

Chế tạo và đặc điểm của màng nanocomposite polyvinyl alcohol/graphene oxide và sợi nano cellulose

Nguyễn Tường Vy^{1,2,*}, Phạm Thị Khôi Nguyên^{1,2}, Hà Quốc Lâm³



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, TP.HCM, Việt Nam

Liên hệ

Nguyễn Tường Vy, Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: ngtvy@hcm.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 24-9-2020
- Ngày chấp nhận: 29-6-2021
- Ngày đăng: 15-7-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.958



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Polyvinyl alcohol (PVA) được biết đến nhiều trong lĩnh vực chế tạo bao bì nhất là trong lĩnh vực thực phẩm, y tế với khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn và có thể tan trong nước khi ở dạng màng ngay ở nhiệt độ phòng nên hầu như không để lại bất kì vấn đề nào cho môi trường. Tuy nhiên loại polymer này còn hạn chế trong tính chất nên việc ứng dụng chưa nhiều. Trong nghiên cứu này, PVA được gia cường bởi các thành phần "xanh" có cấu trúc ở mức độ nanomet như sợi nanocellulose (CNF) và các tấm graphene oxide (GO) đã bước đầu cho thấy một số cải thiện trong tính chất. Ứng suất lúc đứt ở tất cả các mẫu nanocomposite đều tăng, nhất là với mẫu gia cường kết hợp cả GO và CNF gần như tăng gấp đôi và có modul đàn hồi cải thiện hơn 40% so với mẫu PVA tinh chất và cao hơn so với các màng chỉ được gia cường bằng CNF hay GO. Khi ngâm trong nước (pH trung tính) ở nhiệt độ phòng, các màng gia cường graphene oxide không chỉ cho thấy hiệu quả trong việc cải thiện thời gian trương của màng mà còn hỗ trợ làm giảm độ ngậm nước của màng khi có thêm CNF. Việc gia cường kết hợp còn cho thấy những lợi ích trong việc làm giảm tốc độ mất hơi nước của màng, cũng như làm giảm độ hấp thụ ẩm của các màng nanocomposite. Các màng PVA được gia cường bởi các sợi nanocellulose và các tấm graphene oxide đã giúp khắc phục một số các nhược điểm của PVA từ đó góp phần mở rộng phạm vi ứng dụng của loại polymer trong lĩnh vực màng nanocomposite thân thiện môi trường.

Từ khóa: graphene oxide, film, nanocomposite, polyvinyl alcohol, sợi nanocellulose

MỞ ĐẦU

Nanocellulose là chất rắn trong suốt được tạo ra từ cellulose, trong đó bao gồm nhiều sợi hay bó sợi có kích thước nano, diện tích bề mặt riêng lớn. Kích thước ngang điển hình là 5–30 nm và chiều dài hàng chục nanomet đến vài micromet¹. Sợi nanocellulose (CNF) có các tính chất đặc trưng như thân thiện môi trường, trong suốt, độ tái sinh cao, nguồn nguyên liệu dễ tìm, có độ kết tinh cao. Nanocellulose có thể tách chiết trực tiếp từ các đại phân tử cellulose từ thực vật bằng các phương pháp phổ biến là cơ học và hóa học. Trong nghiên cứu, sợi nanocellulose được tách chiết trực tiếp từ bẹ lá cây dừa nước, một thành phần thường bị loại bỏ trong việc khai thác các nguồn lợi từ loại thực vật này, bằng phương pháp cán ép kết hợp với xử lý hóa chất đơn giản.

Graphene oxide (GO) là graphite oxide đơn lớp, là loại vật liệu có cấu tạo được mô tả là bao gồm các "đảo" vòng thơm được ngăn cách bởi các vùng có chứa các nguyên tử carbon liên kết với nhau và hình thành nên các nhóm chức có chứa oxygen, trong đó có bốn nhóm chức chủ yếu: hydroxyl, epoxy đính ở trên bề mặt, carbonyl và carboxyl đính ở mép của các đơn lớp². Tính chất GO phụ thuộc vào phương pháp

tổng hợp và mức độ oxy hóa, sau khi được oxy hóa bề mặt GO xuất hiện thêm các nhóm chức phân cực làm tăng khả năng phân tán của GO trong nước và các dung môi phân cực, mặt khác GO có tính chất cơ lý cao, khả năng gây độc cho người thấp theo đường thực quản, có diện tích bề mặt lớn nên có khả năng cản nước và cản khí tốt khi gia cường³ và thân thiện với môi trường⁴. Trong một vài nghiên cứu GO còn cho thấy có khả năng kháng khuẩn nhẹ với các chủng khuẩn và nấm ứng dụng trong các màng sinh học⁵⁻⁷. Việc đưa GO và CNF vào màng PVA hứa hẹn sẽ làm cải thiện các tính chất còn hạn chế của màng PVA khi sử dụng trong lĩnh vực bao bì thực phẩm.

Polyvinyl alcohol (PVA) là một trong số ít polymer có tính phân hủy sinh học, tương thích sinh học và không gây độc cho tế bào mà lại có giá thành không cao. Trong những năm gần đây việc sử dụng polyvinyl alcohol ngày càng phổ biến trong nhiều lĩnh vực trong đời sống, từ bao bì tan trong nước dùng cho ngành thực phẩm và trong ngành y tế, cho đến màng tái tạo và thay thế mô, tác nhân vận chuyển thuốc và màng che phủ vết thương. Việc cải thiện tính chất của loại polymer này trong chế tạo vật liệu composite và nanocomposite thân thiện môi trường cũng đã và đang rất được quan tâm. Các vật liệu mới như

Trích dẫn bài báo này: Vy N T, Nguyên P T K, Lâm H Q. **Chế tạo và đặc điểm của màng nanocomposite polyvinyl alcohol/graphene oxide và sợi nano cellulose.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1350-1364.

graphene oxide, sợi nano cellulose, chitosan là các nguyên liệu thân thiện môi trường, có nhiều tính chất tốt, được lựa chọn nhiều trong việc gia cường cho loại polymer này vì sự tương hợp trong cấu trúc và không làm thay đổi đặc tính thân thiện của PVA ứng dụng trong lĩnh vực y tế và thực phẩm^{8,9}. Năm 2013, nhóm tác giả Dagang Liu¹⁰ đã chế tạo màng PVA gia cường bằng các nano sợi cellulose thương mại cho thấy những cải thiện trong tính chất cơ lý, độ kéo căng, ổn định nhiệt và khả năng hấp thụ tia cực tím. Năm 2015, nghiên cứu của tác giả Marina I. Voronova và các cộng sự¹¹ đã cho thấy việc gia cường thêm PVA bằng các sợi nanocellulose với hàm lượng sợi nanocellulose tối ưu là 8% cho cải thiện đáng kể trong độ ổn định nhiệt của mẫu. Tương tự như vậy gần đây nhất trong một nghiên cứu khác của nhóm chúng tôi cũng cho thấy sự cải thiện trong độ trương và hạn chế độ tan trong nước của màng PVA bằng GO, từ đó góp phần làm tăng thêm khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong việc bảo quản thực phẩm ướt¹². Như vậy việc gia cường từng thành phần GO và nanocellulose cho thấy những vai trò riêng biệt trong việc gia cường và cải thiện tính chất cho màng PVA. Trong nghiên cứu này chúng tôi gia cường PVA đồng thời bằng cả sợi nanocellulose (CNF) và GO và khảo sát các tính chất của màng nanocomposite thu được.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Phosphoric acid đậm đặc (60%), potassium permanganate, hydroperoxyde (33%), sodium hydroxide, sodium hypochloride (9%), acetic acid (99%) được mua từ công ty Guangdong Guanghua Sci-Tech, China.Ltd. Graphite bột (99 %) cung cấp bởi Sigma-Aldrich, Đức (CAS-No. 7782-42-5). Cuống lá cây dừa nước được thu hoạch ở quận Bình Thạnh, Tp.HCM. Polyvinyl alcohol (khối lượng phân tử khoảng 160.000 g/mol, độ thủy phân 75–82 %) được cung cấp bởi Himedia, Ấn Độ. Nước sử dụng trong thực nghiệm là nước cất một lần.

Phương pháp

Tất cả các mẫu sợi nanocellulose, graphene oxide và mẫu màng nanocomposite sau khi sấy đến trọng lượng không đổi thì được bảo quản trong bình hút ẩm với độ ẩm thấp hơn 10%.

Các mẫu được phân tích quang phổ hồng ngoại FT-IR từ 4000 đến 400 cm^{-1} với trung bình 16 lần quét trong 1 phút với độ phân giải 4 cm^{-1} , trên máy MIR/NIR Frontier hãng PerkinElmer (Mỹ). Mẫu dạng màng, đo trên đế silic.

Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện ở nhiệt độ phòng và độ ẩm tương đối 30–35% với

góc chụp 2θ từ 5 $^{\circ}$ đến 40 $^{\circ}$ bằng máy Bruker D8-AVANCE (Đức). Từ kết quả của XRD, tính toán dựa theo phần mềm Origin và sau khi giản đồ XRD đã được trừ được nền và lấy theo chuẩn Savitzky Golay, độ kết tinh tương đối của cellulose, sử dụng phương pháp ước lượng theo Segal (Segal, Creely, Martin & Conrad, 1959)¹³ là phương pháp được sử dụng phổ biến với công thức tính (1):

$$\text{Độ kết tinh } (C_r) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Trong đó, I_{200} : cường độ mặt mạng tinh thể (200) tại $2\theta = 22,4^{\circ}$; I_{am} : cường độ nhiễu xạ vùng vô định hình tại $2\theta = 18,5^{\circ}$.

Mẫu sợi dừa nước thô và sợi nanocellulose tạo thành được chụp ảnh kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) ở dạng rắn và dạng huyền phù trong nước bằng kính hiển vi JSM-6480LV, Jeol. Với mẫu sợi nanocellulose dạng huyền phù, mẫu được phân tán lại bằng siêu âm trong 30 phút, sau đó nhỏ lên đế thủy tinh và sấy trong tủ sấy đối lưu 2 giờ để đuổi dung môi, trước khi được quan sát hình ảnh sợi dưới kính hiển vi điện tử quét.

