

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu phân hủy sinh học chế tạo từ nhựa polyhydroxyalkanoates gia cường cellulose vi khuẩn

Nguyễn Ngọc Diệp, Đoàn Hoàng Linh, Nguyễn Tiến Đạt, Đặng Thảo Yên Linh, Trương Thị Nguyệt Ánh*

Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ, C6, phường Thanh Xuân Bắc, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 26/7/2024; ngày chuyển phản biện 31/7/2024; ngày nhận phản biện 16/8/2024; ngày chấp nhận đăng 19/8/2024

Tóm tắt:

Nhằm mục tiêu phát triển các tính chất của nhựa phân hủy sinh học để thay thế nhựa gốc dầu mỏ, giảm thiểu ô nhiễm rác thải nhựa, nghiên cứu này khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu phân hủy sinh học dựa trên nhựa polyhydroxyalkanoates (PHAs) gia cường sợi cellulose vi khuẩn (BC). Trong khuôn khổ nghiên cứu, hàm lượng chất trợ tương hợp 3-6% và hàm lượng sợi gia cường 2-8% được đưa vào nền nhựa PHA. Hiệu quả của chất trợ tương hợp được đánh giá thông qua độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt, ảnh hưởng của hàm lượng sợi gia cường được đánh giá dựa trên tính chất nhiệt, phổ hồng ngoại, độ hấp thụ nước, góc thấm ướt và độ bền kéo. Kết quả khảo sát đã lựa chọn được tỷ lệ trợ tương hợp phù hợp là 5% và tỷ lệ gia cường tối ưu là 4% với các tính chất như: độ bền kéo đứt của vật liệu đạt 12,08 Mpa, độ giãn dài 86%, khả năng hấp thụ nước 0,7%, góc tiếp xúc 82°. Tính chất nhiệt và phổ hồng ngoại của vật liệu ít bị ảnh hưởng bởi hàm lượng gia cường thêm vào. Tối ưu hoá hàm lượng trợ tương hợp và hàm lượng gia cường trong chế tạo vật liệu phân hủy sinh học PHA/BC góp phần làm giảm giá thành và cải thiện được tính chất cơ học của PHA.

Từ khóa: bacterial cellulose, gia cường, phân hủy sinh học, polyhydroxyalkanoate.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5

Factors affecting the properties of biodegradable material based on polyhydroxyalkanoates reinforced with bacterial cellulose

Ngoc Diep Nguyen, Hoang Linh Doan, Tien Dat Nguyen, Thao Yen Linh Dang, Thi Nguyet Anh Tuong*

Center for Advanced Materials and Environmental Technology, National Center for Technological Progress,
C6, Thanh Xuan Bac Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 26 July 2024; revised 16 August 2024; accepted 19 August 2024

Abstract:

Aiming to enhance the properties of biodegradable plastic to gradually replace petroleum-based plastic products and reduce plastic waste pollution, this study examines the fabrication and characterisation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) reinforced with bacterial cellulose (BC) fibre. The study investigates the properties of PHA/BC composite by varying the content of compatibiliser PHA-g-MA from 3-6% and reinforcement BC fibres from 2-8%, thereby selecting the optimal reinforcement content. The performance of the compatibilisers will be measured with tensile strength and elongation at break, while the reinforcements will be evaluated based on thermal properties, infrared spectrum, water absorption, contact angle, and tensile strength. The results indicated a suitable matching rate of 5%, an optimal reinforcement ratio of 4%, a tensile strength of 12.08 MPa, an elongation at break of 86%, a water absorption of 0.7%, and a contact angle of 82°. Thermal behaviour and infrared spectrum were not significantly affected by the added reinforcement content. Optimising the compatibiliser and BC reinforcement content for manufacturing PHA/BC biodegradable materials will contribute to reducing the cost of the product and improving the mechanical properties of PHA.

Keywords: bacterial cellulose, biodegradable, polyhydroxyalkanoate, reinforce.

Classification numbers: 1.3, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyetanhk28@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Cùng với sự phát triển của khoa học công nghệ, polyme ngày càng được ứng dụng rộng rãi và trở thành vật liệu thay thế cho rất nhiều vật liệu truyền thống như gỗ, kim loại, silicat... So với vật liệu làm bằng kim loại, polyme có nhiều ưu điểm như nhẹ hơn, khả năng chống ăn mòn tốt hơn và rất khó hoặc không bị phân hủy dưới tác động của môi trường. Tuy nhiên, chính những ưu điểm này đã làm cho polyme, cụ thể là nhựa, trở thành loại chất thải gây ra nhiều vấn đề môi trường nan giải không thể tránh khỏi trong quá trình xử lý và chôn lấp.

