

Nghiên cứu tổng hợp màng composit dựa trên Polivinyl ancol kết hợp với maltodextrin và agar

Nguyễn Thị Thương

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao Nguyễn Tất Thành, Đại Học Nguyễn Tất Thành
nthithuong@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, agar và mantodextrin được sử dụng để cải thiện tính ưa nước của màng Polivinyl ancol (PVA). Màng hỗn hợp dựa trên PVA, mantodextrin và agar được tổng hợp thông qua phương pháp đổ màng. Kết quả quang phổ hồng ngoại (FTIR) cho thấy sự hình thành liên kết hydrogen giữa PVA, mantodextrin và agar hình thành mạng lưới khâu mạng dày đặc. Sự thay đổi cấu trúc mạch PVA khi thêm mantodextrin và agar cũng được xác định khi phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết hợp mantodextrin và agar vào màng PVA cải thiện tính ưa nước được xác định thông qua độ trương và góc tiếp xúc của màng. Như vậy, mantodextrin và agar có thể cải thiện tính ưa nước của màng PVA.

Nhận 09.08.2019
Được duyệt 14.02.2020
Công bố 30.03.2020

Từ khóa
Polivinyl ancol, Agar,
Mantodextrin,
màu hữu cơ

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Polivinyl ancol (PVA) là sản phẩm của quá trình ancol hóa từ polivinyl acetate với mật độ cao của nhóm hydroxyl phân bố dọc theo mạch chính, làm cho PVA có tính ưa nước. Gần đây, PVA được sử dụng trong nhiều ứng dụng xử lý nước thải nhờ vào sự hấp phụ cao, tính tương hợp, không độc và có khả năng phân hủy sinh học[1,2]. Tuy nhiên, tính ưa nước đã làm giảm hiệu quả và độ bền của vật liệu trong quá trình xử lý nước thải[3,4]. Gần đây, nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để giảm tính ưa nước của PVA như khâu mạng PVA bằng cách sử dụng nhiệt, tác nhân hóa học (glutaraldehyd, glyoxal, axit boric, đất sét) và tác nhân vật lý (sử dụng UV và bức xạ ion)[3,5].

Trong nghiên cứu này, kết hợp agar và maltodextrin vào màng PVA nhằm giảm tính ưa nước của màng PVA. Agar là một phức hợp polysaccharit của agarose và agaropectin. Thành phần chính của mạch là β -D-galactopyranose và 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose liên kết với nhau bởi liên kết β -1,4 và α -1,3 Mạch polysaccharit được este hóa ở mức độ thấp với axit sulfuric[6]. Agar được xác định là chất liệu hiệu quả trong cải thiện tính chất vật lý của màng PVA. Tuy nhiên, màng PVA/agar có tính ưa nước cao, vì vậy làm giảm sự ổn định của màng trong dung dịch. Mantodextrin được tìm thấy có khả năng cải thiện sự ổn định của màng PVA/agar trong nước dựa trên hiệu quả khâu mạng đồng bộ của các nhóm hydroxyl của PVA, mantodextrin và agar để

tạo mạng lưới hydrogen ba chiều. Trước đây màng PVA/ mantodextrin/agar chưa được nghiên cứu.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Polivinyl ancol ($M=160,000$ g/mol) với độ hòa tan 86,5 – 89%, mantodextrin ($C_{6n}H_{(10n+2)}O_{(5n+1)}$), xanh methylen ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, MB) và đỏ congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, CR) là sản phẩm thuộc Công ty HIMEDIA, Ấn Độ. Bột agarose được sản xuất bởi Công ty Hóa chất VWR BHD Prolabo (Singapore). Etanol ($\geq 95\%$ tinh khiết) được cung cấp từ Công ty Xilong.

2.2 Phương pháp chế tạo màng

Màng PVA/mantodextrin/agar được chế tạo thông qua phương pháp đổ dung dịch tạo màng trên khuôn. Hỗn hợp dung dịch tạo màng gồm khối lượng PVA, khối lượng mantodextrin, khối lượng agar được trộn theo tỉ lệ trọng lượng khác nhau (80/10/10, 60/20/20, 40/30/30 và 20/40/40, được viết tắt tương ứng PMA (80:10:10), PMA (60:20:20), PMA (40:30:30) và PMA (20:40:40)), khuấy từ ở tốc độ 200 vòng/phút cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, cho 5% (wt/v) glycerol so với thể tích dung dịch đã được thêm vào như chất hóa dẻo và dung dịch sau đó được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, các dung dịch được li tâm ở 5000 vòng/phút trong 2 phút để loại bỏ bọt khí và tạp chất. Cuối cùng, 200ml dung dịch tạo màng được đúc trên khuôn nhựa (20cm x 20cm) và sấy

khô ở 45°C trong 48 giờ. Các màng hỗn hợp khô được bóc ra và giữ ổn định trong 24 giờ ở 25°C trước khi thử nghiệm.

