

Chế tạo và biến tính cellulose vi tinh thể (MCC) từ bông gòn

Pham Thi Le Chi^{1,2}, Nguyen Ngoc An^{1,2,*}



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

TÓM TẮT

Sợi bông gòn đã được sử dụng để điều chế cellulose vi tinh thể (microcrystalline cellulose – MCC) thông qua phản ứng thủy phân trong môi trường acid H₂SO₄ ở các nồng độ khác nhau, cộng với gia nhiệt nhằm tìm ra điều kiện tối ưu của phản ứng. Sau đó, mẫu MCC điều chế trong điều kiện tối ưu tiếp tục được ghép với maleic anhydrid (MA) với mục đích chế tạo chất trợ tương hợp thân thiện môi trường. Vật liệu sau khi tổng hợp đã được phân tích các tính chất hóa lý khác nhau trong sự tương quan so sánh với mẫu MCC thương mại của hãng Merck. Phân tích phổ hồng ngoại (FTIR) đã xác định cấu trúc cellulose là tinh khiết và có sự hiện diện của tiểu phân MA trên mạch MCC sau phản ứng ghép. Đường cong phân bố kích thước hạt cho thấy mẫu MCC được điều chế trong điều kiện tối ưu cho phân bố tương tự như mẫu thương mại, và mẫu ghép cho kích thước trung bình lớn hơn do có sự tụ hợp. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) giúp xác định cấu trúc tinh thể được bảo toàn qua các quá trình điều chế. Phương pháp nhiệt dung trọng (TGA) cũng đã được áp dụng để so sánh khả năng chịu nhiệt của các mẫu. Quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy mẫu chế biến được có hình dạng tương tự như mẫu MCC thương mại của Merck.

Từ khoá: cellulose vi tinh thể, MCC, MCC-g-MA, bông gòn, phản ứng thủy phân acid

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt, cộng với những vấn đề về môi trường, việc nghiên cứu phát triển các vật liệu thân thiện môi trường ngày càng thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Chính vì vậy, cellulose đã nổi lên như một vật liệu thay thế đa năng nhờ vào những tính năng cơ học tuyệt vời, độ bền nhiệt tốt, và đặc biệt là khả năng phân hủy sinh học. Chi phí khai thác nguồn nguyên liệu này cũng đang là một lợi thế do có sẵn một lượng rất lớn trong tự nhiên.

Cellulose là thành phần chính của sợi thực vật, có cấu trúc mạch thẳng phân nhánh, được cấu tạo từ các đơn vị mắc xích anhydro-β-glucopyranose liên kết với nhau thông qua cầu nối β-(1-4)-glycosidet. Với môi mắc xích monosaccharide có 3 nhóm hydroxyl (-OH) ở các vị trí carbon số 2, 3 và số 6. Chính các nhóm này đã giúp cho cellulose có khả năng tham gia nhiều phản ứng khác nhau, nhằm thay đổi tính chất hóa, lý tính của cellulose. Thí dụ nhóm -N=C=O của hợp chất isocyanate, Cl⁻ của dẫn xuất dichlorotriazine có khả năng tương tác với các nhóm phân cực -OH của MCC để tạo thành liên kết cộng hóa trị hay liên kết hydrogen. Ngoài ra, các hợp chất hữu cơ này còn có khả năng biến tính để tăng tính tương thích với polymer nên thông qua các phản ứng đồng trùng hợp. Từ đó, dẫn kết sự kết dính mạnh mẽ giữa giao diện cellulose vi tinh thể (MCC) và polymer nền¹.

Khi olyhydroxybutyrate (PHB) được ghép với cellulose có thể cải thiện đáng kể về độ kết tinh, độ mềm dẻo cũng như tính tương hợp hóa học với polymer nền. Hay olyethylene glycol (PEG) và các hợp chất dạng aminosilane cũng được ứng dụng làm vật liệu nối để tăng tính phân cực của cellulose^{2,3}.

Có rất nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng khi MCC được ghép với maleic anhydride (MA) bằng phản ứng ester hóa đã làm giảm đi độ ưa nước của MCC⁴⁻⁶. MA là một hợp chất carbonyl không bão hòa, chứa một liên kết đôi -C=C và hai nhóm carboxyl. Nhờ cấu trúc liên hợp này, mà phản ứng ghép giữa MA và MCC được diễn ra một cách thuận lợi. Bên cạnh đó, chuỗi phân tử của MA, ngắn hơn rất nhiều so với chuỗi MCC và polymer, có vai trò là cầu nối giữa cellulose và polymer nền.

Nghiên cứu cấu trúc tinh thể của cellulose cho thấy cellulose có vùng tinh thể xen kẽ với các vùng vô định hình^{7,8}. Trong đó phân tinh thể được định hướng theo trục của sợi. Ngược lại, vùng vô định hình, bao gồm các chuỗi phân tử lớn sắp xếp một cách ngẫu nhiên. Tỷ lệ của phân tinh thể thay đổi tùy theo nguồn gốc của sợi thực vật, thông thường tỷ lệ này được tính toán dựa trên các mũi đặc trưng trong phổ tia X^{7,8}.

Vi hạt cellulose thông thường được điều chế qua ba phương pháp chính là: phương pháp cơ học (nghiền, xay, nổ hơi nước), phương pháp hóa học (xử lý kiềm, xử lý acid) và phương pháp vi sinh⁹⁻¹¹. Mỗi phương

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh

²Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh

Liên hệ

Nguyen Ngoc An, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh
Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh
Email: nnan@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 27-9-2021
- Ngày chấp nhận: 24-8-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1136



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.



Trích dẫn bài báo này: Chi P T L, An N N. **Chế tạo và biến tính cellulose vi tinh thể (MCC) từ bông gòn.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(3):2287-2296.

pháp đều có những hạn chế và thế mạnh riêng. Cellulose có thể tồn tại ở nhiều trạng thái kích thước khác nhau: từ macromet, micromet cho đến nanomet. Trong đó micro-cellulose là loại vật liệu đang rất được chú trọng trong nghiên cứu để thay thế các vật liệu không thể tái tạo. Khi cellulose được chia tách đến kích thước micromet ($<100 \mu\text{m}$) thì chúng ta thu được micro-cellulose, micro-cellulose có thể chia ra hai loại: cellulose vi tinh thể MCC và vi sợi cellulose, trong đó MCC có độ bền cơ lý tốt hơn.