Trong những năm trở lại đây, đã có một sự thay đổi mạnh mẽ trong nhận thức của con người về những tác hại của nhựa thải gây ra cho môi trường và từ đó đã có những giải pháp rõ ràng về việc khắc phục những hậu quả này. Một cách tiếp cận tiềm năng là khuyến khích sử dụng các nhựa sinh học thân thiện môi trường. Với khả năng phân hủy hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và mùn nhờ vào các vi sinh vật trong thời gian ngắn, có thể nói rằng, ứng dụng các loại vật liệu phân hủy sinh học (PHSH) đang là một trong những xu thế phát triển của ngành sản xuất vật liệu góp phần quan trọng vào việc bảo vệ môi trường, tiết kiệm và phát triển nguồn tài nguyên. Các loại vật liệu mới được khuyến khích nghiên cứu và chế tạo nhằm giảm giá thành của các loại vật liệu thô và quá trình sản xuất.

Bên cạnh các loại nhựa phổ biến trên thị trường, nhựa phân hủy sinh học như polylactic acid (PLA) hay polybutylene adipate terephthalate (PBAT), PHA cũng dần được biết đến rộng rãi hơn. Mang nhiều đặc tính giống như nhựa tổng hợp có nguồn gốc từ dầu mỏ nhưng PHA có ưu điểm là phân hủy hoàn toàn bởi các vi sinh vật để tạo thành CO_2 (hoặc CH_4) và H_2O nghĩa là không sản sinh độc tố trong quá trình phân hủy. Thời gian phân hủy của PHA đã được xác định bằng các phương pháp đánh giá ngoại quan, phương pháp phổ, suy giảm khối lượng hay tính thể tích CO_2 trong nhiều điều kiện khác nhau như trong đất, bùn, nước biển chỉ mất vài tháng, ngắn hơn rất nhiều so với nhựa tổng hợp [1]. Hơn nữa, đây là loại polyme được tổng hợp bởi vi sinh vật do đó không có nguy hại trong quá trình tổng hợp, sản xuất cũng như không có monome dư và các phụ gia ảnh hưởng đến sức khỏe và môi trường trong quá trình sử dụng. Ngoài ra, phân hủy sinh học còn đóng góp tích cực vào chu trình tuần hoàn cacbon toàn cầu bởi thời gian phân hủy ngắn và gần như không phát thải cacbon. Điều này có thể đóng góp vào việc hiện thực hóa cam kết của Chính phủ Việt Nam về việc xây dựng và triển khai các biện pháp giảm phát thải khí nhà kính để đạt mức phát thải ròng bằng “0” (Net Zero) vào năm 2050.

PHA là vật liệu xanh đặc trưng, chúng có nguồn gốc sinh học, được tổng hợp sinh học, có thể phân hủy sinh học, tạo compost và tương thích sinh học. Điều quan trọng là PHA có thể được dễ dàng gia công bằng các phương pháp thông thường như các loại nhựa có nguồn gốc dầu mỏ khác. PHA nóng chảy vô cùng linh động cho

phép chế tạo các sản phẩm có thành mỏng hoặc có cấu trúc phức tạp, có ý nghĩa quan trọng trong lĩnh vực y sinh [2]. Tuy nhiên, PHA còn tồn tại một số nhược điểm như: tính chất cơ học chưa tốt, khả năng biến tính hạn chế bởi ít nhóm chức, dễ bị nhiệt phân khi gia công, chi phí sản xuất cao, năng suất thấp. Dù vậy, nếu được phối trộn và xử lý phù hợp, sẽ có nhiều tính chất tương tự như PP, PE là các vật liệu nhựa thông dụng khác.

Một polyme xanh thường được xem xét bổ sung vào nền nhựa phân hủy sinh học là BC hay còn được biết tới với tên gọi cellulose sinh học, cellulose vi sinh, là cellulose do vi khuẩn tổng hợp. Bản chất của nó là một polysaccharit mạch thẳng được hình thành nhờ các đơn phân glucose liên kết với nhau theo liên kết β -1,4 glycosid tương tự như cellulose có nguồn gốc thực vật [3]. Trong công nghiệp, BC thường được sản xuất bởi vi khuẩn *Acetobacter xylinum*. Sợi BC có kích thước nhỏ hơn khoảng 100 lần so với cellulose từ thực vật và có cấu trúc chặt chẽ, thành phần hóa học tinh khiết không lẫn hemicellulose và lignin. Hơn nữa, các tính chất cơ học như khả năng chịu kéo, độ dẻo và khả năng giữ nước của BC tốt hơn so với sợi thực vật nói chung. Do đó, BC phù hợp hơn để sử dụng làm chất gia cường cho các vật liệu cần tính bền. Bên cạnh tính chất cơ học tốt, BC còn là một sản phẩm rất phổ biến trong tự nhiên với giá thành tương đối rẻ. Việc lựa chọn BC để bổ sung vào nền nhựa PHA được kỳ vọng vừa cải thiện tính chất vừa góp phần làm giảm giá thành của sản phẩm.