Phép phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu trong nghiên cứu được phân tích từ nhiệt độ phòng đến 800 $^{\circ}\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường khí N_2 , trên máy LabSys Evo TG-DSC 1600, Setaram-Pháp.

Tính chất cơ học của màng nanocomposite được phân tích bằng cách đo độ bền kéo và modul Young bằng máy kiểm tra đa năng Trapeziam-X (AG 20RRKNXD Plus), Shimadzu. Các màng được cắt thành hình chữ nhật có kích thước (80 x 20 mm) và phân tích được thực hiện ở tốc độ kéo 10 mm/phút và chiều dài là 80 mm theo tiêu chuẩn ASTM D882. Độ dày của từng mẫu cũng được xác định bằng thước cặp điện tử Mitutoyo, Nhật. Mỗi mẫu được xác định bề dày tại 5 điểm khác nhau sau đó lấy giá trị bề dày trung bình. Độ dày trung bình của các màng là $0,19 \pm 0,02$ mm.

Trong phép đo độ ngậm nước, các màng được cắt thành các mẫu có cùng kích thước (30 x 15 mm) với độ dày màng khoảng 0,19 mm, mỗi màng được chuẩn bị ba mẫu và được sấy đến trọng lượng không đổi trước khi đo độ ngậm nước. Các mẫu đo được ngâm trong cùng một lượng nước cất ở nhiệt độ phòng được đo trọng lượng tại một số thời điểm xác định (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 phút). Để kiểm tra khả năng ngậm nước trong nước ấm, một chuỗi các mẫu, chuẩn bị tương tự, được ngâm trong cùng lượng nước ở 70 $^{\circ}\text{C}$ được đo trọng lượng tại một số thời điểm xác định (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 phút). Mặc khác trong phép đo độ ngậm nước chúng tôi còn tiến hành đo độ ngậm nước trong dung dịch acetic acid 5%, pH \approx 3,5 (pH tương đương pH của nước ép các loại trái cây có vị chua) thí nghiệm được tiến hành tương tự các thí

thực hiện đo độ ngậm nước trong môi trường nước cất. Các mẫu được cân trọng lượng trước và sau mỗi mốc thời gian ngậm quy định, sau khi được lau khô bề mặt bằng vải không sợi. Giá trị độ ngậm nước được tính theo công thức (2):

$$W_a(t) = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100\%$$

Trong đó, $W_A(t)$: độ hấp thụ nước tại thời điểm xác định t (%), W_0 : trọng lượng ban đầu của mẫu (g), W_t : là trọng lượng của mẫu được đo tại thời điểm t (g). Tốc độ truyền hơi ẩm của các màng composite được thực hiện như sau: đầu tiên, cho 5 mL nước cất vào lọ thủy tinh có đường kính trong 16 mm. Miệng chai được bọc kín bằng các màng nanocomposite, đảm bảo sao cho nước trong chai chỉ có thể thoát ra qua màng. Khối lượng của lọ và nước đã được cân trước và sau khi được đặt vào tủ sấy 10 giờ ở 40 °C. Sau 10 giờ, lọ được lấy ra khỏi tủ sấy và cân lại trọng lượng. Giá trị WVTR (Water vapor transmission rate - tốc độ mất hơi nước) được đo bằng công thức (3) ¹⁴:

$$WVTR = \frac{w_i - w_t}{A \times T} \left(g \times m^{-2} \times h^{-1} \right) \quad (3)$$

Trong đó, A: diện tích miệng tròn của chai thủy tinh (m^2), T: 10 giờ, W_i : trọng lượng ban đầu của lọ thủy tinh (g), W_t : trọng lượng sau cùng của lọ thủy tinh (g).

Độ trương và độ giữ ẩm của các màng nanocomposite được tiến hành trong các bình hút ẩm có độ ẩm được giữ ổn định ở 76-78% bằng dung dịch NaCl bão hòa và có độ ẩm 2-4% bằng các hạt hút ẩm silica gel. Các màng có kích thước (30,00 x 15mm), cho vào tủ sấy đến khối lượng không đổi, đem cân khối lượng. Sau đó, cho các màng vào bình desicator thứ nhất có độ ẩm 76-78%. Sau mỗi 24 giờ, đem cân và đo kích thước màng. Thí nghiệm được tiến hành cho tới khi màng có độ hấp thụ hơi nước bão hòa. Sau khi màng đã bão hòa hơi nước, các màng được đổi qua bình hút ẩm thứ hai có độ ẩm 2-4% để bắt đầu quá trình giải hấp thụ hơi nước ra khỏi màng. Tương tự các màng cũng được cân lại sau mỗi 24 giờ. Độ trương nở được tính theo công thức (4) ¹⁵:

$$\text{Độ trương nở} = \frac{S_{tb}}{S_0} \quad (4)$$

Trong đó, S_{tb} : diện tích trung bình sau 24 giờ (mm^2), S_0 : diện tích ban đầu của màng (mm^2).

Lượng nước trong màng qua quá trình hấp thụ và giải hấp hơi nước được tính theo công thức (5) ¹⁵:

$$\text{Lượng nước trong màng} = \frac{w_t}{w_i} \times 100 \quad (5)$$

Trong đó, W_i : Trọng lượng trước khi sấy (g), W_t : Trọng lượng sau khi đã sấy (g).

Chế tạo sợi nanocellulose (CNF)

Sợi dừa thô ở dạng bột (cell) (25 g) được cho vào bình cầu, thêm 500 mL nước cất rồi gia nhiệt và khuấy cơ trong 1 giờ ở 90 oC. Sau khi kết thúc quá trình xử lý sơ bộ, sợi được lọc và rửa sạch bằng nước cất. Sau đó, sợi được sấy ở 50–60 °C cho đến khi trọng lượng không thay đổi. Bột sợi sau khi xử lý sơ bộ (20 g) được cho vào bình cầu, thêm 400 mL NaOH 5% và khuấy cơ trong 1 giờ ở 90 oC. Sau 1 giờ, bột được lọc, rửa lại bằng nước cất cho đến pH7. Sợi được sấy khô và sau đó cân lại, khối lượng sợi còn lại là 11,50 g. Sợi sau khi xử lý kiềm (5,00 g) lại được cho vào bình cầu để qua giai đoạn tẩy trắng. Thêm vào hệ khuấy cơ hỗn hợp dung dịch gồm: NaClO (10 mL), CH₃COOH (250 mL) và nước cất (10 mL), kế tiếp gia nhiệt hệ lên 75 °C và khuấy cơ trong 2 giờ. Sau khi kết thúc quá trình, sợi được lọc, rửa bằng nước cất cho đến pH7 và được sấy khô ở 50–60 °C. Khi sợi đã khô, tiếp tục thực hiện tẩy trắng lần thứ nhì với quy trình tương tự. Cuối cùng thu được 2,80 g sợi nanocellulose (CNF). Hình ảnh sợi từ cuống lá dừa nước trước xử lý và sau tẩy trắng lần thứ nhì (Hình 1).

Chế tạo graphene oxide (GO)

Graphene oxide được chế tạo theo phương pháp Hummer cải tiến ¹⁶. Đong 240 mL H₂SO₄ và 26,67 mL H₃PO₄ (tỷ lệ thể tích của H₂SO₄: H₃PO₄ là 9:1), cho vào bình cầu, khuấy đều và gia nhiệt lên 50 °C. Khi nhiệt độ đã ổn định ở 50 °C, cho 2 g graphite và 6,67 g KMnO₄ vào hệ, để khuấy cơ và giữ ở nhiệt độ 50 °C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc, hỗn hợp được rót ra cốc thủy tinh và cho thêm 600 mL nước cất đã làm lạnh trước đó vào hỗn hợp. Tiếp theo nhỏ từ từ H₂O₂ vào hỗn hợp cho đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng sáng thì dừng lại. Để lắng hỗn hợp và thay nước, lặp lại ba lần. Cuối cùng đem li tâm hỗn hợp đến pH 7, thu được huyền phù GO phân tán trong nước.

Chế tạo màng PVA

Cân 12 g PVA (dạng rắn) cho vào bình cầu, thêm vào 120 mL nước cất. Hỗn hợp được khuấy ở 90 °C trong 2 giờ. Khi quá trình kết thúc, để nguội dung dịch keo một thời gian, sau đó rót dung dịch keo ra khuôn có kích thước 15 x 25 cm và sấy ở 65 °C trong 10 giờ. Khi màng đã khô hoàn toàn, gỡ màng ra khỏi khuôn, thu được màng PVA.

Chế tạo màng PVA/GO

Huyền phù GO được chuẩn bị bằng cách phân tán 0,072 g GO trong 40 mL nước cất. Hỗn hợp được khuấy từ trong 1 giờ, sau đó được siêu âm 30 phút. Trong cùng thời điểm, khuấy cơ hỗn hợp 12,00 g PVA



Hình 1: Bột sợi dừa nước trước (bên trái) và sau khi được tẩy trắng hai lần (bên phải)

với 80 mL nước cất ở 90°C trong 2 giờ (như quy trình tạo màng PVA tinh chất). Tiếp đó, cho hệ huyền phù GO vào dung dịch keo PVA tạo thành, khuấy cơ ở 90°C trong 1 giờ. Đổ ra khuôn, sấy khô ở 65°C trong 10 giờ, thu được màng PVA/GO.

Chế tạo màng PVA/CNF

Khuấy cơ 12 g PVA và 80 mL nước cất ở 90°C trong 2 giờ như quy trình tạo màng PVA tinh sạch. Trong quá trình khuấy cơ, cân 0,96 g CNF cho phân tán trong 40 mL nước cất. Hỗn hợp CNF được khuấy từ trong 1 giờ, sau đó phân tán bằng bể siêu âm trong 30 phút để tạo thành dung dịch huyền phù CNF. Tiếp theo, cho từ từ hệ huyền phù CNF vào dung dịch keo PVA, khuấy ở 90°C trong 1 giờ. Rót hỗn hợp vào khuôn và sấy ở 65°C trong 10 giờ, thu được màng PVA/CNF.