MCC có rất nhiều ứng dụng khác nhau, từ các ngành truyền thống liên quan trực tiếp đến cellulose như ngành giấy, ngành dệt sợi... cho đến các ứng dụng trong các lĩnh vực mới như điện tử, quang học, mỹ phẩm, dược phẩm hay làm các đầu dò sinh học. Ngoài ra thì có một lĩnh vực đang được giới khoa học rất quan tâm là ứng dụng của cellulose kích thước siêu mịn (micromet hay nanomet) làm pha gia cường cho polymer. Sở dĩ như vậy là vì phụ gia này đóng một lúc hai vai trò quan trọng trong polymer nền. Thứ nhất là gia cường các tính năng cơ lý, khả năng chịu nhiệt của vật liệu; thứ hai là tăng khả năng phân hủy sinh học của sản phẩm được chế tạo như bao bì phân hủy sinh học. Các nghiên cứu cho thấy hầu hết polymer nền được cải thiện đáng kể tính năng cơ lý khi có sự hiện diện của micro - nano cellulose trong vật liệu. MCC khi hiện diện trong composite propylene/MCC đã giúp gia tăng độ bền kéo lên 27% so với trường hợp không sử dụng MCC¹². Các tác giả cũng nhận thấy độ bền uốn của polyester bất bão hòa được cải thiện đáng kể khi thêm vào 0,5–3% nanocellulose (NCC), trong đó độ tăng cực đại ứng với 0–5% NCC¹³. Trong một nghiên cứu khác, NCC được dùng để gia cường cho chitosan, kết quả là độ bền kéo tăng lên đến 245 MPa¹⁴. Sự hiện diện ở kích thước nano của NCC trong vật liệu epoxy đã giúp cải thiện 20% độ bền uốn¹⁵. Tương tự như vậy, modul kéo của polyamide-6 tăng gần 10 lần khi có hiện diện của NCC¹⁶.

Việt Nam là một nước nông nghiệp, nguồn sinh khối vô cùng dồi dào, cho nên việc khai thác nguồn nguyên liệu cellulose làm phụ gia thân thiện môi trường cho vật liệu polymer là một hướng hết sức khả dĩ. Cho nên mục tiêu chính của nghiên cứu này là điều chế MCC chất lượng ổn định, có các thông số hóa lý cơ bản tương đương với MCC thương mại ngoại nhập. Nội dung thứ hai là biến tính cellulose chế tạo được bằng maleic anhydride MA, hay nói cách khác là ghép các phân tử MA lên mạch cellulose. Quá trình biến tính này giúp cho cellulose tương hợp tốt hơn với nhiều loại polymer khác nhau, trên cơ sở đó phát huy vai trò của cellulose trong vật liệu nền.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Nguồn cellulose được chọn là bông Bạch Tuyết có nguồn gốc từ Việt Nam, được sản xuất từ 100% bông xơ tự nhiên. Cellulose vi tinh thể thương mại của hãng Merck (CAS 9004-34-6) đóng vai trò như mẫu đối chứng; H₂SO₄ 98%, NaOH (Trung Quốc); maleic anhydride, xylene (Aldrich). Màng lọc thẩm tích dialysis (Bio Basic, Canada, dialysis membrane 44 mm, molecular cutoff 14,000 Dalton).

Điều chế MCC

5,0g bông gòn khô được cắt thành các mẫu nhỏ 2 cm x 2 cm và ngâm vào 60,0 mL dung dịch H₂SO₄ ở nhiệt độ phòng (32 °C), tỷ lệ bông gòn và H₂SO₄ được duy trì ở mức 1:12 (g/mL). Nồng độ của dung dịch H₂SO₄ được khảo sát ở sáu mức 25%, 30%, 35%, 40%, 45% và 50%. Các mẫu sau đó được khuấy ở 50 °C trong 2,5 giờ. Khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được rửa bằng nước cất nhiều lần đến pH 6,8–7,2. Tiếp theo, ly tâm trong nước cất với tốc độ 12.000 vòng/phút trong 10 phút, cuối cùng là sấy chân không tại 60 °C trong 24 giờ cho đến khi khối lượng không đổi. Sản phẩm MCC thu được có dạng bột mịn, màu trắng sáng.

Biến tính MCC

Mẫu MCC được điều chế trong điều kiện tối ưu được cho ghép với maleic anhydride (MA) để chế tạo chất trợ tương hợp MCC ghép maleic anhydride (MCC-g-MA). Hòa tan 50,0g maleic anhydride (MA) trong 60,0 mL xylene, sau đó cho thêm vào 10,0 g MCC. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy cơ. Quá trình ghép được thực hiện ở 80 °C trong môi trường khí N₂. Sau 3 giờ phản ứng, mẫu được rửa nhiều lần bằng nước cất và sử dụng màng lọc thẩm tích để loại bỏ MA không phản ứng. Cuối cùng, sấy chân không mẫu MCC-g-MA ở nhiệt độ 60 °C cho đến khi thu được khối lượng không đổi.