2.3 Phương pháp đánh giá cấu trúc của màng

Để xác định sự tương tác giữa các nhóm chức trong màng, phổ phản xạ toàn phần tắt dần và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (ATR-FTIR) của màng tổng hợp được đo trong khoảng 4000–400cm⁻¹ bằng cách sử dụng máy quang phổ JASCO FT/IR-6000 ghép nối ATR PRO ONE (Nhật Bản). Các phổ của màng được lấy từ 5 vị trí khác nhau cho mỗi thành phần. Thành phần pha của màng PVA/mantodextrin/agar ở các tỉ lệ khác nhau được xác định bởi phổ nhiễu xạ tia X (XRD), sử dụng nguồn phát xạ Cu-K ở tốc độ quét 0.2°/s.

2.4 Phương pháp đánh giá độ trương, tính ưa nước và kỵ nước của màng

Việc xác định độ trương của màng PVA/mantodextrin/agar thực hiện theo phương pháp được báo cáo bởi tác giả Mittal cùng các cộng sự với một sự thay đổi nhỏ[7]. Đầu tiên, các mẫu thử được cắt thành các miếng nhỏ (2cm x 2cm) và sấy khô ở 70°C trong 24 giờ trước khi cân trên cân phân tích với độ chính xác 0,1mg (Mettler Toledo, Thụy Sĩ) để thu được trọng lượng ban đầu của mẫu (m_i). Các mẫu được sấy khô sau đó được ngâm trong nước Mili-Q (nước có độ tinh khiết cao) ở nhiệt độ phòng (25°C) trong 24 giờ và được lấy ra trong khoảng thời gian cứ sau 60 phút. Sau khi loại bỏ nước dư bằng cách sử dụng bông thấm, trọng lượng của màng ướt được cân và đánh dấu là m_f. Sự trương của màng được tính như sau:

$$\text{swelling degree (\%)} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

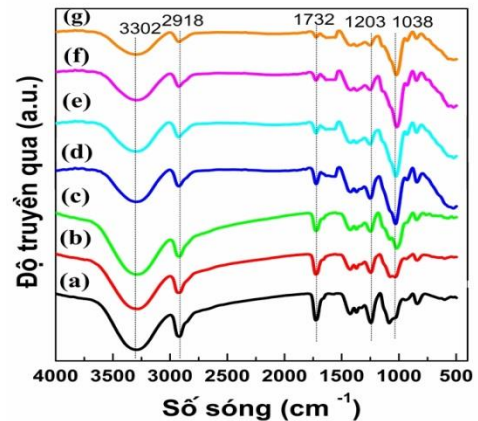
Để đánh giá bản chất kỵ nước/ưa nước của màng, góc tiếp xúc của bề mặt màng được đo bằng máy đo quang kế Theta (Thiết bị KSV, Hoa Kỳ). Trong phương pháp này, giọt nước Mili-Q được nhỏ lên bề mặt màng bằng bơm tiêm Hamilton và hình ảnh của giọt nước được ghi nhận trực tiếp bằng cách đo góc tạo thành giữa bề mặt rắn-lỏng.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Phân tích quang phổ hồng ngoại

Tương tác phân tử trong mạch PVA/mantodextrin/agar được xác định bằng phương pháp phân tích ATR-FTIR. Hình 1 cho thấy, phổ ATR-FTIR của màng PVA và màng hỗn hợp dựa trên PVA kết hợp với agar và mantodextrin. Phổ của màng PVA chứa một dải rộng khoảng 3320cm⁻¹ được cho là do dao động kéo căng của nhóm O–H, 2918cm⁻¹ liên quan đến dao động kéo căng không đối xứng của nhóm C–H, đỉnh đặc trưng ở 1732cm⁻¹ cho dao động kéo căng của nhóm C=O từ nhóm acetate dư lại trong quá trình tổng hợp PVA, peak hấp thụ ở 1443cm⁻¹ liên quan đến dao động rung uốn của O–H, 1203cm⁻¹ liên quan đến dao động rung uốn của C–H, 1038cm⁻¹ được qui cho dao động kéo căng của C–O và peak ở 826cm⁻¹ được