Chế tạo màng PVA/GO/CNF

Khuấy 30 g huyền phù GO (0,24 %wt) trong bình cầu có chứa sẵn 12 g PVA hòa tan trong 60 mL nước ở 90°C trong 1 giờ. Sau 1 giờ, 30 g huyền phù CNF (3,20 %wt) được cho vào bình cầu, tiếp tục khuấy thêm 1 giờ ở 90°C . Sau 2 giờ, hỗn hợp PVA/GO/CNF được rót vào khuôn và sấy ở 65°C trong 10 giờ bằng tủ sấy, thu được màng PVA/GO/CNF.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

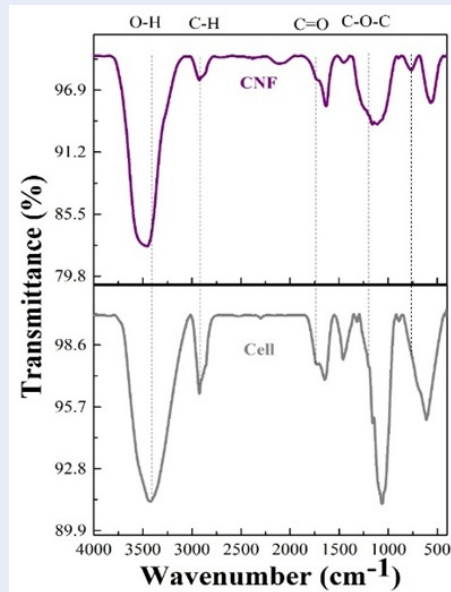
Ảnh hưởng của quá trình xử lý lên cấu trúc sợi được chế tạo từ cuống lá cây dừa nước

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

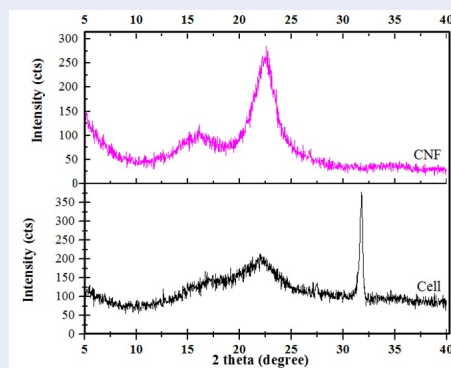
Phổ FT-IR (Hình 2) cho thấy các mũi đặc trưng cho thành phần của sợi thực vật: mũi ở 3433 cm^{-1} (dao động kéo dãn của nối O-H), mũi ở 2933 cm^{-1} (dao động kéo dãn của nối C-H); mũi ở 1065 cm^{-1} (dao động kéo dãn của nối C-O) trong cấu trúc của cellulose, hemicellulose và lignin. Phổ FT-IR của mẫu CNF cho các mũi ở 1738 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nối C=O của các nhóm acetyl, nhóm uronic ester của hemicellulose hoặc liên kết ester trong nhóm carboxyl của ferrulic acid và *p ara*-coumeric acid của lignin¹⁷, có cường độ tín hiệu yếu so với mũi này ở mẫu cell (khi so với tín hiệu ở vùng khoảng 1600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm C=C của vòng thơm) sau khi được xử lý loại bỏ bằng các hóa chất trong quá trình xử lý.

Các mũi đặc trưng lignin như mũi ở 1457 cm^{-1} (dao động của nối O-CH₃ có trong coniferyl (G) và sinapyl (S)); mũi 1252 cm^{-1} dao động kéo dài của nối C-O của aryl-alkyl ether. Trong phổ của CNF, các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc lignin đều giảm cường độ hay không xuất hiện.

Quá trình xử lý với NaOH, CH₃COOH đã loại bỏ các vùng cellulose vô định hình. Do đó nhiều liên kết C-O, C-O-C trên cấu trúc tinh thể của cellulose đã có thể tương tác với nhau. Chính sự tương tác này làm xuất hiện những mũi hấp thụ tại vùng khoảng 750 cm^{-1} .



Hình 2: Phổ FT-IR của mẫu sợi chưa xử lý (Cell) và mẫu sợi tẩy trắng (CNF)



Hình 3: Giản đồ XRD của mẫu sợi chưa xử lý (Cell) và CNF

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD (Hình 3) của CNF có hai mũi ở $2\theta \approx 15,6^\circ$ và $2\theta \approx 22,4^\circ$ đặc trưng lần lượt cho mặt mạng tinh thể (110) và (200) của cellulose¹⁵. Mũi ở $2\theta \approx 22,4^\circ$ của CNF có cường độ mạnh hơn so với sợi chưa qua xử lý, cho thấy trật tự kết tinh tăng khi được xử lý hóa học. Lý giải cho hiện tượng này là vì loại bỏ hiệu quả lignin và hemicellulose làm giảm bớt vùng vô định hình. Mũi nhiễu xạ $2\theta \approx 31,8^\circ$ xuất hiện trong mẫu cell có thể là mũi đặc trưng của kim loại do thành phần vô cơ chiếm khoảng 12 % khối lượng có trong thành phần của sợi dứa nước và một số các loài thực vật sống trong nước¹⁸.

Độ kết tinh tương đối của mẫu sợi thô và mẫu sợi cellulose sau xử lý lần lượt là 62,57% ($I_{200} = 22,1^\circ$; $I_{am} = 18,52^\circ$) và 89,04% ($I_{200} = 22,4^\circ$; $I_{am} = 18,57^\circ$) thông qua phần mềm Origin sau khi giản đồ XRD đã được trừ đường nền và lấy theo chuẩn Savitzky Golay. Kết quả này có thể được giải thích bằng việc tồn tại lignin và hemicellulose bao xung quanh cellulose trong cấu trúc đã làm ảnh hưởng đến trật tự sắp xếp của các tinh thể cellulose. Do đó việc loại bỏ hemicellulose và lignin giúp cho cellulose loại bỏ được hầu như gần hết vùng vô định hình và còn lại vùng tinh thể nên CNF có độ kết tinh cao hơn.

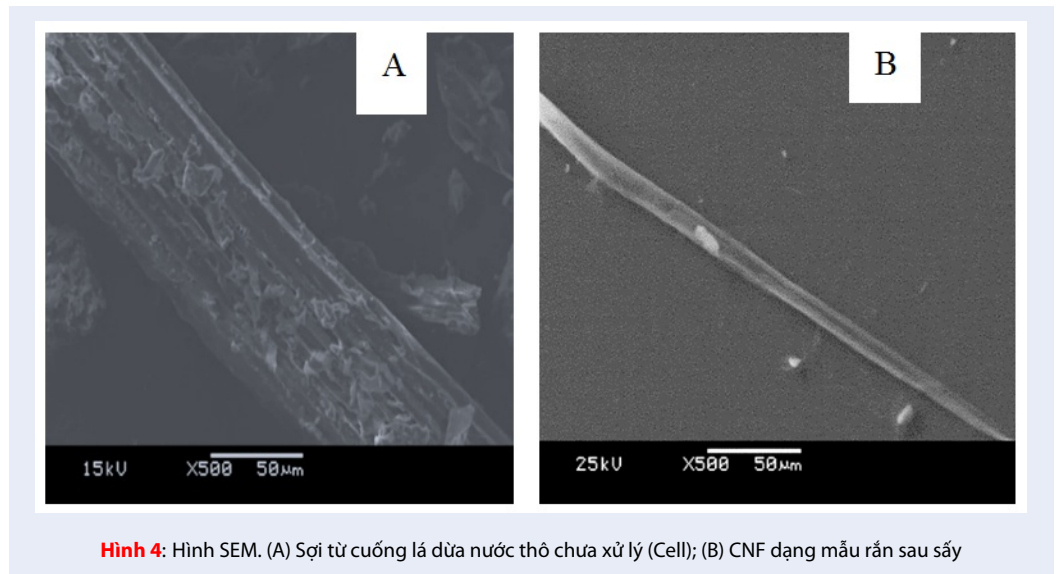
Kết quả phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh SEM của mẫu sợi chưa qua xử lý (Hình 4A) cho thấy bề mặt sợi gồ ghề và thô nhám do bị bao phủ nhiều tạp chất như hemicellulose, lignin có trong thành phần cây dứa nước và có kích thước đường kính là $69,74 \mu\text{m}$. Đối với mẫu đã qua xử lý (Hình 4B), bề mặt sợi được loại bỏ hầu hết các tạp chất và các thành phần như hemicellulose, lignin có trong sợi nên nhẵn hơn và xu hướng trở nên trong hơn. Mẫu đã qua xử lý ở dạng rắn sau sấy có kích thước đường kính giảm đáng kể còn $6,23 \mu\text{m}$.