Các phương pháp khảo sát tính chất

Những thay đổi về cấu trúc hóa học giữa MCC và MCC-g-MA được phân tích bằng quang phổ hồng ngoại (FTIR). Thiết bị được sử dụng là máy PerkinElmer MIR/NIR Frontier (PerkinElmer, Mỹ). Mẫu phân tích được ép viên với KBr, sau đó được quét từ số sóng 4.000 đến 400 cm⁻¹. Về phần đo kích thước hạt, trước tiên mẫu được pha loãng trong nước cất và sử dụng siêu âm để đánh tan các hạt. Thiết bị phân tích kích thước hạt Horiba SZ-100 Nanoparticle Analyzer (Horiba, Nhật Bản) được dùng để xác định đường cong phân bố cũng như kích thước trung bình của mẫu. Phổ tia X (XRD) được thực hiện trên

máy PANalytical X'pert 3 Powder (PANalytical Inc., Mỹ). Trước khi đo, mẫu được sấy khô và nghiền mịn, sau đó đo dưới góc quét 2θ từ 10° đến 80° ở bước chuyển $0,03^\circ/\text{phút}$. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA/DTG) được thực hiện trên máy SETARAM Labsys Evo 1600 (Setaram, Áo) trong môi trường khí nitrogen ở nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Hình thái của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM – JSM-6510), gắn đầu dò EDS của hãng là Oxford Instrument.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hiệu suất quá trình thủy phân acid

Phương pháp cắt mạch cellulose bằng acid được sử dụng rất phổ biến trong việc điều chế vi sợi cellulose. Khi mạch cellulose tiếp xúc với môi trường acid thì ban đầu proton tác kích vào các nối glycosidic tạo thành ion oxonium trên mạch cellulose, sau đó phân tử nước tác kích vào C liên kết với ion oxonium và cắt đứt mạch cellulose tại vị trí này. Quá trình này được lặp lại nhiều lần cho đến khi phản ứng hoàn tất¹⁷. Hiệu suất của phản ứng cắt mạch cellulose bằng acid đặc thường rất cao. Tuy nhiên, chúng tôi đã chọn phương án gia nhiệt nhẹ để hạn chế việc dùng axit nồng độ quá đặc. Trong nghiên cứu này, các mẫu bông gòn sau khi thủy phân ở các nồng độ axit khác nhau sẽ được theo dõi thời gian than hóa và hiệu suất của phản ứng. Kết quả được trình bày trong Bảng 1 và Hình 1.

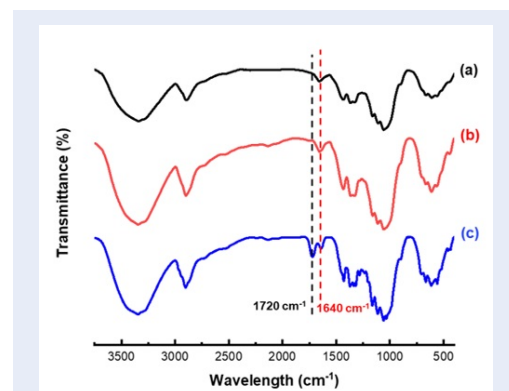
Kết quả cho thấy tất cả các hiệu suất trong nghiên cứu đều đạt trên 50% và có xu hướng tăng theo nồng độ acid. Nồng độ acid càng cao thì hiệu suất thu được càng cao, tuy nhiên quá trình than hóa cũng bắt đầu hiện rõ ở những nồng độ acid đậm đặc. Chính điều này đã giải thích cho việc giảm hiệu suất ở nồng độ acid 45% và cao hơn. Thực tế thì sợi bông gòn bị hóa đen tức thời trong dung dịch acid H_2SO_4 50% tại 50°C . Do vậy nồng độ acid H_2SO_4 chỉ nên giới hạn ở 40%.

Kết quả mẫu cellulose vi tinh thể thu được (Hình 1) và hiệu suất của quá trình cắt mạch cellulose (Bảng 1) cho thấy tại nồng độ H_2SO_4 35% hiệu suất thu được gần như là tối đa trong vùng nồng độ khảo sát, trong khi đó thời gian than hóa lại là lâu nhất. Cho nên nồng độ H_2SO_4 35% được xem như là nồng độ tối ưu cho những nghiên cứu tiếp theo.

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FTIR)

Phổ FTIR (Hình 2) cho thấy không có sự khác nhau giữa các mẫu MCC điều chế được ở các nồng độ acid khác nhau và mẫu MCC thương mại (Merck).

Hơn nữa các mẫu đều không có những tín hiệu đặc trưng cho thành phần của hemicellulose và lignin, điều này cho thấy rằng nguồn bông gòn sử dụng là tinh khiết. Phân tích các vùng dao động đặc trưng của các mẫu cho thấy rằng tất cả đều xuất hiện các vùng đặc trưng của MCC như tài liệu công bố^{18,19}. Cụ thể, mũi bầu rộng xuất hiện tại 3340 cm^{-1} hiển thị dao động kéo dãn của nhóm $-\text{OH}$, đồng thời cũng minh chứng cho một số lượng lớn các loại liên kết hydrogen được hình thành bởi các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$). Vùng 2900 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn đối xứng và bất đối xứng của các nhóm $-\text{CH}_2$ trong cấu trúc cellulose. Tiếp theo, trong khoảng $1660-1330\text{ cm}^{-1}$ là vùng hiện diện dao động biến dạng của các nhóm $-\text{CH}_2$ và $-\text{CH}$, cũng như là dao động biến dạng góc của liên kết $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Vùng hấp thụ mạnh tại dải $1170-1060\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các monosaccharit vòng, thực ra là do các dao động của liên kết $\text{S}-\text{O}$ và các liên kết $\text{C}-\text{C}$ trong cấu trúc vòng. Dải hấp thụ tại $900-670\text{ cm}^{-1}$, có thể được tạo thành do dao động của vòng pyranose và các dao động biến dạng của nối $\text{C}-\text{H}$ ¹⁸.



Hình 2: Phổ FTIR của MCC Merck (a), của mẫu chế tạo từ H_2SO_4 35% (b) và mẫu xử lý với H_2SO_4 35%, sau đó ghép MA (c)

Phân tích phổ FTIR của mẫu cellulose vi tinh thể ghép MA (Hình 2c) cho thấy không có sự xuất hiện của các dao động đặc trưng cho MA tinh chất, như tín hiệu tại 1783 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động biến dạng kéo dãn đối xứng của nhóm $\text{C}=\text{O}$), dao động 1856 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động kéo dãn bất đối xứng của nhóm $\text{C}=\text{O}$), hay tín hiệu 1058 cm^{-1} (đặc trưng cho biến dạng kéo của nhóm $\text{C}-\text{O}$). Điều này chứng tỏ sản phẩm ghép không lẫn MA chưa phản ứng. Ngược lại thì thấy có tín hiệu tại 1720 cm^{-1} mạnh và nhọn đặc trưng cho nhóm $-\text{C}=\text{O}$ của ester, minh chứng cho sự hiện diện của tiểu phân MA trên mạch cellulose. Phản ứng ghép MA lên MCC được các tác giả đề nghị như sau (Hình 3).