Trên thực tế, các sản phẩm từ nhựa phân hủy sinh học đang thiếu tính cạnh tranh với các sản phẩm cùng loại có nguồn gốc dầu mỏ do các hạn chế về tính chất và giá thành cao hơn gấp nhiều lần. Vì thế, việc bổ sung các chất độn và gia cường nhằm gia tăng tính chất và giảm thiểu giá thành của các sản phẩm từ nhựa phân hủy sinh học đang là vấn đề nóng. Tuy nhiên, quá trình đưa các loại gia cường tự nhiên vào nền nhựa PHA còn gặp nhiều khó khăn do bản chất các loại sợi tự nhiên ưa nước trong khi PHA lại có tính kỵ nước nên tương tác giữa hai pha kém. Điều này có thể được khắc phục bằng cách bổ sung thêm phụ gia trợ tương hợp [4]. Vì vậy, nghiên cứu này tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất trợ tương hợp PHA-g-MA và hàm lượng chất gia cường khả năng tương hợp của PHA và BC và hàm lượng BC thích hợp có thể đưa vào nền PHA để cải thiện các tính chất.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

PHA được sản xuất bởi Shenzhen Ecomann Biotechnology Co., Ltd., Trung Quốc, có tên thương mại là Ecomann® Bioresin EM30010. Cellulose vi khuẩn (BC) được nuôi cấy từ nước dừa dạng tấm tại Bến Tre, Việt Nam; dung môi dimethylformamide (DMF) và maleic aldehyde (MA) của Xilong Scientific, Trung Quốc, Dicumyl peroxide (DCP) từ MERCK, Đức.

2.2. Phương pháp công nghệ

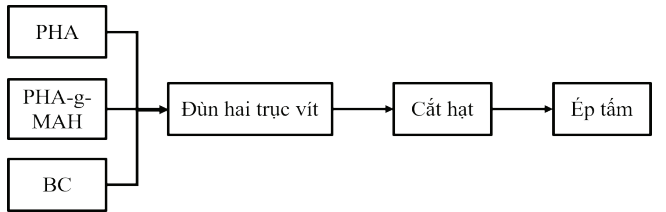
Chuẩn bị BC: Ngâm các tấm BC trong nước khoảng 1-2 giờ để BC hút nước, trương nở lên. Sau đó, dùng kéo cắt nhỏ các tấm BC, cho vào máy xay nhuyễn. Hỗn hợp BC/nước thu được đem đi lọc rửa 3-4 lần bằng nước thường, thử bằng quỳ tím cho đến khi quỳ không đổi màu xanh nữa thì lọc rửa lần cuối bằng nước cất. Sau đó, vắt cho bớt nước trong hỗn hợp. Sau khi vắt khô, đem BC đã xay đi sấy ở 50°C đến khi khối lượng không đổi. Nghiền BC một lần nữa bằng máy nghiền bi hành tinh sau đó sàng qua sàng cỡ micro để thu được BC ở dạng bột mịn.

Chế tạo trợ tương hợp PHA-g-MA: PHA được sấy khô ở 50°C trước khi tiến hành ghép. Quá trình ghép MA lên mạch PHA được thực hiện trong máy trộn kín ở 130°C với chất khơi mào là DCP. Đầu tiên, cho PHA vào máy trộn 2-3 phút đến khi nóng chảy hoàn toàn sau đó thêm từ từ MA, rồi đến DCP vào hỗn hợp nhựa. Hỗn hợp tiếp tục được gia nhiệt thêm 10 phút đến khi kết thúc quá trình. Để loại bỏ MA và DCP dư, hỗn hợp nhựa được hòa tan trong DMF nóng sau đó rửa lại bằng methanol. Lọc lấy kết tủa, sấy PHA-g-MA đã được tinh chế ở 50°C đến khối lượng không đổi [5].

Chế tạo vật liệu nhựa phân hủy sinh học PHA gia cường BC: Composite PHA gia cường BC được phối trộn trên thiết bị đun 2 trục vít Labtech LTE16-52 với tốc độ trục vít là 120 rpm, tốc độ nạp liệu 18 rpm và nhiệt độ của các khoang ở phạm vi 130-155°C cụ thể như trong bảng 1. Sau khi trộn, nhựa được cắt thành hạt rồi mang đi ép thành các tấm dày 2mm để đo tính chất. Quy trình chế tạo vật liệu được trình bày ở hình 1.

Bảng 1. Điều kiện gia công composite polyhydroxylalkanoat/cellulose vi khuẩn trong thiết bị đun hai trục vít.

Tốc độ trục vít	Áp suất đầu ra	Vùng nhiệt độ (°C)												Đầu ra
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
120 RPM	14 PSI	130	140	145	145	150	150	155	150	145	145	140	135	140



Hình 1. Sơ đồ chế tạo mẫu composite polyhydroxylalkanoat/cellulose vi khuẩn.

2.3. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm 1: Khảo sát hàm lượng trợ tương hợp. Thí nghiệm này cố định hàm lượng BC là 5% và thay đổi hàm lượng trợ tương hợp PHA-g-MA trong khoảng 1-5%. Đơn phối liệu được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Đơn phối liệu khảo sát ảnh hưởng trợ tương hợp polyhydroxylalkanoat-g-maleic alhydride.