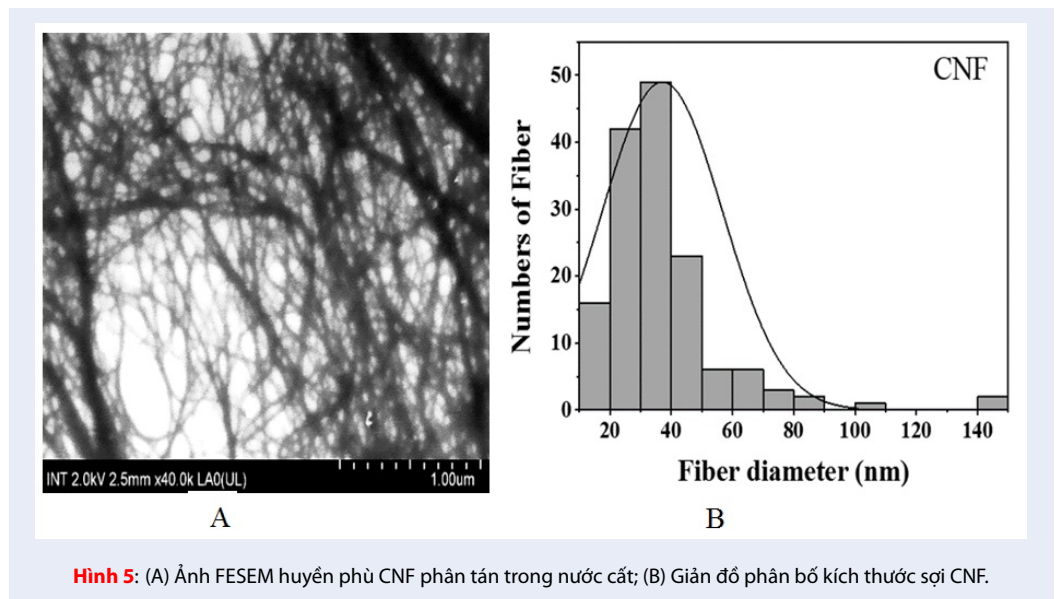
Ảnh FESEM (Hình 5A) cho thấy sợi CNF sau khi được phân tán trong nước và từ giản đồ phân bố kích thước sợi CNF (Hình 5B), có thể thấy đường kính sợi phân bố từ 10 đến 140 nm, tập trung nhiều nhất ở khoảng 30–40 nm. Kích thước đường kính trung bình sợi CNF ở trong khoảng 38 nm. Mặc dù vẫn có sự hiện diện của các sợi có đường kính trên 100 nm, tuy nhiên số lượng sợi này rất ít, chiếm 2% (3/150 so với tổng số sợi được xét). Bên cạnh có nhiều sợi nanocellulose bị kết tụ với nhau là vì khả năng tự kết tụ lại, thông qua các liên kết hydrogen và lực liên kết Van-der-waals trong cấu trúc của cellulose do quá trình phân tích FESEM. Kết quả này cho thấy sau khi được phân tán trong nước, các sợi CNF đã được tách bóc tốt hơn rất nhiều khi ở dạng mẫu rắn do các tương tác hydrogen với nước làm tách bóc các bó sợi cellulose sau khi đã được loại bỏ các tạp chất trước đó. Các sợi có kích thước ở nanomet theo đường kính (D) trong khi chiều dài sợi (L) vẫn còn khá dài với tỉ lệ L/D khoảng vài trăm lần. Như vậy chỉ bằng quy trình xử lý đơn giản với NaOH, acetic acid và sodium hypochloride, đã có thể loại bỏ các tạp chất đồng thời tách chiết được vi sợi cellulose từ cuống lá cây dứa nước về kích thước nanomet.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Giản đồ TGA (Hình 6), ở vùng nhiệt độ 25-125 °C cả hai mẫu sợi đều mất khối lượng khoảng 8%, chủ



Hình 4: Hình SEM. (A) Sợi từ cuống lá dứa nước thô chưa xử lý (Cell); (B) CNF dạng mẫu rắn sau sấy



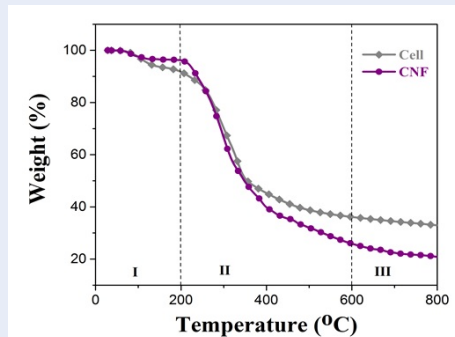
Hình 5: (A) Ảnh FESEM huyền phù CNF phân tán trong nước cất; (B) Giản đồ phân bố kích thước sợi CNF.

yếu là do sự bay hơi của nước có trong sợi và có thể kèm theo sự phân hủy của một số hợp chất có trọng lượng phân tử nhỏ trên bề mặt sợi. Đối với mẫu sợi thô (Cell) có hai giai đoạn phân hủy chính, giai đoạn 1 từ 200-300 °C diễn ra sự phân hủy của các thành phần trong sợi dứa: cellulose, hemicellulose và lignin; giai đoạn 2 từ trên 300-400 °C là vùng phân hủy của các hợp chất bền nhiệt hơn trong sợi như các vùng kết tinh của cellulose hoặc vùng được bảo vệ bởi lignin đã bị phân hủy nhiệt ở giai đoạn trước. Quá trình phân hủy sau 400 °C là sự giảm khối lượng do sự phân hủy nhiệt của các nhóm hợp chất còn lại, lượng tro còn lại khoảng 35%. Đối với mẫu sợi đã xử lý (CNF), nhiệt

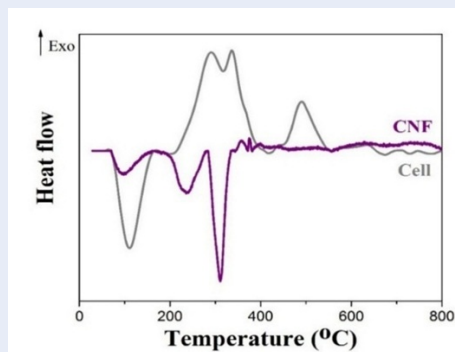
độ diễn ra quá trình phân hủy là từ 200-600 °C và lượng tro còn lại khoảng 21%. Lượng tro ở mẫu CNF thấp hơn so với mẫu Cell, chứng tỏ quá trình xử lý cơ học và hóa học đã giúp loại bỏ hầu hết lignin cũng như gây khuyết tật lên bề mặt của sợi CNF nên dễ bị phân hủy hơn. Ngoài ra kích thước tinh thể của cellulose có thể đã bị giảm đi nhiều sau quá trình xử lý cũng có thể làm ảnh hưởng đến sự phân hủy nhiệt của nanocellulose, sợi có kích thước càng nhỏ càng phân hủy nhanh. Kết quả này cũng tương đồng với kết quả của nhóm Nainggolan H^{19,20}.

Giản đồ DSC (Hình 7), tương tự như nghiên cứu của nhóm Ma N²⁰, cũng cho thấy mẫu Cell và CNF có

tính chất mũi khác nhau, mẫu Cell mũi tỏa nhiệt ở vùng nhiệt độ khoảng 350 °C và mẫu CNF thu nhiệt trong vùng nhiệt độ này. Dưới 200 °C, hai mẫu đều cho mũi thu nhiệt của nước bay hơi và các hợp chất có trọng lượng phân tử nhỏ. Từ 200-400 °C, mẫu Cell biểu diễn hai mũi tỏa nhiệt kế nhau, đặc trưng cho sự biến đổi trong cấu trúc của các vùng vô định hình. Đối với mẫu CNF quá trình thu nhiệt đặc trưng bởi hai mũi có cường độ khác nhau, từ 200-300 °C đều đặc trưng cho sự nóng chảy của các tinh thể nanocellulose với các kích thước và độ tinh khiết khác nhau. Mũi thu nhiệt càng nhọn thì tinh thể nanocellulose càng sạch, kích thước tinh thể càng đồng nhất. Sau 400 °C ở mẫu Cell còn xuất hiện một mũi đặc trưng cho quá trình tỏa nhiệt là vùng kết tinh của các tinh thể nằm sâu bên trong cấu trúc của sợi thô, được bao bọc bởi hemicellulose và lignin.



Hình 6: Giản đồ TGA của mẫu sợi chưa xử lý (Cell), CNF



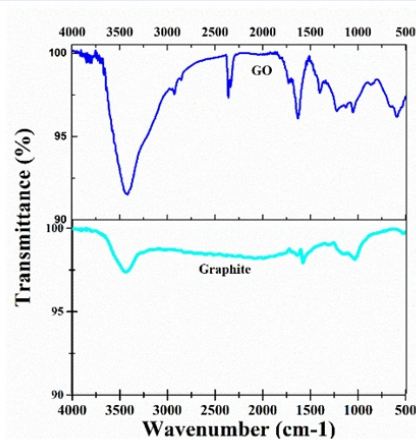
Hình 7: Giản đồ DSC của mẫu sợi chưa xử lý (Cell) và CNF

Kết quả phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Graphene oxide đặc trưng bởi bốn mũi được thể hiện trên Hình 8, mũi ở 3417 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn nhóm hydroxyl (O-H) cho mũi tín hiệu sâu hơn rất nhiều trong phổ của graphite, ngoài ra mũi ở 1722 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nối C=O và mũi ở 1384 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nối C-O, mũi ở 1059 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nối C-O trong phổ của GO đều cho tín hiệu rõ và sâu hơn nhiều trong phổ của graphite²¹. Ngoài ra, ở số sóng 1614 cm^{-1} là mũi đặc trưng cho nối C=C của vòng thơm của các vùng graphite chưa bị oxy hóa. Sự xuất hiện các mũi phổ trên chứng minh được việc tổng hợp thành công GO từ graphite ban đầu, gắn các nhóm chức này lên các tấm graphite bằng các tác nhân oxy hóa trong quá trình tổng hợp.

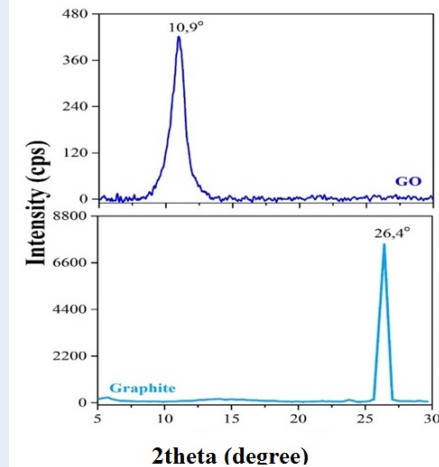
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD (Hình 9) cho thấy một đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu GO tại $2\theta = 10,9^\circ$ ²² với khoảng cách giữa các lớp là 9,30 Å. Khi so sánh với giản đồ XRD của graphite với đỉnh nhiễu xạ nhọn và hẹp tại khoảng $2\theta = 26,4^\circ$ (khoảng cách giữa các lớp là 3,36 Å) đặc trưng cho tinh thể hoàn hảo của graphite, khoảng cách giữa các lớp graphite rộng hơn do sự dời mũi về vùng 2θ thấp hơn. Do các nhóm chức được gắn vào graphite trong quá trình oxy hóa như epoxy, hydroxyl, carboxylic... đã làm gia tăng khoảng cách giữa các lớp. Đồng thời, kết quả trên cũng giúp kết luận được việc chế tạo thành công graphene oxide (GO) từ graphite bằng các tác nhân oxy hóa thông qua phương pháp Hummer cải tiến.