Bảng 1: Hiệu suất và thời gian bắt đầu than hóa (Tc) của phản ứng thủy phân axit tại 50°C

Nồng độ H ₂ SO ₄ (%)	25	30	35	40	45	50
Hiệu suất (%)	53,72	78,25	81,13	82,47	69,98	0
Tc (phút)	-	-	90	60	30	0

Tc là thời gian mẫu bắt đầu đổi màu do than hóa; (-) là không xác định được do mẫu bị than hóa tức thời



Hình 1: Ảnh chụp các mẫu cellulose vi tinh thể sau khi xử lý H₂SO₄ ở các nồng độ 25% (A), 30% (B), 35% (C) và 40% (D)

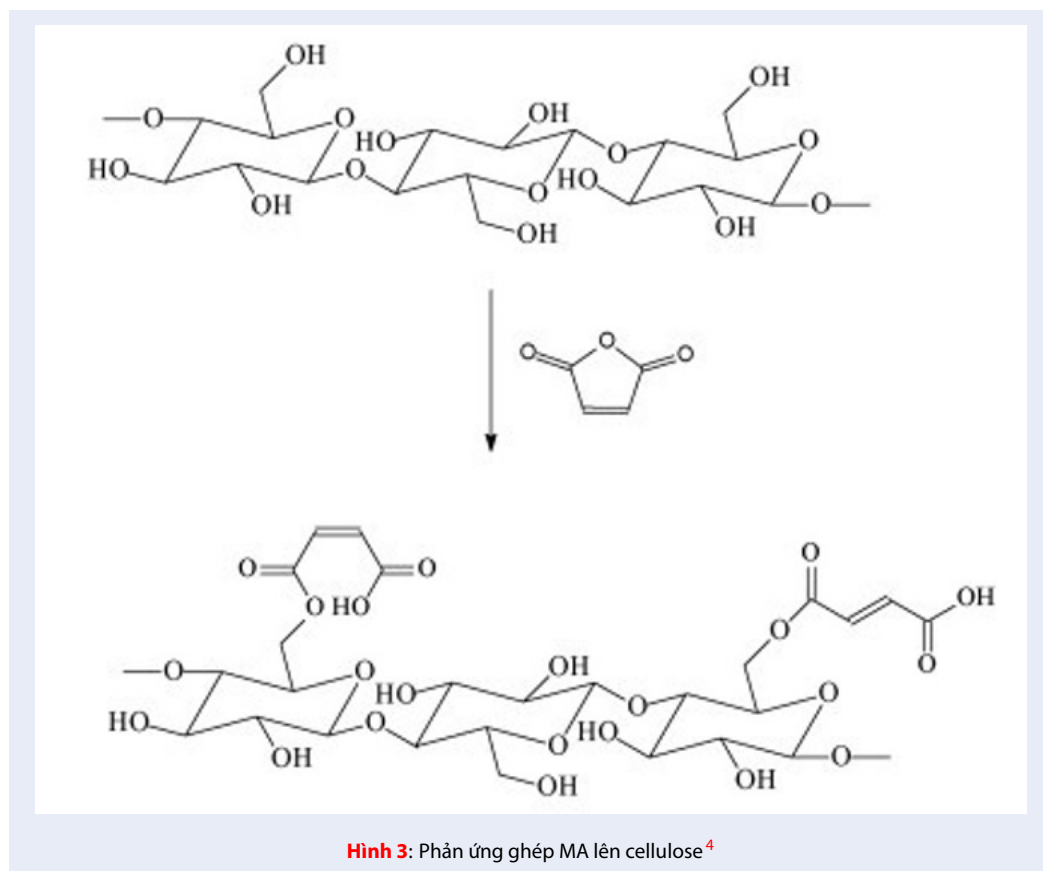
Kích thước hạt của MCC-g-MA

Kết quả đo kích thước hạt MCC ở dạng huyền phù được trình bày trong Bảng 2. Theo đó, khoảng nồng độ acid 30-40%, kích thước hạt trung bình có xu hướng giảm khi tăng nồng độ acid. Điều này cho thấy có sự phụ thuộc của quá trình cắt mạch cellulose vào nồng độ acid sử dụng. Nồng độ acid cao làm tăng khả năng tác kích đồng thời của proton vào các vùng vô định hình, từ đó làm tăng khả năng chia cắt các mạch cellulose. Tuy nhiên nồng độ cao quá thúc đẩy quá trình than hóa như đã trình bày ở trên. Một bất lợi khác của nồng độ acid cao là những tác động tiêu cực đến môi trường. Việc thu hồi acid thải khó khăn và tốn thời gian, cho nên nồng độ acid 30-35% là phù hợp cho quá trình điều chế MCC từ sợi bông gòn.

Bảng 2: Kích thước hạt trung bình của mẫu MCC Merck, các MCC điều chế ở nồng độ acid 30% (MCC 30), ở 35% (MCC 35), ở 40% (MCC 40) và MCC-g-MA

Mẫu	Kích thước trung bình (μm)
MCC Merck	0,403
MCC 30	1,813
MCC 35	0,357
MCC 40	0,119
MCC-g-MA	0,495

Hình 4 trình bày đường cong phân phối kích thước hạt của ba mẫu: mẫu MCC thương mại Merck, mẫu MCC điều chế ở nồng độ acid 35%, và mẫu MCC điều