Thành phần	Mẫu					
	PHA	MA 0%	MA 3%	MA 4%	MA 5%	MA 6%
PHA (%)	100	95	92	91	90	89
PHA-g-MA (%)	0	0	3	4	5	6
BC (%)	0	5	5	5	5	5

Thí nghiệm 2: Khảo sát hàm lượng gia cường. Trong nghiên cứu này, BC được bổ sung vào nền nhựa PHA với các tỷ lệ 2, 4, 6 và 8% cùng với chất trợ tương hợp PHA-g-MA. Đơn phối liệu được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Đơn phối liệu khảo sát ảnh hưởng gia cường cellulose vi khuẩn.

Thành phần	Mẫu				
	PHA	BC 2%	BC 4%	BC 6%	BC 8%
PHA (%)	100	93	91	89	87
PHA-g-MA (%)	0	5	5	5	5
BC (%)	0	2	4	6	8

2.4. Phương pháp phân tích

Mẫu được phân tích thông qua phổ FTIR bằng thiết bị Nicolet™ iS20 FTIR Spectrometer trong giải số sóng từ 400 cm⁻¹ đến 4000cm⁻¹ ở độ phân giải 4 cm⁻¹; độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu được xác định trên thiết bị đo cơ lý vạn năng Instron theo tiêu chuẩn ASTM D-638; độ hấp thụ nước của màng được xác định theo tiêu chuẩn ISO-2896. Các mẫu được cắt từ tấm thành các hình vuông có kích thước bằng nhau là 2x2 cm, sấy khô ở nhiệt độ 50°C đến khối lượng không đổi (W₀) chính xác đến 10⁻³ g. Mẫu được ngâm trong nước cất và cân lại khối lượng (W_i) sau các khoảng thời gian 24, 48, 72, 96 và 168 giờ. Phần trăm khối lượng nước hấp thụ trong mẫu nhựa composite được xác định theo công thức:

$$\text{Độ hấp thụ nước (\%)} = \left(\frac{W_i - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

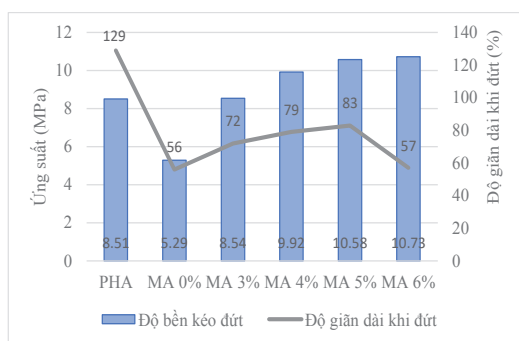
trong đó: W₀ là khối lượng màng ban đầu (g); W_i là khối lượng màng sau khi ngâm trong i giờ (g).

Góc tiếp xúc của chất lỏng là nước trên nền vật liệu PHA gia cường BC được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D7334-08. Góc tiếp xúc là góc được tạo ra giữa chất nền và đường tiếp tuyến được vẽ tại điểm giao nhau giữa giọt chất lỏng và chất nền ngay khi giọt chất lỏng rơi xuống bề mặt vật liệu. Đây là góc được tạo bởi chất lỏng ở ranh giới ba pha trong đó một chất lỏng, khí (không khí) và chất rắn (vật liệu).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng trợ tương hợp đến tính chất vật liệu

Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu khi thay đổi hàm lượng chất trợ tương hợp 3-5% được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất trợ tương hợp đến độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composite polyhydroxylalkanoat/cellulose vi khuẩn.

Từ hình 2 có thể thấy, khi không có mặt của chất trợ tương hợp, cả độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composite PHA/BC đều giảm. Độ bền kéo đứt của vật liệu khi không có trợ tương hợp chỉ đạt 5,29 MPa, thấp hơn gần một nửa so với nhựa nền. Khi hàm lượng trợ tương hợp PHA-g-MA tăng dần, độ bền kéo đứt của vật liệu tăng tỷ lệ thuận với hàm lượng PHA-g-MA thêm vào, độ bền kéo đứt của vật liệu cao nhất đạt 10,73 MPa khi hàm lượng trợ tương hợp là 6%. Điều này được lý giải do khi bổ sung BC vào PHA dù chỉ với một hàm lượng nhỏ, sự tương tác kém giữa hai pha đã khiến cho vật liệu xuất hiện điểm yếu tại bề mặt phân tách pha, vì thế khiến tính chất vật liệu bị suy giảm. Nhưng khi có mặt của chất trợ tương hợp, các nhóm hydroxyl của chất xơ tự nhiên có thể dễ dàng phản ứng với nhóm chức anhydride của chất trợ tương hợp để hình thành các tương tác tốt hơn và thành phần chính của chất trợ tương hợp vẫn là nhựa PHA cùng loại với nhựa nền [6]. Thêm vào đó, tương tác thứ cấp cũng có thể được hình thành thông qua liên kết hydro giữa nguyên tử oxy của nhóm anhydride và nguyên tử hydro của sợi tự nhiên hoặc ngược lại [7].