Hình 8: Phổ FT-IR của GO và graphite

Kết quả tổng hợp graphene oxide (GO)



Hình 9: Giảm đồ XRD của graphite và graphene oxide (GO)

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

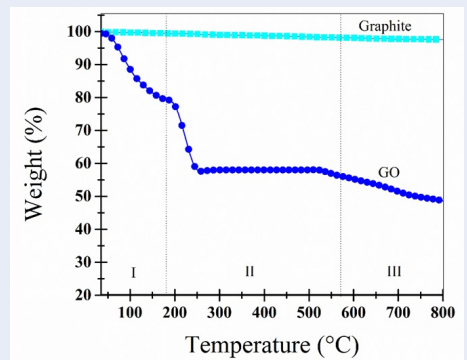
Giảm đồ TGA của GO (Hình 10) có 3 vùng giảm khối lượng, vùng I từ 35–180 oC giảm khoảng 19,99% khối lượng của những tạp chất có trọng lượng phân tử nhỏ và nước. Vùng II giảm khoảng 21,27% khối lượng, trong đó từ 180–300 oC là vùng giảm khối lượng chính của GO, với nhiệt độ từ 300–570 oC tiếp tục giảm khối lượng do sự phân hủy hoặc biến đổi trong cấu trúc vòng của sườn carbon graphite sau khi các nhóm chức phân cực bị phân hủy. Vùng III từ trên 600 oC lượng tro còn lại khá cao, khoảng 49%, lượng tro này chủ yếu carbon graphite. Khác với trong đường cong TGA của GO đường của graphite gần như một đường thẳng, hầu như không cho thấy sự thay đổi trọng lượng trong cả ba vùng phân hủy nhiệt. Kết quả này cùng với các kết quả trước đó đều cho thấy việc oxy hóa thành công của GO từ graphite bằng phương pháp Hummers.

Kết quả phân tích các mẫu màng nanocomposite PVA, PVA/GO, PVA/CNF và PVA/GO/CNF

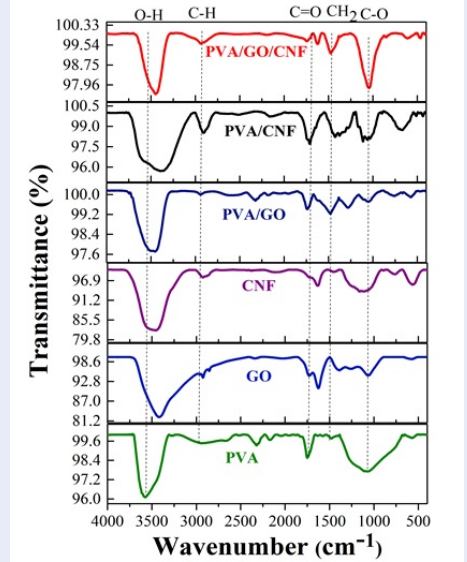
Kết quả phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phổ FT-IR của các mẫu màng (Hình 11) đặc trưng bởi các tín hiệu dạng bầu ở 3250–3550 cm^{-1} là dao động kéo dãn của nối O–H; ở 2937 cm^{-1} là dao động kéo dãn của nối C–H trên sườn mạch carbon; ở 1750 cm^{-1} là dao động kéo dãn của nối C=O; ở 1437 cm^{-1} là biến dạng cắt kéo của CH_2 và ở 1042 cm^{-1} là dao động kéo dãn của nối C–O. Phổ cho thấy mẫu màng composite đều có tín hiệu nhóm –OH dịch chuyển về

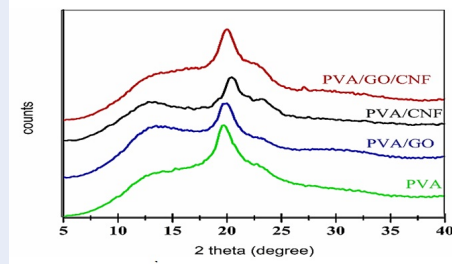
vùng số sóng thấp hơn so với khi không có sự hiện diện của GO và CNF. Điều này có thể liên quan đến sự tương tác của các GO và CNF lên nền PVA, kết quả này cũng tương đồng với một số các phân tích khác [23-24]?????. Mũi ở 1042 cm^{-1} nhọn hơn so với tín hiệu này ở PVA cho thấy PVA và CNF chủ yếu tạo liên kết hydrogen. Ở màng PVA/GO có tín hiệu ở 1326 cm^{-1} đặc trưng cho nối C–O như trong cấu trúc của GO, trong PVA cũng có nối này nhưng tín hiệu bị che lấp bởi mũi bầu ở vùng 1000 cm^{-1} . Hình 11 cho thấy việc chế tạo màng PVA/GO/CNF thành công với sự tồn tại cả tất cả các pha trong cấu trúc và có sự tương tác giữa pha nền và pha gia cường



Hình 10: Giảm đồ TGA của GO và graphite



Hình 11: Phổ FT-IR của các mẫu màng



Hình 12: Giản đồ XRD của các màng nanocomposite

Kết quả XRD của các màng nanocomposite

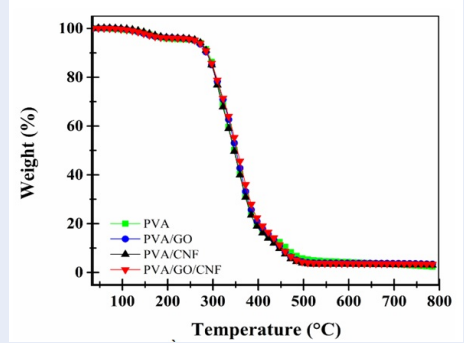
Giản đồ XRD (Hình 12) cho thấy tất cả các mẫu màng đều có một đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho mặt mạng (101) của PVA bị thủy phân một phần¹³. Tuy nhiên các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu màng composite đều có góc 2θ lớn hơn so với 2θ của PVA. Điều này cho thấy khi thêm các pha gia cường vào nền PVA, đã có sự tương tác giữa pha nền và pha gia cường, làm thay đổi trật tự sắp xếp trong cấu trúc của PVA. Ngoài ra trong các mẫu khi có gia cường CNF đều cho thấy có một mũi vai với tín hiệu không rõ ở vùng $2\theta = 22^\circ$ (mũi đặc trưng của CNF).

Kết quả TGA các màng nanocomposite

Giản đồ TGA (Hình 13) của các mẫu màng đều trải qua một vùng phân hủy chính và Bảng 1 cho biết độ mất khối lượng theo nhiệt của các màng. Khi quét nhiệt độ dưới 200°C các màng đều cho độ mất khối lượng nhỏ do mất nước và các chất dễ bay hơi. Các mẫu đều có một vùng phân hủy chính là từ $200\text{--}600^\circ\text{C}$. Trong vùng này, các mẫu bị mất trọng lượng do phân hủy các nhóm chức trong cấu trúc và sự mất khối lượng do phân hủy sâu hơn của các đoạn mạch tạo thành các hợp chất hydrocarbon có trọng lượng phân tử nhỏ. Độ bền nhiệt gần như tương đồng đối với các màng nanocomposite, nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_0) giảm và chênh lệch nhẹ trong nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}) khi có thêm các thành phần gia cường như GO, CNF. Do GO và CNF đều được xem là các thành phần tự nhiên kém bền nhiệt, tuy nhiên việc gia cường thêm các thành phần này lại góp phần làm giảm đáng kể lượng chất bị phân hủy nhiệt độ trong vùng $200\text{--}600^\circ\text{C}$, nhất là đối với các mẫu có gia cường GO.

Kết quả cơ lý của các màng nanocomposite

Hình 14A thể hiện mức độ chịu lực của các màng khi bị kéo. Nhìn chung các mẫu màng nanocomposite đều chịu lực tốt hơn màng PVA, trong đó màng gia cường cả GO và CNF cho thấy sự cải thiện nhiều



Hình 13: Giản đồ TGA của các màng nanocomposite

nhất tăng gần 100%. Điều này nói rằng pha gia cường phân tán tốt trong pha nền, mạng lưới liên kết được tạo ra giữa các nhóm chức của pha nền với pha gia cường thông qua tương tác giữa các nhóm chức phân cực ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}\dots$) dẫn đến tăng độ chịu lực. Hình 14B cho kết quả tương tự về modul Young của các mẫu màng nanocomposite, modul Young của các màng nanocomposite đều có giá trị lớn hơn so với PVA tinh chất trừ modul Young của PVA/CNF giảm 31,27%, kết quả này có thể do ảnh hưởng từ kích thước tinh thể các CNF với cấu trúc 1D dạng sợi nhưng có thể đã có kích thước bị vụn sau các quá trình xử lý nên làm giảm tính độ cứng của các mạch polymer. Các mạch PVA cho thấy sự tương tác tốt với vật liệu dạng tấm cấu trúc 2D của GO, có diện tích tiếp xúc cao do đó đều cho sự cải thiện trong giá modul Young cụ thể PVA/GO tăng 16,92%. Khi kết hợp thêm với CNF trong màng PVA/GO/CNF có sự cải thiện đáng kể trong modul Young tăng 40,14%.

Kết quả đo độ ngậm nước trong các điều kiện khác nhau

Các Hình 15 và Hình 16 cho thấy độ ngậm nước của các màng trong nước cất ở hai nhiệt độ khác nhau và môi trường pH thấp để kiểm tra độ trương trong nước của các màng khi ứng dụng để bảo quản các loại thực phẩm khác nhau. Việc tan tốt trong nước được xem là ưu điểm nhưng đồng thời là nhược điểm của PVA trong các ứng dụng. Môi trường nước cất ở nhiệt độ phòng, các màng nanocomposite có độ ngậm nước cao hơn màng PVA. Với nước cất ở nhiệt độ 70°C các màng nanocomposite đều có độ ngậm nước thấp hơn màng PVA tinh chất, đặc biệt màng PVA/CNF và PVA/GO/CNF có thời gian ngậm nước trước khi rã lâu hơn màng PVA tinh sạch khoảng 10 phút. Trong môi trường pH3,5 tất cả các màng có gia cường đều ngậm nước nhiều hơn so với màng PVA tinh sạch.