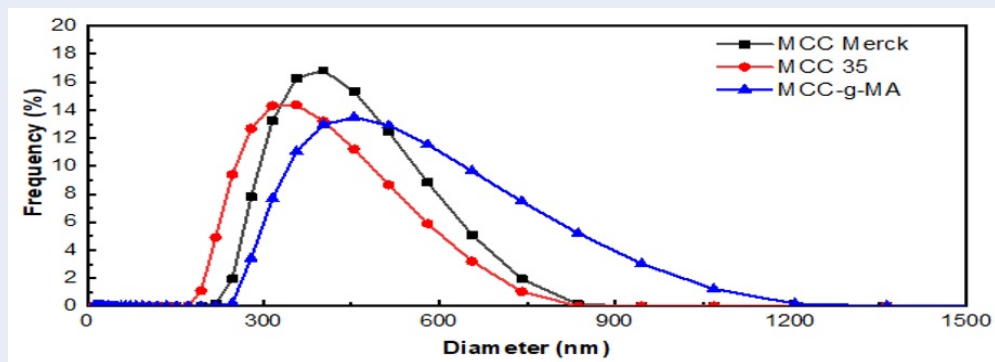
chế ở nồng độ acid 35%, sau đó được ghép MA. Nhìn chung đường cong phân bố theo kích thước hạt của mẫu MCC thương mại và mẫu được điều chế ở nồng độ acid 35% có nhiều nét tương đồng. Hai mẫu này cho thấy hình dáng đường cong tương tự nhau và hầu hết kích thước hạt nằm trong vòng từ 200 nm cho 900 nm, trong đó đỉnh của đường phân bố tập trung ở vùng 400 nm. Tuy nhiên về kích thước hạt trung bình, mẫu MCC điều chế nhỏ hơn một chút so với mẫu thương mại Merck. Điều này một lần nữa cho thấy nồng độ H₂SO₄ 35% là phù hợp để điều chế MCC từ sợi bông gòn.

Mẫu sau khi ghép MA (MCC-g-MA) cho thấy có sự thay đổi trên đường phân bố kích thước hạt. Theo đó, kích thước hạt trung bình tăng lên đến 0,495 μm (Bảng 2). Đường phân bố kích thước hạt cũng có dáng bè ra hơn so với hai đường còn lại, và phân bố từ vùng kích thước 0–250 μm đến vùng 1–200 μm . Điều này có thể được giải thích từ việc giảm tính ưa nước của MCC khi ghép MA⁴⁻⁶, do ít ưa nước hơn nên mẫu MCC-g-MA có xu thế tụ tập trong huyền phù với nước, làm tăng kích thước hạt của tiểu phân. Giảm độ phân tích nhiệt TGA (Hình 5) cũng cho thấy lượng nước hấp phụ ít hơn trong mẫu ghép MA. Cũng

có một hướng giải thích khác mà nhiều tác giả khác đồng tình cho việc tăng kích thước của mẫu ghép MA là do MA có thể ghép 1 hoặc 2 đầu MCC tạo ester hoặc diester²⁰. Hay nói cách khác việc nối các mạch MCC thông qua cầu nối MA làm cho kích thước của MCC tăng lên một chút. Tuy nhiên sự thay đổi kích thước hạt là không đáng kể, và các mẫu phân tích đều nằm trong giới hạn vật liệu micromet.

Phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Cellulose có cấu trúc bao gồm vùng kết tinh xen kẽ với vùng vô định hình, mỗi loại cellulose có nguồn gốc khác nhau thì phần trăm kết tinh cũng khác nhau. XRD là một trong những phương pháp phổ biến để khảo sát các thông số của vùng kết tinh và mật độ kết tinh cho cellulose. Hình 5 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của ba mẫu: mẫu MCC thương mại Merck, mẫu MCC điều chế ở nồng độ acid 35%, và mẫu MCC điều chế ở nồng độ acid 35%, sau đó được ghép MA. Giảm độ XRD cho thấy rằng các mẫu MCC điều chế trong phòng thí nghiệm có cấu trúc tinh thể tương tự với mẫu MCC Merck. Các đỉnh nhiễu xạ chính được quan sát ở $2\theta = 14,8; 16,4; 22,7$ và $34,9^\circ$, tương ứng cho các mặt phẳng nhiễu xạ 101, 101⁻, 002 và



Hình 4: Kích thước hạt của mẫu MCC Merck, mẫu chế tạo từ H₂SO₄ 35% (MCC 35) và xử lý với H₂SO₄ 35%, sau đó ghép MA (MCC-g-MA)

040. Quá trình ghép MA lên mạch cellulose không làm thay đổi vùng tinh thể của cellulose, điều này có thể giải thích, một mặt là do mật độ ghép nhỏ, mặt khác là MA chủ yếu phản ứng ở vùng vô định hình. Tuy nhiên chỉ số kết tinh là hoàn toàn khác nhau ở cả ba mẫu. Chỉ số kết tinh của MCC được tính toán từ giá cường độ của mũi kết tinh chính và cường độ của đường nền hay cường độ của vật liệu không kết tinh đo trong cùng điều kiện, được tính theo công thức dưới đây²¹:

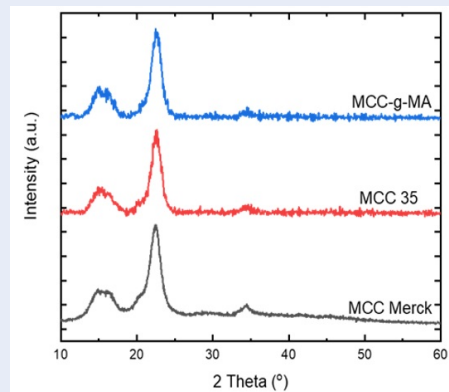
$$C = \frac{I_{002} - I_{non-cr}}{I_{002}} \times 100\%$$

Trong đó, C là chỉ số kết tinh; I₀₀₂ là cường độ mũi cao nhất của mặt mạng 002 tại giá trị 2θ = 22- 24°; I_{non-cr} là cường độ nhiễu xạ của vật liệu không kết tinh tại đường nền có 2θ = 18°.

Kết quả tương ứng của các mẫu được trình bày trong Bảng 3. Độ kết tinh của mẫu MMC từ sợi bông gòn cao hơn độ kết tinh của mẫu Merck, đường nền phẳng hơn cho thấy độ kết tinh tốt hơn. Điều này có thể giải thích là do nguồn cellulose ban đầu là bông bạch tuyết, có độ tinh khiết cao. Màu sắc mẫu MCC thu được cũng trắng sáng hơn so với mẫu Merck. MCC ghép MA cho giá trị độ kết tinh cao hơn mẫu chưa ghép, tương ứng với cường độ mũi d002 của mẫu ghép MA cao hơn mẫu chưa ghép. Hiện tượng này cũng đã được một vài tác giả lưu ý trong công trình của mình^{22,23}. Theo các tác giả trên thì trong quá trình ghép MA, các tác nhân cơ học đóng góp phần phá hủy phần vô định hình, và MA cũng tác động chủ yếu vào vùng vô định hình thông qua việc phá vỡ các liên kết hydrogen cũng như các liên kết β-1,4-glycoside trong cellulose. Hệ quả của các quá trình này là làm tăng phần trăm phần kết tinh.