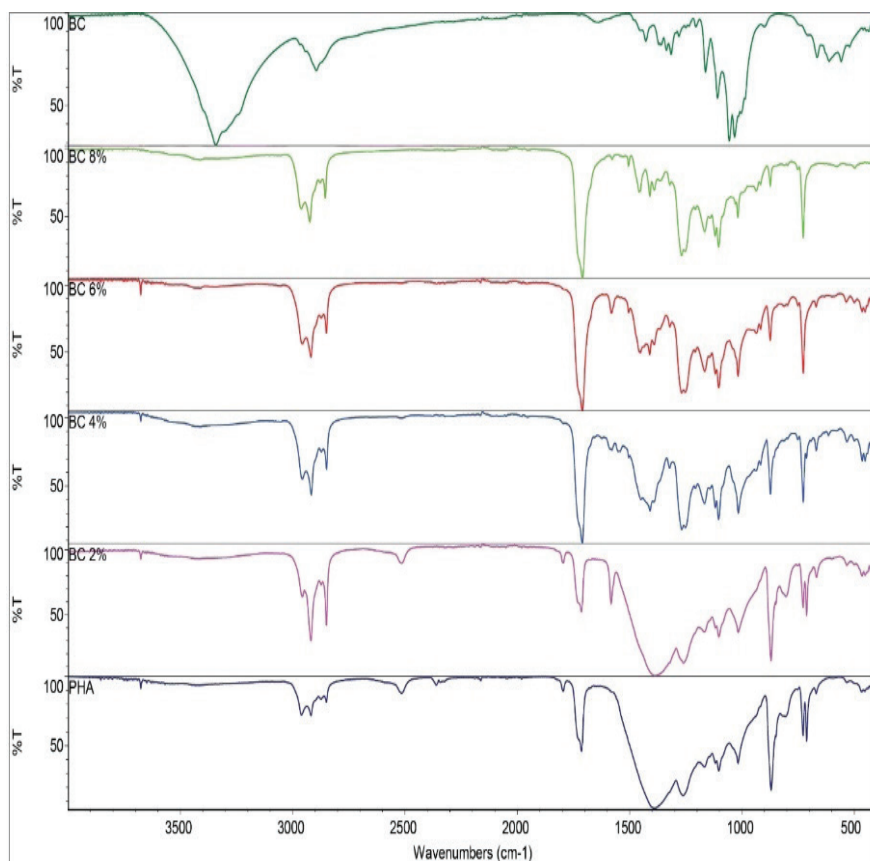
Tuy nhiên, độ giãn dài khi đứt của vật liệu lại theo một xu hướng khác. Khi hàm lượng PHA-g-MA tăng 3-5%, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tăng nhẹ từ 72 lên đến 83%, khi hàm lượng PHA-g-MA tiếp tục tăng đến 6%, độ giãn dài khi đứt lại giảm mạnh và nhìn chung, độ giãn dài khi đứt của vật liệu dù đã thêm trợ tương hợp vẫn không thể đạt được như ban đầu. Điều này có thể giải thích do khi chế tạo chất trợ tương hợp, một phần chất khơi mào peroxit đã tham gia phản ứng khâu mạch của nhựa nền tạo thành cấu trúc mạng không gian cứng chắc. Khi

hàm lượng trợ tương hợp tăng lên cũng đồng nghĩa với mật độ mạng không gian trong cấu trúc vật liệu tăng lên dẫn đến kết quả là độ bền kéo bị suy giảm.

Dựa vào kết quả độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt, có thể thấy hàm lượng tương hợp PHA-g-MA 5% là hàm lượng tối ưu nhất trong khoảng khảo sát. Tuy giá trị độ bền kéo đứt của mẫu MA 5% thấp hơn so với mẫu MA 6% nhưng mật độ mạng không gian tăng cao khi bổ sung quá nhiều trợ tương hợp sẽ khiến cho độ giãn dài giảm xuống, làm giảm tác dụng cải thiện cơ tính của vật liệu. Do đó, với mục đích đồng thời cải thiện độ bền kéo đứt và độ giãn dài của hệ vật liệu composite PHA/BC, hàm lượng tương hợp PHA-g-MA 5% sẽ được lựa chọn để tiến hành nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Khảo sát hàm lượng sợi cellulose vi khuẩn gia cường đến tính chất vật liệu

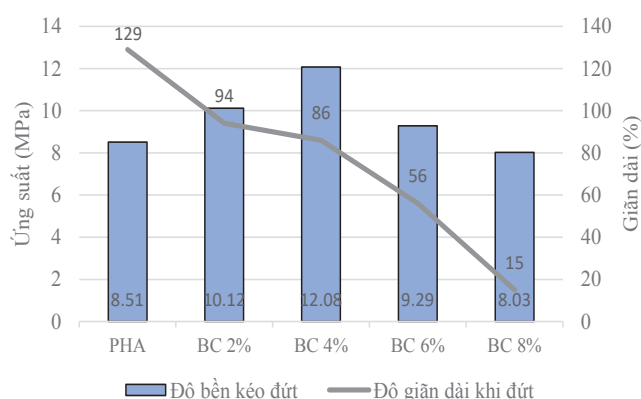
Phổ hồng ngoại FTIR: Phổ hồng ngoại của nhựa nền PHA, sợi gia cường BC và các mẫu vật liệu composite chế tạo từ nhựa PHA gia cường các hàm lượng sợi BC khác nhau được thể hiện ở hình 3. Phổ hồng ngoại của PHA được đặc trưng bởi các peak dao động giãn đối xứng và bất đối xứng của liên kết C-H trong phạm vi khoảng 2800 đến 2900 cm^{-1} , peak ở khoảng 1720 cm^{-1}



Hình 3. Phổ hồng ngoại của nhựa nền polyhydroxylalkanoat, sợi gia cường cellulose vi khuẩn và các mẫu vật liệu composite chế tạo từ nhựa polyhydroxylalkanoat gia cường các hàm lượng sợi cellulose vi khuẩn khác nhau.