Bảng 1: Sự phân hủy khối lượng theo nhiệt của các màng nanocomposite

Mẫu màng	T ₀ (°C)	Độ mất khối lượng tại T ₀ (%)	T _{max} (°C)	Độ mất khối lượng tại T _{max} (%)	Lượng tro còn lại tại T ₈₀₀ (%)
PVA	285,13	8,62	352,80	93,39	2,29
PVA/GO	279,16	7,98	353,44	79,96	3,43
PVA/CNF	281,06	7,79	352,71	83,41	2,97
PVA/GO/CNF	278,32	7,37	358,52	79,10	3,36

Thời gian trương trước khi ra và độ ngậm nước tối đa của màng trước khi tan rã trong nước được thống kê trong Bảng 2.

Các kết quả trong Hình 15, Hình 16 và Bảng 2 cho thấy việc gia cường các vi sợi CNF giúp màng bền hơn trong nước so với GO thông qua kết quả thời gian trương trước khi màng tan rã và giá trị độ ngậm nước cực đại trước khi tan rã trong nước. Với màng PVA/GO cho độ ngậm nước trước khi tan rã hầu như đều thấp so với màng còn lại trong cả ba điều kiện thí nghiệm, do hiệu quả chắn tốt của các tấm GO trong mạng lưới cấu trúc PVA. Các phân tử khí như hơi nước, khí O₂, N₂... không dễ dàng đi qua các tấm GO, sự phân tán tốt của GO trong pha nền và hiệu ứng quanh co đã cản trở các phân tử nước đi qua và nhờ thế độ ngậm nước giảm. Đặc biệt khi kết hợp thêm với GO làm giảm khả năng ngậm nước của màng, qua việc độ ngậm nước các màng PVA/GO/CNF đều có độ ngậm nước thấp hơn so với màng PVA/CNF.

Ở 70 °C (nước ấm), độ ngậm nước của các mẫu màng có gia cường hầu như đều thấp hơn so với màng PVA tinh sạch và thời gian trương trong nước trước khi tan rã cũng lâu hơn. Trong đó, các màng nanocomposite có gia cường CNF đều có thời gian trương lâu hơn màng PVA/GO chỉ gia cường GO, mặc dù màng gia cường CNF có độ ngậm nước ở 70 °C cao hơn nhiều so với màng PVA/GO. Điều này có thể được lý giải là do các màng có hiện tượng co lại khi ở nhiệt độ cao trong quá trình thực nghiệm làm hạn chế sự tiếp xúc với nước giúp màng ngậm nước ít hơn.

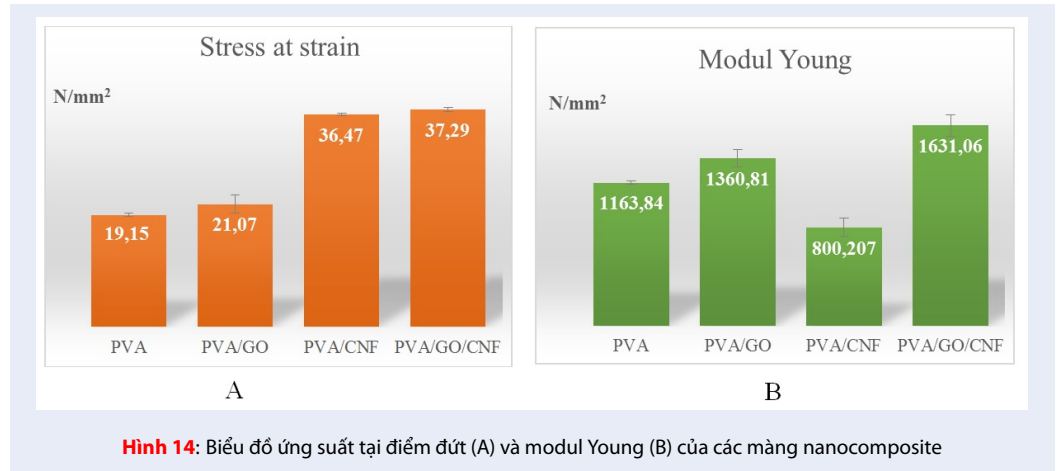
Khi ngâm trong môi trường pH3,5 độ ngậm nước của các màng nanocomposite hầu như đều cao hơn so với màng PVA tinh chất, chỉ có màng PVA/GO là tương đương. Các ion H⁺ của môi trường acid phản ứng với các nhóm chức có trong GO và CNF nên làm mất khả năng phân tán của các vật liệu này trong PVA từ đó là giảm hiệu ứng chắn của GO. Đồng thời việc ion H⁺ phản ứng với các nhóm chức có trong GO và CNF cũng làm giảm tương tác hydrogen của các thành phần trong màng với nước nên độ ngậm nước ở điều kiện pH nhỏ đều thấp hơn so với khi ngâm trong nước cất.

Tốc độ truyền hơi nước của các màng nanocomposite

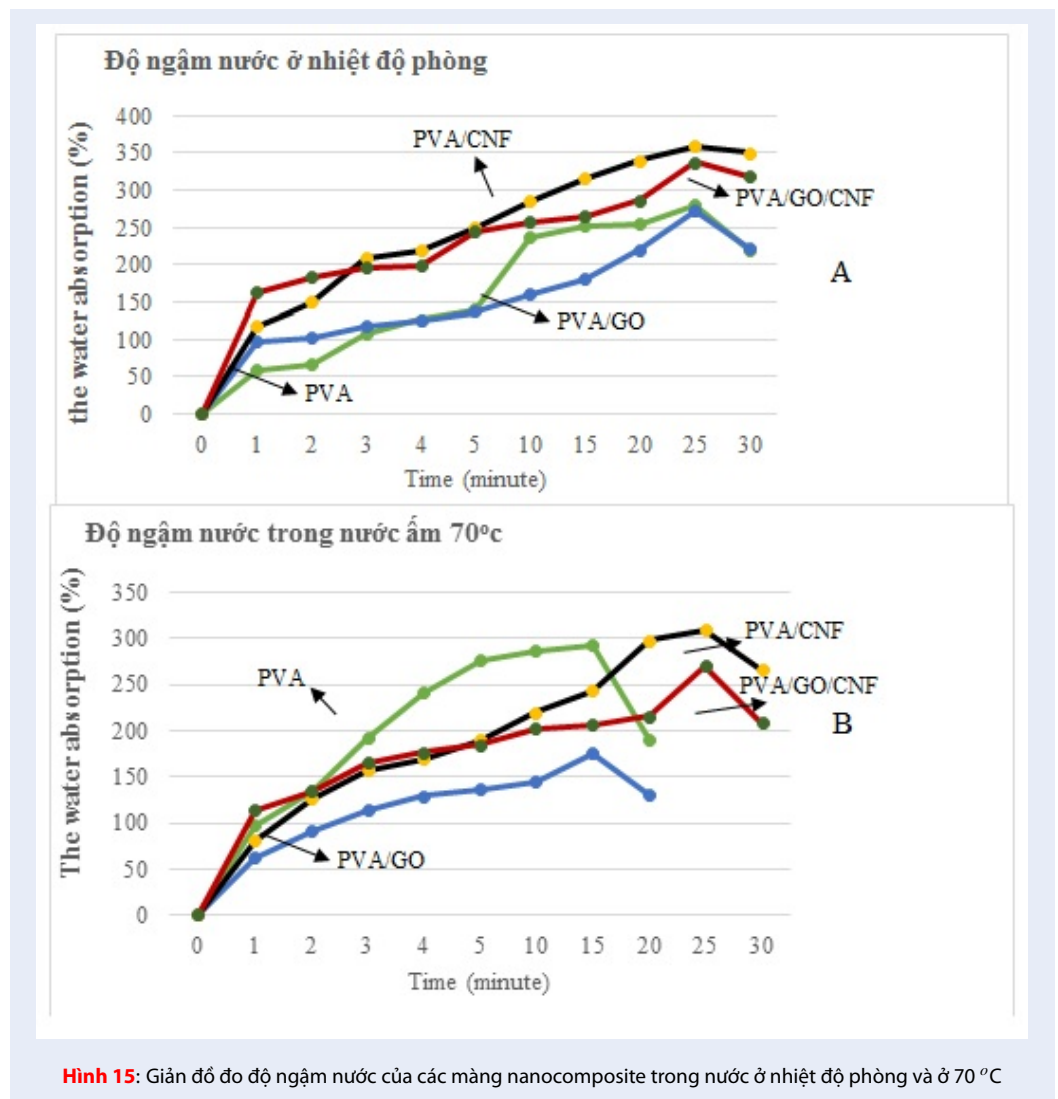
Biểu đồ Hình 17 cho thấy tốc độ truyền hơi nước của màng ba thành phần PVA/GO/CNF là chậm nhất và màng PVA nhanh nhất. Sự có mặt của các thành phần GO và CNF đã góp phần làm giảm việc mất hơi nước ra khỏi màng sau khi được sấy trong 12 giờ, hiệu quả thể hiện rõ nhất khi trong màng cùng xuất hiện cả hai pha gia cường giảm 36,86% so với màng PVA. Kết quả này cũng tương tự như kết quả đo độ trương trong nước trước đó, đều cho thấy hiệu quả cản khí của các pha gia cường kích thước nano khi phân tán tốt trong nền pVA làm cản trở việc thất thoát hơi nước ra ngoài. Màng PVA/GO cũng cho hiệu quả hạn chế việc truyền hơi nước tốt hơn so màng PVA/CNF.