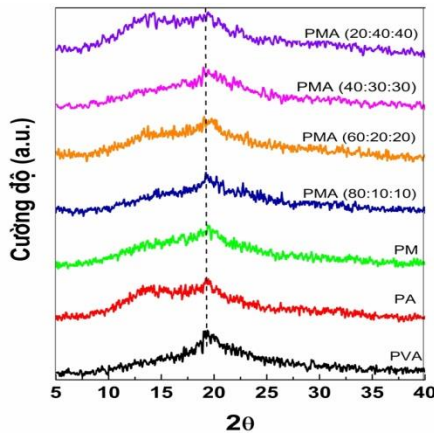
cho là dao động kéo căng của C–C. Khi kết hợp mantodextrin và agar vào mạch PVA, có thể thấy sự giảm đáng kể về cường độ peak của dao động kéo căng O–H và C=O. Ngoài ra, cường độ peak ở 1038cm⁻¹ dao động kéo căng C–O tăng đáng kể trong màng composit so với PVA. Kết quả này cho thấy sự hình thành liên kết hydro mạnh giữa agar, mantodextrin và PVA. Các kết quả tương tự đã được tìm thấy trong màng PVA/agar với glycerol được sử dụng làm chất làm dẻo[8]. Bên cạnh đó, Huafeng và các đồng nghiệp cũng báo cáo sự tồn tại của tương tác hydrogen giữa PVA và các thành phần tinh bột, xác định sự khâu mạng thành công của PVA[9]. Do đó, sự khóa một phần của các nhóm hydroxyl trong PVA bằng cầu liên kết hydro trong màng composit có thể làm giảm tính ưa nước của PVA dẫn đến giảm đáng kể trong cải thiện tính chất vật lí của màng liên quan đến ứng dụng trong môi trường nước.



Hình 1 Phổ FTIR của màng PVA (a), PVA/agar (PA) (b), PVA/mantodextrin (PM) (c), PMA (80:10:10) (d), PMA (60:20:20) (e), PMA (40:30:30) (f) và PMA (20:40:40) (g)

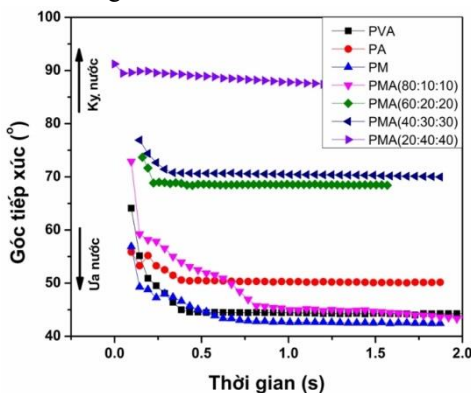
3.2 Phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Để đánh giá ảnh hưởng của agar và mantodextrin đối với cấu trúc của PVA, các phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) đã được sử dụng như quan sát trong Hình 2. Đối với màng PVA, một peak rộng ở $2\theta=20^\circ$ được gán cho tinh thể đặc trưng của PVA trong đó chỉ ra cấu trúc bán tinh thể của PVA[10,11]. Sau khi kết hợp với agar và mantodextrin, phổ XRD của màng composit xuất hiện một peak kết tinh mới ở $2\theta=13,5^\circ$, tương quan với một vai agar[8]. Đáng chú ý, có thể thấy rằng cường độ cực đại ở $2\theta=20^\circ$ giảm đáng kể khi tăng hàm lượng trong agar và mantodextrin. Sự thay đổi này ngụ ý các vùng vô định hình tăng đáng kể khi kết hợp agar và mantodextrin do sự tồn tại của khiếm khuyết và lỗ trống trên bề mặt liên diện. Do đó, việc kết hợp agar và mantodextrin vào màng PVA có thể ảnh hưởng đến sự sắp xếp các phân tử trong mạch PVA.