đặc trưng cho liên kết C=O và peak đặc trưng cho dao động uốn của C-H ở 1420, 1375, 1335 và 1278 cm^{-1} [8, 9]. Trong khi đó, phổ hồng ngoại của BC lại có các peak đặc trưng của nhóm OH ở vị trí 3400 cm^{-1} và các đỉnh khác nằm ở 900 cm^{-1} và 1160 cm^{-1} được gán cho dao động giãn của liên kết glycosid C-O-C [9, 10]. Từ kết quả phổ hồng ngoại có thể thấy được hàm lượng BC trong vật liệu tăng lên thì đỉnh đặc trưng cho nhóm OH cũng có sự tăng nhẹ, điều này được giải thích do sự xuất hiện của BC trong vật liệu và một phần do sự hình thành các liên kết hydro giữa BC và chất trợ tương hợp. Sự thay đổi lớn nhất trong phổ hồng ngoại là ở vị trí khoảng từ 1300-1400 cm^{-1} của liên kết C-H, khi hàm lượng BC trong vật liệu tăng, cường độ của các đỉnh này suy giảm mạnh. Kết quả này cũng được củng cố bởi các kết quả đo tính chất cơ học trong các thử nghiệm tiếp theo dưới đây.

Độ giãn dài khi đứt: Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của nhựa nền PHA và các mẫu vật liệu composite PHA/BC với hàm lượng gia cường khác nhau được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu dựa trên các tỷ lệ cellulose vi khuẩn khác nhau.

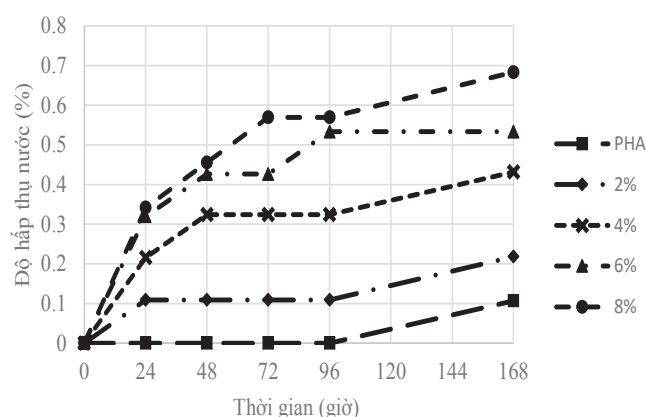
Kết quả khảo sát từ hình 4 cho thấy, khi tăng hàm lượng sợi gia cường BC 2-8%, độ bền kéo đứt của vật liệu có xu hướng tăng nhẹ rồi sau đó giảm dần. Liên kết tốt giữa hydro với nguyên tử oxy của nhóm anhydride và nguyên tử hydro sợi tự nhiên có thể là nguyên nhân khiến cho độ bền đứt của vật liệu tăng. Với hàm lượng BC 4% độ bền kéo đứt đạt cao nhất là 12,08 MPa, tăng thêm 42% so với nhựa nền và độ bền kéo đứt thấp nhất là 8,03 MPa, giảm 6% so với nhựa nền khi gia cường 8% BC. Điều này có thể được giải thích do BC có bản chất ưa nước trong khi PHA lại là polyme kỵ nước khiến cho nếu hàm lượng sợi BC gia cường quá cao sẽ dẫn đến tình trạng hai pha rất khó kết hợp với nhau dẫn đến làm giảm tính chất vật liệu.

Độ giãn dài khi đứt của vật liệu lại giảm đi khi tăng dần hàm lượng BC. Nhựa nền PHA có tính mềm dẻo, độ giãn dài khi đứt lên đến 129% nhưng khi thêm hàm lượng nhỏ BC, độ giãn dài khi đứt của vật liệu lại giảm xuống chỉ còn 94%. Hàm lượng BC càng tăng thì khả năng giãn dài khi đứt của vật liệu càng có xu hướng giảm mạnh. Khi hàm lượng BC trong vật liệu đạt đến

8%, giá trị độ giãn dài khi đứt của vật liệu là 15%, giảm hơn 100% so với nhựa nền không có gia cường. Một trong những nguyên nhân lý giải hiện tượng này là do sự tương tác pha kém hình thành nên những điểm yếu giữa bề mặt phân chia pha. Một nguyên nhân khác có thể giải thích cho hiện tượng này là sự xuất hiện của BC đã làm hạn chế tính linh động của mạch polyme [11] Khả năng giãn dài ban đầu của vật liệu nền tương đối tốt, khi suy giảm vẫn một phần vẫn có thể đáp ứng được các yêu cầu sử dụng trong một số lĩnh vực như chế tạo các sản phẩm gia dụng, y tế hay màng phủ nông nghiệp. Tuy nhiên, khi độ giãn dài giảm mạnh sẽ hạn chế các ứng dụng của vật liệu, do đó cần cân nhắc các yêu cầu của ứng dụng để có thể điều chỉnh hàm lượng gia cường phù hợp.