Độ trương nở (SD) và chu kỳ hấp thu và giải hấp thu hơi nước của các màng nanocomposite trong môi trường độ ẩm 78% và 3%

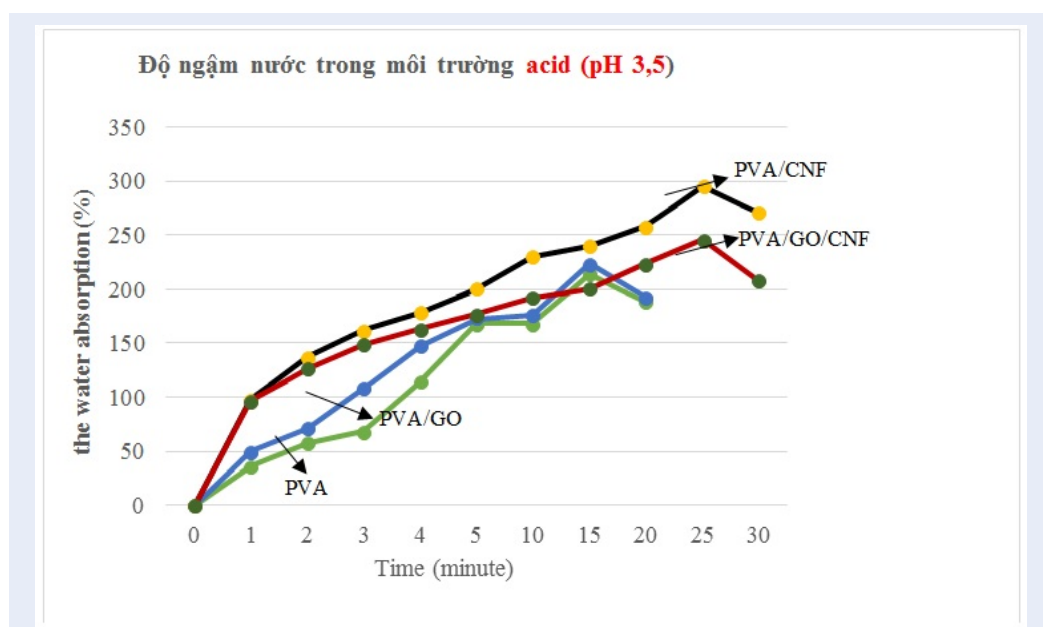
Sau 7 ngày khảo sát thu được kết quả độ trương nở của các mẫu màng như Hình 18 đều cho thấy thay đổi rất ít không quá 1,2 lần, so với mẫu PVA có độ trương nở 1,19 lần, màng PVA/CNF có độ trương nở thấp nhất 1,05 lần. Các màng gia cường có CNF cho thấy việc ổn định kích thước tốt hơn so với màng chỉ gia cường GO trong điều kiện độ ẩm cao. Tương tự đối với khảo sát đo độ hấp thu của các mẫu màng trong môi trường có độ ẩm 78–79% cao (Hình 18) và sau đó đo độ giải hấp của các mẫu màng trong môi trường có độ ẩm thấp 2–3%. Các màng đều có đường hấp thu và giải hấp gần giống nhau. Các mẫu màng từ PVA đều cho thấy khả năng hấp thu hơi nước nhanh và giải hấp hơi nước chậm hơn. Trong đó, các màng nanocomposite cho độ hấp thu hơi nước thấp hơn màng PVA tinh chất. Sau 7 ngày giải hấp độ ẩm trong màng vẫn chưa giải hấp hoàn toàn hơi nước hấp thu trong 7 ngày trước đó, mà phải tới ngày thứ 10 thì mới ghi nhận được lượng hơi nước hấp thu mới được giải hấp hết. Các kết quả về độ hấp thu và giải hấp cho thấy khả năng giữ hơi ẩm tốt của các màng PVA khi gia cường thêm CNF và GO, và tương đối là đồng đều ở các loại pha gia cường. Kết quả này như một thông số tham khảo



Hình 14: Biểu đồ ứng suất tại điểm đứt (A) và modul Young (B) của các màng nanocomposite



Hình 15: Biểu đồ đo độ ngậm nước của các màng nanocomposite trong nước ở nhiệt độ phòng và ở 70 °C



Hình 16: Giản đồ đo độ ngậm nước của các màng nanocomposite trong dung dịch acetic acid ở nhiệt độ phòng

trong việc ứng dụng các màng nanocomposite trong việc bảo quản thực ở các điều kiện độ ẩm khác nhau. Bảng thống kê các giá trị ngậm nước của các màng trước khi phân rã trong một số điều kiện thí nghiệm

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp xử lý sơ bộ kết hợp xử lý kiềm và tẩy trắng hai lần đã loại bỏ hầu hết các thành phần tạp chất trong sợi được chế tạo từ bẹ lá cây dừa nước đồng thời tách chiết được sợi nanocellulose có kích thước đường kính $38,09 \pm 3,14$ nm. Nanocellulose tạo thành kết hợp với graphene oxide (khoảng cách giữa các lớp là khoảng 9,30 Å) được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến trong việc gia cường chế tạo các màng nanocomposite trên nền nhựa polyvinyl alcohol bằng cách phối trộn dung dịch đơn giản. Các màng nanocomposite tạo thành có ứng suất và modul cải thiện nhất là màng kết hợp cả hai thành phần. Các màng gia cường GO cho thấy hiệu quả chắn nước và hơi nước cao hơn các màng gia cường chỉ với CNF và góp phần cải thiện độ ngậm nước và tốc độ mất hơi nước của CNF khi được kết hợp chung trong màng nanocomposite. Trong khi đó màng gia cường với CNF góp phần làm ổn định kích thước trong các màng nanocomposite gia cường cả GO và CNF. Như vậy cả hai thành phần nanocellulose và graphene oxide đều có những tác dụng hỗ trợ riêng cho màng polyvinyl alcohol và hỗ trợ lẫn nhau khi cùng được gia cường cho loại nhựa này.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại Học Quốc Gia thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2019-18-34.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

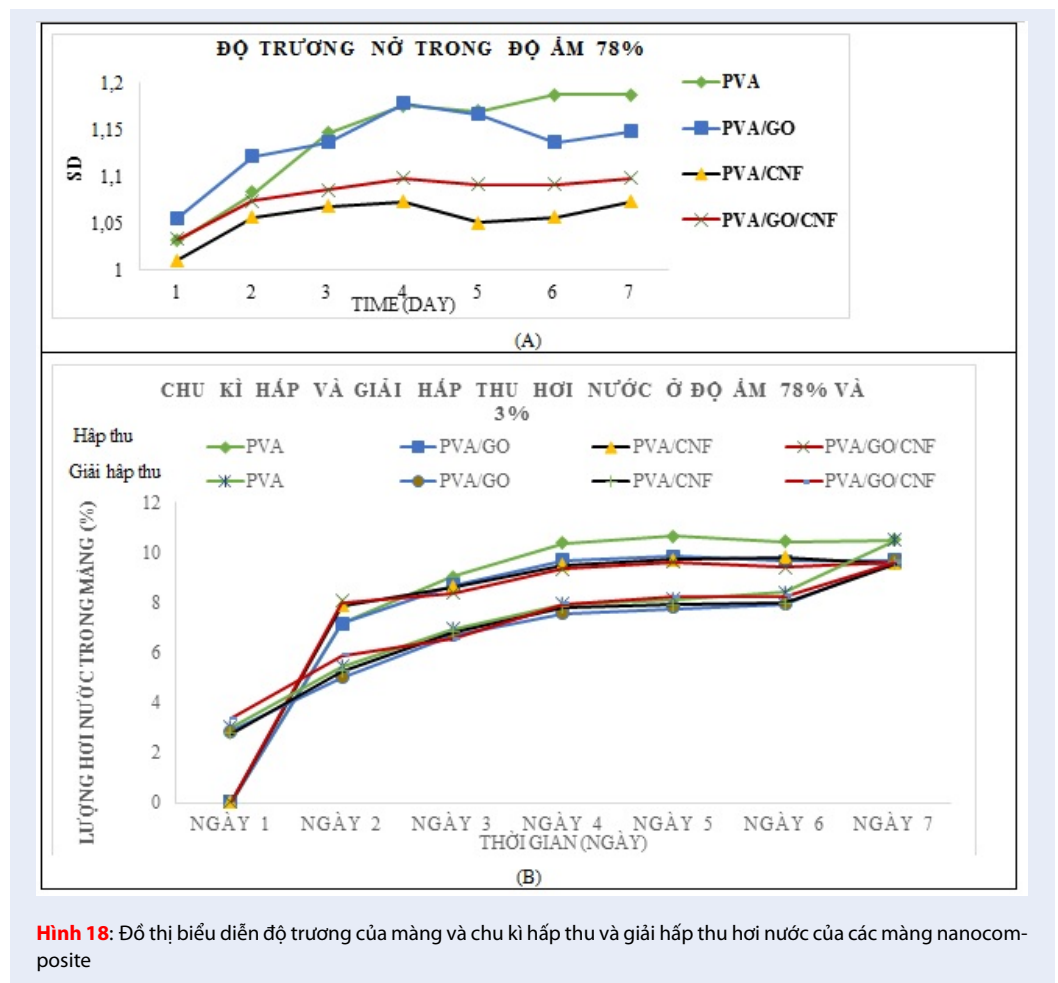
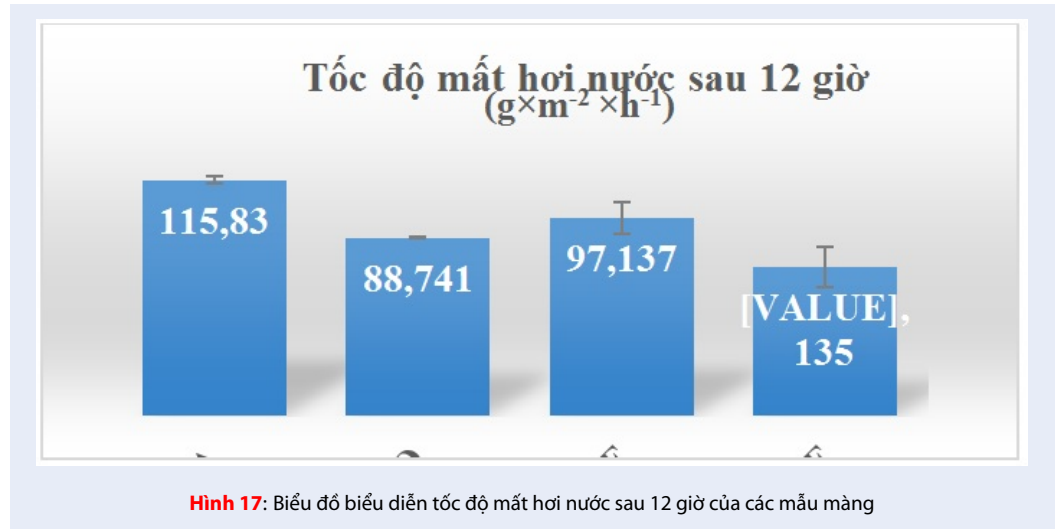
- Cell:** Sợi cellulose trước xử lý (Cellulose)
- CNF:** Sợi nanocellulose (Cellulose Nanofiber)
- DSC:** Phân tích nhiệt quét vi sai (Differential Scanning Calorimetry)
- FESEM:** Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Field Emission Scanning Electron Microscope)
- FT-IR:** Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- GO:** Graphene Oxide
- PVA:** Polyvinyl alcohol
- SEM:** Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
- TGA:** Phân tích nhiệt trọng lượng (Thermal Gravimetric Analysis)
- XRD:** Nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction)

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Chúng tôi cam đoan bản thảo không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Tường Vy là người đóng vai trò định hướng, lên kế hoạch nghiên cứu, viết và chỉnh sửa bản thảo.