Hình 2 Phổ XRD của màng PVA, PVA/agar (PA), PVA/mantodextrin (PM), PMA (80:10:10), PMA (60:20:20), PMA (40:30:30) và PMA (20:40:40)

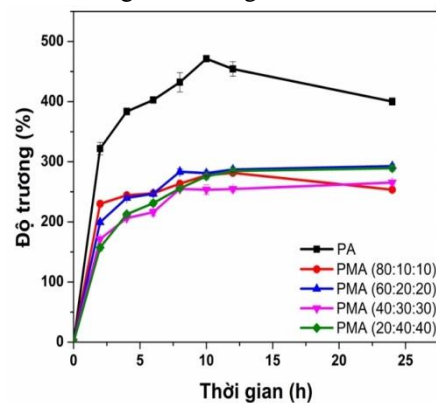
3.3 Tính ưa nước/kị nước và độ trương của màng
 Tính chất kị nước và ưa nước của màng là rất quan trọng cho ứng dụng thực tế. Sử dụng phương pháp đo góc tiếp xúc được thực hiện để mô tả tính ưa nước/tính kị nước trên bề mặt của màng. Điều đáng chú ý là các góc tiếp xúc nhỏ thuộc tính ưa nước cao trong khi các góc tiếp xúc rộng gán cho mức độ ưa nước ít hơn[12,13]. Sự thay đổi giá trị góc tiếp xúc của màng dựa trên PVA theo thời gian được quan sát trong Hình 3. Các giá trị góc tiếp xúc được tìm thấy giảm nhanh ở giai đoạn đầu và đạt đến độ ổn định ở 45° đối với màng PVA và PVA/mantodextrin, đặc trưng cho tính ưa nước. Đáng chú ý, giá trị góc tiếp xúc tăng đáng kể khi kết hợp agar và mantodextrin vào mạch PVA, cho thấy bản chất kị nước hơn của màng composit. Có thể thấy rằng PMA (20:40:40) thể hiện tính kị nước cao nhất được chứng minh bằng giá trị góc tiếp xúc ở 90°. Sự giảm tính ưa nước có thể giúp cho màng PVA ứng dụng tốt hơn trong xử lý nước thải.



Hình 3: Góc tiếp xúc của màng PVA, PVA/agar (PA), PVA/mantodextrin (PM), PMA (80:10:10), PMA (60:20:20), PMA (40:30:30) và PMA (20:40:40)

3.4 Độ trương của màng
 Độ trương của màng liên quan đến mật độ liên kết khâu mạng và có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất loại bỏ màu

hữu cơ[14]. Quan sát cho thấy rằng PVA và PVA/mantodextrin tinh khiết đã bị hòa tan hoàn toàn khi chúng được ngâm trong nước, trong khi PVA/agar và màng PVA/mantodextrin/agar trở nên trương trong nước. Tuy nhiên, sự giảm khối lượng không được tìm thấy trong màng tổng hợp PVA/mantodextrin/agar sau 24 giờ ngâm trong nước. Kết quả đánh giá độ trương của màng composit dựa trên PVA được trình bày trong Hình 4. Có thể thấy rằng, độ trương của PVA/agar tăng lên đáng kể khi tăng thời gian ngâm từ 2-10 giờ dựa trên sự hình thành các tương tác hydrogen của polymer-nước[8,15]. Cần lưu ý rằng, màng PVA/agar cho thấy sự giảm khối lượng sau 10 giờ ngâm do khả năng hòa tan một phần nước của chúng. Ngoài ra, xét về màng PVA/mantodextrin/agar, độ trương của màng tạo thành tăng đáng kể trong giai đoạn ban đầu và đạt đến sự ổn định, cho thấy sự hấp phụ nước của chúng được cân bằng. Độ trương thấp hơn được tìm thấy trong màng PVA/mantodextrin/agar, ngụ ý rằng, các màng này ít ưa nước hơn so với PVA/agar. Đáng chú ý, không có sự phân rã hay mất khối lượng nào đối với màng PVA/mantodextrin/agar khi ngâm trong nước sau 24 giờ. Điều này nhờ vào sự liên kết hợp lực của tất cả các thành phần của hệ thống (cụ thể là PVA, agar, mantodextrin và glycerol) trong việc hình thành các tương tác hydro mạnh, dẫn đến sự hấp phụ nước thấp hơn. Những phát hiện tương tự được phát hiện bởi Frone và đồng nghiệp rằng, PVA, tinh bột và glycerol có thể đóng vai trò là chất kết dính tạo thành mạng ba chiều dẫn đến khả năng kháng nước cao. Kết quả thu được cho thấy độ hòa tan trong nước thấp có thể tăng cường tính toàn vẹn của chất hấp phụ khi chúng hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm từ môi trường nước trong thực tế.