Bảng 3: Độ kết tinh của mẫu MCC Merck, mẫu chế tạo từ H₂SO₄ 35% (MCC 35) và xử lý với H₂SO₄ 35%, sau đó ghép MA (MCC-g-MA)

Mẫu	Độ kết tinh (%)
MCC 35	90,23%
MCC-g-MA	92,94%
MCC Merck	81,81%

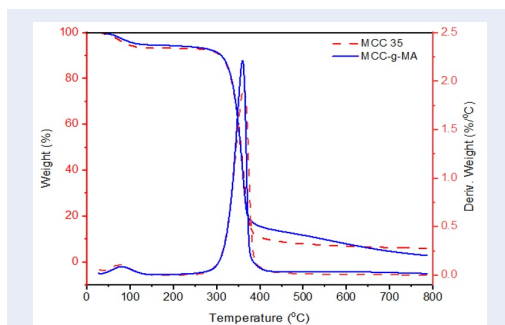


Hình 5: Giản đồ XRD của mẫu MCC Merck, mẫu chế tạo từ H₂SO₄ 35% (MCC 35) và mẫu xử lý với H₂SO₄ 35%, sau đó ghép MA (MCC-g-MA)

Phân tích nhiệt (TGA/DTG)

Bên cạnh tính chất thân thiện môi trường, cellulose là một vật liệu có khả năng chịu nhiệt khá tốt, có thể nhận thấy thông qua giản đồ phân tích nhiệt của hai mẫu MCC điều chế ở nồng độ acid 35% và mẫu MCC điều chế ở nồng độ acid 35%, sau đó ghép MA (Hình 6). Trong vùng nhiệt độ dưới 300 °C, kết quả cho thấy hai mẫu có một mũi mất nước ở vùng 80 °C, trong đó mẫu MCC chưa biến tính mất 6,8%

khối lượng, và mẫu MCC-g-MA mất 5,6% khối lượng. Như vậy việc ghép các tiểu phân MA lên mạch cellulose làm cho cellulose giảm tính ưa nước, đây là một điều thuận lợi trong việc sử dụng MCC biến tính làm pha gia cường cho vật liệu thân hữu cơ như là polymer. Trong các vùng nhiệt độ khác, kết quả cho thấy không có sự khác biệt đáng kể giữa hai mẫu. Nhiệt độ phân hủy của cả hai mẫu vào khoảng 360 °C, và gần như là phân hủy hoàn toàn khi nhiệt độ được nâng lên đến 500–600 °C. Như vậy giới hạn nhiệt độ sử dụng của MCC vào khoảng 300 °C, nếu so với thực tế ứng dụng của nhiều loại polymer khác nhau thì MCC biến tính và chưa biến tính hoàn toàn có thể đáp ứng được.



Hình 6: Giản đồ TGA/DTG của mẫu mẫu xử lý với H₂SO₄ 35% (MCC), và mẫu xử lý với H₂SO₄ 35%, sau đó ghép MA (MCC-g-MA)

Phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Các mẫu khảo sát được phân tích hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét và phân tích nguyên tố bằng đầu dò EDS ở những vị trí được lựa chọn trên hình SEM (Hình 7 và 8). Nhìn chung không có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu phân tích. Điều này cho thấy MCC điều chế trong phòng thí nghiệm có hình thái tương tự như mẫu MCC thương mại Merck, cũng như quá trình biến tính MCC cũng không làm thay đổi về mặt hình thái học của MCC ban đầu. Ảnh SEM cho thấy MCC có hình dạng sợi với các bề mặt góc cạnh xấp xỉ và nhám. Kích thước hạt trung bình khoảng 10 μm và chiều dài của sợi khoảng 90 μm. Sự tụ hợp của MCC cũng được nhận thấy tại nhiều vị trí trên hình SEM, đặc biệt là mẫu thương mại, điều này có thể là do mẫu thương mại đã được điều chế lâu ngày và đã hút ẩm trong quá trình bảo quản. Phân tích độ tương phản hình học trên các hình SEM không cho thấy sự hiện diện của pha nào khác, chứng tỏ mẫu có độ tinh khiết cao. Điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích bằng đầu dò EDS tích hợp trong máy SEM (Hình 8), theo đó các mẫu phân tích chỉ chứa hai nguyên tố chủ yếu là carbon và oxygen.

KẾT LUẬN

Cellulose vi tinh thể (MCC) đã được điều chế từ sợi bông gòn thương phẩm (bông gòn Bạch Tuyết) bằng phương pháp thủy phân với H₂SO₄ ở các nồng độ khác nhau, nhiệt độ phản ứng là 50 °C. Kết quả cho thấy nồng độ tối ưu của acid là 35%, kích thước hạt thu được nằm trong vùng micromet, và mẫu MCC chế tạo được cho thấy các tính cấu trúc, hình thái tương tự như mẫu MCC thương mại của Merck. Kết quả cũng cho thấy MA đã được ghép thành công trên mạch MCC. Nhìn chung quá trình ghép MA lên mạch cellulose không làm thay đổi hình thái học hay khả năng chịu nhiệt của MCC. Tuy nhiên chỉ số kết tinh của mẫu MCC-g-MA có tăng nhẹ so với mẫu MCC, kết quả của việc phá hủy vùng vô định hình của cellulose trong quá trình ghép. Thay đổi đáng kể nhất của mẫu ghép so với mẫu không ghép, ngoài phổ FTIR, thì có thể kể đến độ giảm độ ưa nước của mẫu ghép. Điều này cho phép liên tưởng đến việc nhóm C=C được ghép lên mạch cellulose đã thể hiện vai trò của mình. Tóm lại, hai dạng vật liệu MCC chế tạo được (mẫu MCC và MCC-g-MA) hứa hẹn sẽ là những chất gia cường tốt, thân thiện môi trường cho nhiều polymer nền khác nhau.