Bảng 2: Bảng thống kê các giá trị ngậm nước của các màng trước khi phân rã trong một số điều kiện thí nghiệm

Thí nghiệm	Thời gian trương trước khi rã (phút)			Độ ngậm nước trước khi rã (%)		
	Tên mẫu	Nước cất nhiệt độ phòng	Nước cất 70 °C	pH 3.5 nhiệt độ phòng	Nước cất nhiệt độ phòng	Nước cất 70 °C
PVA	25	15	15	280,54	293,29	214,53
PVA/GO	25	15	15	272,85	175,79	223,43
PVA/CNF	25	25	25	359,88	308,89	294,77
PVA/GO/CNF	25	25	25	337,84	268,79	246,07

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Pérez J, Munoz-Dorado J, De la Rubia T, Martínez J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int Micr.* 2002;5(2):53-63;PMID: 12180781. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>.
- Phiri J, Gane P, Maloney TC. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Mat Sci Eng. B.* 2017;215:9-28;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>.
- Barra A, Santos JDC, Silva MRF, Nunes C, Ruiz-Hitzky E, Gonçalves I, Yildirim S, Ferreira P, Marques PAAP. Graphene Derivatives in Biopolymer-Based Composites for Food Packaging Applications. *Nanomaterials.* 2020; 10(10): 2077-2109;PMID: 33096705. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano10102077>.
- Qu Y, Wang J, Ma Q, Shen W, Pei X, You S, Yin Q, Li X. A novel environmental fate of graphene oxide: Biodegradation by a bacterium *Labrys* sp. WJW to support growth. *Water Res.* 2018; 143: 260-269;PMID: 29986236. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.070>.
- Di Giulio M, Zappacosta R, Di Lodovico S, Di Campli E, Siani G, Fontana A, Di Campli E, Siani G, Fontana A, Cellini A. Antimicrobial and Antibiofilm Efficacy of Graphene Oxide against Chronic Wound Microorganisms. *Antimicrob Agents Chemother.* 2018; 62(7):e00547-18;PMID: 29661876. Available from: <https://doi.org/10.1128/AAC.00547-18>.
- Fallatah H, Elhaneid M, Ali-Boucetta H, Overton TW, El Kadri H, Gkatzionis K. Antibacterial effect of graphene oxide (GO) nano-particles against *Pseudomonas putida* biofilm of variable age. *Environ Sci Pollut Res.* 2019;26(24):25057-70;PMID: 31250387. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05688-9>.
- Tummala GK, Lopes VR, Mhryanyan A, Ferrza N. Biocompatibility of Nanocellulose-Reinforced PVA Hydrogel with Human Corneal Epithelial Cells for Ophthalmic Applications. *J Funct Biomater.* 2019;10:35;Available from: <https://doi.org/10.3390/jfb10030035PMid:31375008>.
- Ruiz S, Tamayo JA, Delgado Ospina J, Navia Borrás DP, Valencia Zapata ME, Mina Hernandez JH, Valencia CH, Zuluaga F, Grande Tovar CD. Antimicrobial films based on nanocomposites of chitosan/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide for biomedical applications. *Biomolecules.* 2019;9(3):109;PMID: 30889930. Available from: <https://doi.org/10.3390/biom9030109>.
- Tamayo Marín JA, Londoño SR, Delgado J, Navia Borrás DP, Valencia Zapata ME, Mina Hernandez JH, Valencia CH, Zuluaga F, Grande Tovar CD. Biocompatible and antimicrobial electrospun membranes based on nanocomposites of chitosan/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide. *Int J Mol Sci.* 2019;20(12):2987-6;PMID: 31248075. Available from: <https://doi.org/10.3390/ijms20122987>.
- Liu D, Sun X, Tian H, Maiti S, Ma Z. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. *Cellulose.* 2013 Oct; 20(6):2981-2989;Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0073-6>.
- Voronova MI, Surov OV, Guseinov SS, Barannikov VP, Zakharov AG. Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites. *Carb pol.* 2015 Nov; 130(2):440-7;PMID: 26076645. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.032>.
- Vy N, Duy L. The research to improve the mechanical properties and the water barrier properties of polyvinyl alcohol film by graphen oxide. *Science & Technology Development-Natural Science.* 2020;4(2):421-9;Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v4i2.601>.
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee D, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel.* 2007;86:1781-8;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Sarwar MS, Niaz M, Jahan Z, Ahmad T, Hussain A. Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. *Carbohydr Polym.* 2018;184:453-464;PMID: 29352941. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.068>.
- Trang TTC, Quan NT, Kobayashi T. Chitosan/zeolite composite membranes for efficient elimination materials to heavy metals from aqueous solutions, *Science & Technology Development.* 2015; 19(M1):86 - 92;Available from: <https://doi.org/10.32508/stdj.v19i2.704>.
- Zaaba N, Foo K, Hashim U, Tan S, Liu W-W, Voon C. Synthesis of graphene oxide using modified Hummers method: solvent influence. *Procedia Eng.* 2017;184:469-77;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.
- Lani N, Ngadi N, Johari A, Jusoh MJJoN. Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. *J Nanomater.* 2014;2014(special);Available from: <https://doi.org/10.1155/2014/702538>.
- Tamunaidu P, Saka S. Chemical characterization of various parts of nipa palm (*Nypa fruticans*), *Ind Crops Prod.* 2011;34(3):1423-8;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.04.020>.
- Nainggolan H, Gea S, Bilotti E, Peijs T, Hutagalung, SD. Mechanical and thermal properties of bacterial-cellulose-fibre-reinforced Mater-Bi (R) bionanocomposite. *Beilstein j nanotechnol.* 2013; 4: 325-329;PMID: 23766957. Available from: <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.37>.
- Ma N, Liu D, Liu Y, Sui G. Extraction and characterization of nanocellulose from *Xanthoceras sorbifolia* husks. *Int J Nanosci.* 2015;2: 43-50;
- Rochman R, Wahyuningsih S, Ramelan A, Hanif Q. Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea. *IOP Con Ser Mater Sci Eng.* 2019;509: 012119;Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012119>.
- Chen Y-H, Niu Y, Tian T, Zhang J, Wang Y, Li Y, Qin, L-C. Microbial reduction of graphene oxide by *Azotobacter chroococcum*. *Chem Phys Lett.* 2017;677: 143-147;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.002>.

Preparation and characterization of graphene oxide and cellulose nanofibers/ polyvinyl alcohol nanocomposite film

Nguyen Tuong Vy^{1,2,*}, Pham Thi Khoi Nguyen^{1,2}, Ha Quoc Lam³



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Science and Engineering of Materials Faculty, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh, Vietnam

²Viet Nam National University Ho Chi Minh, Vietnam

³Ho Chi Minh City University of Technology and Education, Vietnam

Correspondence

Nguyen Tuong Vy, Science and Engineering of Materials Faculty, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh, Vietnam

Viet Nam National University Ho Chi Minh, Vietnam

Email: ngtv@hcmus.edu.vn

History

- Received: 24-9-2020
- Accepted: 29-6-2021
- Published: 15-7-2021

DOI : [10.32508/stdjns.v5i3.958](https://doi.org/10.32508/stdjns.v5i3.958)



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

Polyvinyl alcohol (PVA) is well-known in the packaging industry, especially in the food and medical fields with the ability to be completely biodegradable and easily soluble in cold water therefore products made from it are the environmentally friendly materials. However, the disadvantages of this polymer as quick dissolubility in water, poor moisture retention, weak mechanical properties reduce its applications. In this study, PVA, reinforced by "green" components at the nanometer-level such as nanocellulose fibers (CNF), graphene oxide (GO) nanosheets showed improvements in properties. Mechanical properties of all of nanocomposite films showed improvements in stress at break and modulus. Especially, reinforced GO and CNF films increased almost doubled and improved more 40% in modulus than the pure PVA film and films reinforced by only GO or CNF. When immersed in water (neutral pH) at room temperature, graphene oxide-reinforced films not only had effective improvements in swelling time but also supported to decrease water retention of film added CNF. The combined reinforcement also indicated a benefit in reducing the rate of water vapor loss of the film as well as the efficiency in declining the moisture absorption of the nanocomposite films. The PVA films reinforced by nanocellulose fibers and graphene oxide sheets overcame some of the PVA's shortcomings. This helped expanding its applications in the field of environmentally friendly nanocomposite films.

Key words: cellulose nanofibers, graphene oxide, film, nanocomposite, polyvinyl alcohol

Cite this article : Vy N T, Nguyen P T K, Lam H Q. **Preparation and characterization of graphene oxide and cellulose nanofibers/ polyvinyl alcohol nanocomposite film.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1350-1364.