Thông qua quá trình khảo sát độ bền cơ học của vật liệu composite PHA/BC, lựa chọn hàm lượng gia cường BC là 4% với mục đích tối ưu hóa độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của hệ vật liệu.

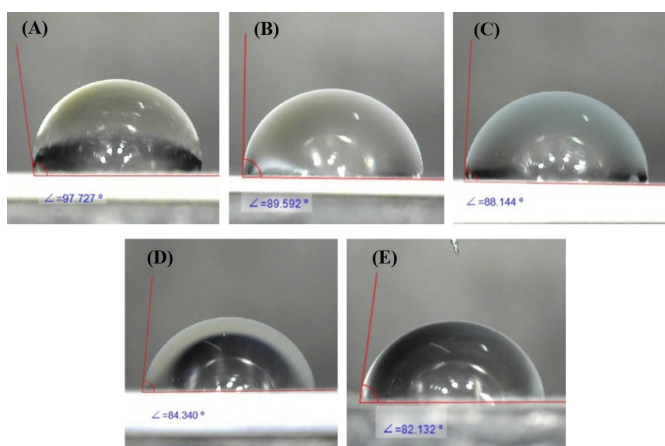
Độ hấp thụ nước: Độ hấp thụ nước của các mẫu được xác định trong khoảng thời gian 24, 48, 72, 96 và 168 h, kết quả được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Khả năng hấp thụ nước của vật liệu composite polyhydroxyalkanoat/cellulose vi khuẩn dựa trên các tỷ lệ cellulose vi khuẩn khác nhau.

Từ hình 5 có thể thấy, nhựa PHA thể hiện rõ bản chất kỵ nước khi khối lượng mẫu không thay đổi trong những ngày đầu tiên. Trong khi đó, bổ sung thêm BC ưa nước vào nền PHA làm tăng độ hấp thụ nước. Khả năng hấp thụ nước của vật liệu tăng dần lên khi hàm lượng BC tăng dần 2-8%. Sau chu kỳ thử nghiệm (7 ngày), khả năng hấp thụ nước của vật liệu 0,1% và đạt đến 0,7% khi hàm lượng BC trong vật liệu là 8%. Giai đoạn hấp thụ nước mạnh nhất là ở 48 h đầu, tuy nhiên, nếu so sánh với BC nguyên bản có thể hấp thụ nước gấp nhiều lần khối lượng khô của nó thì khả năng hấp thụ nước của BC gia cường trong nền PHA kém hơn hẳn. Nguyên nhân có thể do sự bao bọc của nền nhựa xung quanh đã là cản trở quá trình hấp thụ.

Góc tiếp xúc của màng: Kết quả đo góc tiếp xúc của vật liệu được thể hiện ở hình 6.



Hình 6. Góc tiếp xúc của nước và vật liệu composite polyhydroxylalkanoat/cellulose vi khuẩn với các hàm lượng cellulose vi khuẩn khác nhau. (A) polyhydroxylalkanoat; (B) cellulose vi khuẩn 2%; (C) cellulose vi khuẩn 4%; (D) cellulose vi khuẩn 6%; (E) cellulose vi khuẩn 8%.

Đặc tính kỵ nước của PHA được thể hiện rất rõ thông qua góc tiếp xúc của nước với bề mặt PHA. Khi chưa có sự xuất hiện của BC, tiếp tuyến của giọt nước tại điểm tiếp xúc tạo với bề mặt nhựa một góc 97° . Góc này giảm dần đi khi hàm lượng BC trong mẫu tăng lên, nhỏ nhất là 82° khi hàm lượng BC thêm vào đạt 10%. Từ kết quả này có thể giải thích là do BC có tính ưa nước nên khi bổ sung vào PHA nhìn chung đã làm giảm tính kỵ nước của vật liệu [12].

Khả năng hấp thụ nước cùng với tính ưa nước của vật liệu tăng lên rất có ý nghĩa trong quá trình phân hủy sinh học của vật liệu. Thứ nhất, khi tính ưa nước của vật liệu tăng lên, các vi sinh vật và nấm mốc sẽ dễ dàng bám dính vào bề mặt vật liệu. Thứ hai, môi trường ẩm và độ ẩm cao rất thích hợp cho chúng phát triển, mà đây là tác nhân chính gây nên sự phân rã của nhựa trong môi trường tạo compost. Do đó, khi bổ sung thêm hàm lượng nhỏ BC vào nền nhựa PHA, vật liệu sẽ có khả năng phân rã nhanh hơn trong môi trường tạo compost. Sự thay đổi này sẽ thích hợp khi vật liệu được sử dụng cho các ứng dụng ngăn ngừa.