LỜI CẢM ƠN

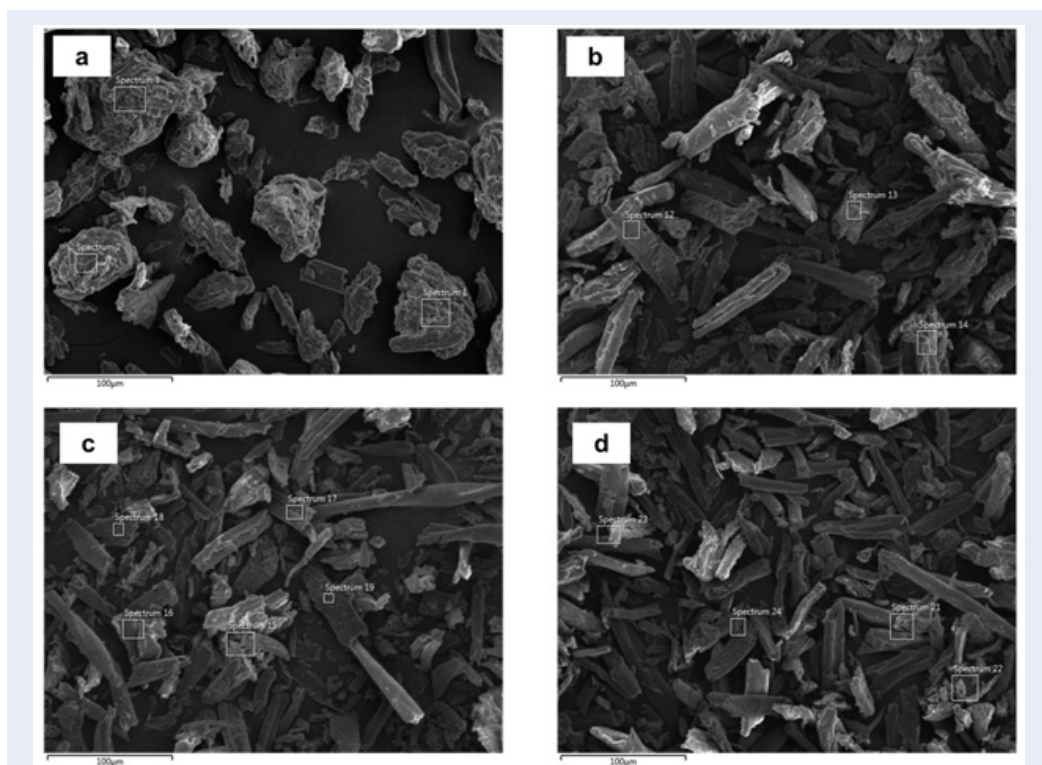
Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn với sự tài trợ của đề tài nghiên cứu khoa học bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2019-17 và Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2020-18-11.

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

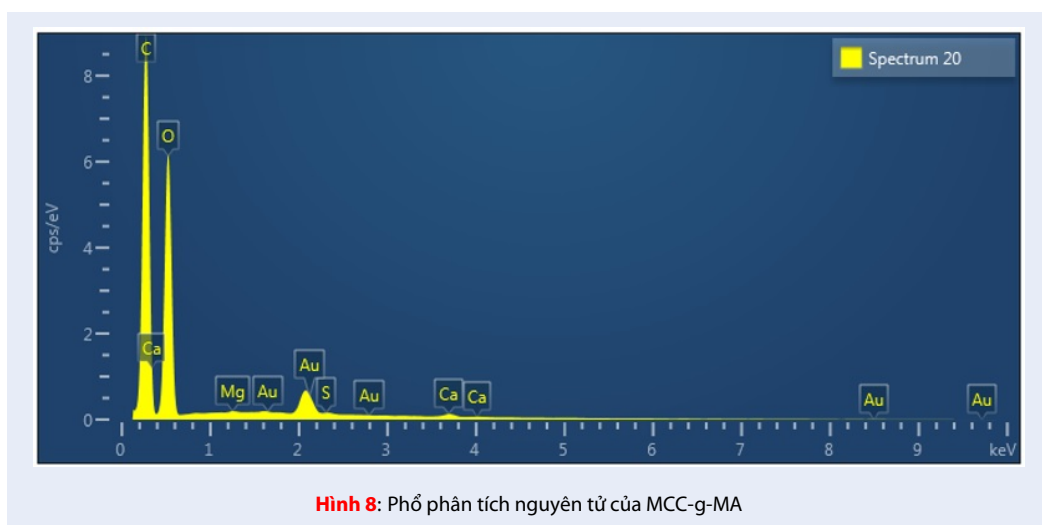
MCC: Cellulose vi tinh thể
 MA: Maleic Anhydrit
 MCC-g-MA: MCC ghép Maleic Anhydrit
 NCC: Nano tinh thể cellulose
 PHB: Polyhydroxybutyrate
 PEG: Polyethylene glycol
 FTIR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
 SEM - EDS: Kính hiển vi điện tử quét kết hợp phân tích nguyên tố
 XRD: Nhiễu xạ tia X
 TGA: Phân tích nhiệt – dung trọng

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm nghiên cứu cam kết không có xung đột lợi ích.