Hình 4: Độ trương của màng PVA/agar (PA), PMA (80:10:10), PMA (60:20:20), PMA (40:30:30) và PMA (20:40:40)

4 Kết luận

Các kết quả của đề tài cho thấy, quá trình cải thiện thành công tính ưa nước của PVA bằng agar và mantodextrin. Các kết quả thu được từ phân tích FTIR đã chứng minh sự hiện diện của liên kết hydrogen giữa các nhóm hydroxyl bề mặt của polymer trong màng hỗn hợp thu được. Hơn nữa,

phân tích XRD cũng cho thấy sự sắp xếp trong cấu trúc mạch PVA bị thay đổi khi kết hợp agar và mantodextrin, chứng minh có sự tương tác giữa PVA, agar và mantodextrin. Kết quả thu được từ độ trương và góc tiếp xúc xác định sự ưa nước của PVA giảm đáng kể khi kết hợp

với agar và mantodextrin, phù hợp cho ứng dụng trong môi trường nước của màng hỗn hợp.

Lời cảm ơn

Đề tài được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, mã số 2019.01.16/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. Li, W., Mu, B. & Yang, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology* 277, 157-170 (2019).
2. Shalla, A.H., Bhat, M.A. & Yaseen, Z. Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 5938-5949 (2018).
3. Vutskits L. et al. Adverse Effects of Methylene Blue on the Central Nervous System. *Anesthesiology* 108, 684-692 (2008).
4. Agarwal, S. et al. Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol. *Journal of Molecular Liquids* 218, 191-197 (2016).
5. Zhao, R. et al. Water-insoluble sericin/beta-cyclodextrin/PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* 136, 375-382 (2015).
6. Figueiredo, K.C.S., Alves, T.L.M. & Borges, C.P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 111, 3074-3080 (2009).
7. Mittal, A. et al. Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films. *Carbohydrate Polymers* 151, 926-938 (2016).
8. Madera-Santana, T.J., Freile-Pelegrin, Y. & Azamar-Barrios, J.A. Physicochemical and morphological properties of plasticized poly(vinyl alcohol)-agar biodegradable films. *International journal of biological macromolecules* 69, 176-184 (2014).
9. Tian, H., Yan, J., Rajulu, A.V., Xiang, A. & Luo, X. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. *International journal of biological macromolecules* 96, 518-523 (2017).
10. Yang, C.-C. & Wu, G.M. Study of microporous PVA/PVC composite polymer membrane and its application to MnO₂ capacitors. *Materials Chemistry and Physics* 114, 948-955 (2009).
11. Costa-Júnior, E.S., Barbosa-Stancioli, E.F., Mansur, A.A.P., Vasconcelos, W.L. & Mansur, H.S. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers* 76, 472-481 (2009).
12. Falath, W., Sabir, A. & Jacob, K.I. Novel reverse osmosis membranes composed of modified PVA/Gum Arabic conjugates: Biofouling mitigation and chlorine resistance enhancement. *Carbohydrate Polymers* 155, 28-39 (2017).
13. Maulvi, F.A., Soni, T.G. & Shah, D.O. Extended release of hyaluronic acid from hydrogel contact lenses for dry eye syndrome. *Journal of biomaterials science. Polymer edition* 26, 1035-1050 (2015).
14. Sabarish, R. & Unnikrishnan, G. PVA/PDADMAC/ZSM-5 zeolite hybrid matrix membranes for dye adsorption: Fabrication, characterization, adsorption, kinetics and antimicrobial properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 3860-3873 (2018).
15. Yang, X., Zhu, Z., Liu, Q., Chen, X. & Ma, M. Effects of PVA, agar contents, and irradiation doses on properties of PVA/ws-chitosan/glycerol hydrogels made by γ -irradiation followed by freeze-thawing. *Radiation Physics and Chemistry* 77, 954-960 (2008).

Research on synthesis of composite films based on Poliviny alcohol combined with maltodextrin and agar

Nguyen Thi Thuong
NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
nthithuong@ntt.edu.vn

Abstract In present work, we report on the incorporation of maltodextrin and agar into PVA matrix aiming to improve the hydrophilicity of Polyvinyl alcohol (PVA) film. The biocomposite films based PVA, maltodextrin, and agar were fabricated via the simple casting method. The obtained results by FTIR analyses showed the formation of hydrogen interaction between hydroxyl groups in PVA, maltodextrin, and agar resulting in dense cross-linking network. The addition of agar and maltodextrin induced the change in PVA chains evidenced by XRD spectra. The hydrophobicity of blend films was determined via swelling and contact angle. Thus, the affinity toward water of PVA significantly decreased by the addition of agar và maltodextrin.

Keywords Agar, Polyvinyl alcohol, Maltodextrin, and organic dyes