4. Kết luận

Trong phạm vi nghiên cứu này, ảnh hưởng của hàm lượng chất trợ tương hợp PHA-g-MA và sợi gia cường BC đến tính chất vật liệu composite PHA/BC đã được khảo sát. Việc bổ sung sợi gia cường BC vào nền nhựa PHA với trợ tương hợp đã làm thay đổi tính chất cơ học, khả năng hấp thụ nước và góc tiếp xúc của nước với vật liệu. Các kết quả đã cho thấy, khi thêm từ 2-8% BC vào PHA độ bền kéo đứt tăng và giảm độ giãn dài khi đứt. Với hàm lượng BC gia cường 4%, độ bền kéo của vật liệu tăng cao nhất là 42%, độ giãn dài khi đứt giảm từ 129 xuống 86%. Các tính chất cơ học này phù hợp với các ứng dụng yêu cầu khả năng chịu kéo và độ giãn dài khi đứt tương đối với vòng đời ngắn như ngành hàng gia dụng, y tế, nông nghiệp. Sự có mặt của BC trong PHA cũng làm tăng khả năng hấp thụ nước và giảm

tính kỵ nước của vật liệu thể hiện qua sự giảm góc tiếp xúc. Các yếu tố này nhìn chung ảnh hưởng có lợi cho quá trình phân hủy sinh học của vật liệu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp cơ sở năm 2024: “Nghiên cứu xây dựng quy trình chế tạo vật liệu phân hủy sinh học từ nhựa polyhydroxyalkanoates (PHA) gia cường cellulose vi khuẩn (BC)” do Trung tâm Công nghệ Vật liệu chủ trì thực hiện. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ đã cấp kinh phí cho nhiệm vụ này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Ruggero, R. Gori, C. Lubello (2019), “Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion: A review”, *Waste Manag. Res.*, **37**(10), pp.959-975, DOI: 10.1177/0734242X19854127.
- [2] A.R. Contreras (2019), “Recent advances in the use of polyhydroxyalkanoates in biomedicine”, *Bioengineering*, **6**(3), pp.1-14, DOI: 10.3390/bioengineering6030082.
- [3] J. K. Park, J.Y. Jung, T. Khan (2019), *Bacterial Cellulose*, Woodhead Publishing, pp.724-739, DOI: 10.1533/9781845695873.724.
- [4] C. Zhao, J. Li, B. He, et al. (2017), “Fabrication of hydrophobic biocomposite by combining cellulosic fibers with polyhydroxyalkanoate”, *Cellulose*, **24**(5), pp.2265-2274, DOI: 10.1007/s10570-017-1235-8.
- [5] M.F.D. Souza, C.B.B. Luna, D.D. Siqueira, et al. (2023), “Toward the improvement of maleic anhydride functionalisation in polyhydroxybutyrate (PHB): Effect of styrene monomer and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ catalyst”, *Int. J. Mol. Sci.*, **24**(19), DOI: 10.3390/ijms241914409.
- [6] C.W. Huang, T.C. Yang, K.C. Hung, et al. (2018), “The effect of maleated polypropylene on the non-isothermal crystallisation kinetics of wood fiber-reinforced polypropylene composites”, *Polymers*, **10**(4), DOI: 10.3390/polym10040382.
- [7] M.E.G. López, J.R.R. Ortiz, R.M. González, et al. (2018), “Polylactic acid functionalisation with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: A review”, *Compos. Interfaces*, **25**(5-7), pp.515-538, DOI: 10.1080/09276440.2018.1439622.
- [8] I. Chiulan, D.M. Panaitescu, A.N. Frone, et al. (2016), “Biocompatible polyhydroxyalkanoates/bacterial cellulose composites: Preparation, characterisation, and in vitro evaluation”, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **104**(10), pp.2576-2584, DOI: 10.1002/jbm.a.35800.
- [9] H.S.Barud, J.L. Souza, D.B. Santos, et al. (2011), “Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes”, *Carbohydr. Polym.*, **83**(3), pp.1279-1284, DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.09.049.
- [10] G.M.D. Olyveira, M.L.D Santos, P.B. Daltro, et al. (2014), “Bacterial cellulose/chondroitin sulfate for dental materials scaffolds”, *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, **4**(2), pp.150-154, DOI: 10.1166/jbt.2014.1155.
- [11] D.M. Panaitescu, I. Lupescu, A.N. Frone, et al. (2017), “Medium chain-length polyhydroxyalkanoate copolymer modified by bacterial cellulose for medical devices”, *Biomacromolecules*, **18**(10), pp.3222-3232, DOI: 10.1021/acs.biomac.7b00855.
- [12] M. Rapa, E. Grosu, C. Degeratu, et al. (2010), “Biodegradable blends prepared from poly(3-hydroxybutyrate) and wood/cellulose fibers”, *Mater. Plast.*, **47**(4), pp.503-508.