Hình 7: Ảnh SEM của mẫu MCC Merck (a), các mẫu MCC điều chế ở nồng độ acid 30% (b), ở nồng độ 35% (c), và mẫu MCC-g-MA (d)



Hình 8: Phổ phân tích nguyên tử của MCC-g-MA

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Phạm Thị Lệ Chi, Nguyễn Ngọc Ân: thực nghiệm, chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi, phân biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Zadorecki P, Flodin P. Surface modification of cellulose fibers. II. The effect of cellulose fiber treatment on the performance of cellulose-polyester composites. *J Appl Polym Sci*. 1985;30(10):3971-83; Available from: <https://doi.org/10.1002/app.1985.070301003>.
- Tee YB. Thermally grafting aminosilane onto kenaf-derived cellulose and its influence on the thermal properties of poly (lactic acid) composites, *BioResources*. 2013;8(3):4468-83; Available from: <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4468-4483>.
- Cheng D, Wen Y, Wang L, An X, Zhu X, Ni Y. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulose nano-crystals to improve its dispersity. *Carbohydr Polym*. 2015;123:157-63; PMID: 25843847. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.035>.
- Melo JCP, da Silva Filho EC, Santana SAA, Airoidi C. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*. 2009;346(1-3):138-45; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.006>.
- Tang L, Huang B, Yang N, Li T, Lu Q, Lin W et al. Organic solvent-free and efficient manufacture of functionalized cellulose nanocrystals via one-pot tandem reactions. *Green Chem*. 2013;15(9):2369-73; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3gc40965a>.
- Teacă C-A. Maleic anhydride treatment of softwood-effect on wood structure and properties. *Cellul Chem Technol*. 2014;48(9-10):863-8;.
- Dalena F. *Bioenergy systems for the future: prospects for bio-fuels and biohydrogen*, Woodhead Publishing; 2017;.
- Chen H. *Chemical composition and structure of natural lignocellulose*, *Biotechnology of lignocellulose*, Springer; 2014. p. 25-71; Available from: https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2.
- Agbor VB, Cicek N, Sparling R, Berlin A, Levin DB. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnol Adv*. 2011;29(6):675-85;.
- Cataldi A, Deflorian F, Pegoretti A. Poly 2-ethyl-2-oxazoline/microcrystalline cellulose composites for cultural heritage conservation: mechanical characterization in dry and wet state and application as lining adhesives of canvas. *Int J Adhes Adhes*. 2015;62:92-100; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.07.002>.
- Kar KK. *Handbook of polymer nanocomposites processing, performance and application*, Springer; 2015; Available from: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45229-1>.
- Suzuki K, Sato A, Okumura H, Hashimoto T, Nakagaito AN, Yano H. Novel high-strength, micro fibrillated cellulose-reinforced polypropylene composites using a cationic polymer as compatibilizer. *Cellulose*. 2014;21(1):507-18; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0143-9>.
- Chirayil CJ, Mathew L, Hassan PA, Mozetic M, Thomas S. Rheological behaviour of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites. *Int J Biol Macromol*. 2014;69:274-81; PMID: 24877644. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.05.055>.
- Dehnad D, Emam-Djomeh Z, Mirzaei H, Jafari SM, Dadashi S. Optimization of physical and mechanical properties for chitosan-nanocellulose biocomposites. *Carbohydr Polym*. 2014;105:222-8; PMID: 24708973. Available from: [10.1016/j.carbpol.2014.01.094](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.094).
- Gabr MH, Phong NT, Okubo K, Uzawa K, Kimpara I, Fujii T. Thermal and mechanical properties of electrospun Nano-celulose reinforced epoxy nanocomposites. *Polym Test*. 2014;37:51-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.04.010>.
- Lee J-A, Yoon M, Lee E, Lim D, Kim K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers (CNFs) from microcrystalline cellulose (MCC) and CNF/polyamide 6 composites. *Macromol Res*. 2014;22(7):738-45; Available from: <https://doi.org/10.1007/s13233-014-2121-y>.
- Lelekakis N, Wijaya J, Martin D, Susa D. The effect of acid accumulation in power-transformer oil on the aging rate of paper insulation. *IEEE Electr Insul Mag*. 2014;30(3):19-26; Available from: <https://doi.org/10.1109/MEI.2014.6804738>.
- Lokshina I. Microcrystalline cellulose: extraction and analysis, *Proceedings of the fourteenth Israeli-Russian Bi-national Workshop*; 2015. p. 101-6;.
- Kale RD, Bansal PS, Gorade VG. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose. *J Polym Environ*. 2018;26(1):355-64; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0936-2>.
- Zuo Y, Gu J, Yang L, Qiao Z, Tan H, Zhang Y. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. *Int J Biol Macromol*. 2013;62:241-7; PMID: 23999015. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.032>.
- Terinte N. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Ber*. 2011;89(1):118-31;.
- Melo JCP, da Silva Filho EC, Santana SAA, Airoidi C. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*. 2009;346(1-3):138-45; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.006>.
- Tang L, Huang B, Yang N, Li T, Lu Q, Lin W et al. Organic solvent-free and efficient manufacture of functionalized cellulose nanocrystals via one-pot tandem reactions. *Green Chem*. 2013;15(9):2369-73; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3gc40965a>.

Fabrication and modification of a microcrystalline cellulose (MCC) prepared from cotton yarn

Pham Thi Le Chi^{1,2}, Nguyen Ngoc An^{1,2,*}



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

ABSTRACT

Cotton fibers were used to prepare the microcrystalline cellulose (MCC) by hydrolysis in acidic H_2SO_4 medium at different concentrations and heating. The prepared MCC sample was further grafted with maleic anhydride (MA) as an eco-friendly compatibilizer. Physicochemical properties of the fabricated materials were analyzed in comparison with those of the commercial Merck MCC one. The samples were subjected to infrared spectroscopy (FTIR) to confirm the purity of cellulose structure and the presence of MA grafted on MCC chains. The size distribution curve analysis showed that the MCC sample prepared under optimal conditions gave the same distribution as the commercial one, and the grafted sample gave a larger average size due to the aggregation. The X-ray spectroscopy (XRD) showed that the crystal structure was preserved through the modulation processes. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to compare the heat resistance of the samples. Scanning electron microscopy (SEM) indicated that the prepared samples had similar morphology with Merck's MCC.

Key words: MCC, microcrystalline cellulose, MCC-g-MA, cotton yarn, acid hydrolysis

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Hồ Chí Minh City

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Nguyen Ngoc An, Faculty of Chemistry, University of Science, Hồ Chí Minh City

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: nnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 27-9-2021
- Accepted: 24-8-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1136



Copyright

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



Cite this article : Chi P T L, An N N. Fabrication and modification of a microcrystalline cellulose (MCC) prepared from cotton yarn. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2287-2296.