *Polym. Bull*, **64**, pp.553-568.
- [14] LeBaron P.C (1999), "Polymer-layered silicate nanocomposites: an Overview", *Applied Clay Science*, **15**, pp.11-29.
- [15] Nguyen D.M, Vu T.T, Ha Thuc H, Ha Thuc C.N (2016), "Effect of organoclay on morphology and properties of linear lowdensity polyethylene and Vietnamese cassava starch biobased blend", *Carbohydrate Polymers*, **136**, pp.163-170.