

# Ảnh hưởng của phụ gia trợ oxy hóa đến khả năng phân hủy sinh học của màng Polyethylen

• **La Thị Thái Hà**

Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 11 năm 2015, nhận đăng ngày 18 tháng 11 năm 2015)

## TÓM TẮT

Bài báo khảo sát vai trò của chất phụ gia trợ oxy hóa Eco.Degradant PD04 đến khả năng giảm cấp vật lý và sinh học của màng LDPE ở các điều kiện: nhiệt độ, tia UV và thời tiết tại thành phố Hồ Chí Minh theo thời gian. Kết quả cho thấy theo hàm lượng tăng của phụ gia PD04 từ 0 - 6 phr thì khả năng giảm cấp của LDPE tăng dần (ứng suất đứt và độ dẫn đứt giảm dần), nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt nhất so với tia UV: Trong cùng hàm lượng

6 phr chất PD04 thì độ bền kéo của mẫu A6T6 ở nhiệt độ 80 oC trong 60 giờ giảm hoàn toàn trong khi đó mẫu A6UV24 chiếu tia UV trong thời gian 24 giờ thì độ bền kéo giảm khoảng 35 %. Về khả năng phân hủy sinh học (PHSH) theo mô hình MODA cho thấy mẫu A6T60 bị giảm cấp cơ lý mạnh nhất đã bắt đầu có hiệu lực đối với các vi sinh vật (VSV) và đạt được độ PHSH ở khoảng 34% trong thời gian 45 ngày.

**Từ khóa:** Polyethylen, LDPE, phân hủy sinh học, trợ oxy hóa, oxodegradable

## 1. GIỚI THIỆU

Theo nghiên cứu của California State University Chico Research Foundation[6], thì những túi nhựa hay màng film từ LDPE gắn mác oxodegradable và UV-degradable không có phân hủy sinh học mà chỉ bị giảm cấp thành những mảnh nhỏ, sau đó phải mất hàng thập kỉ sau mới phân hủy hoàn toàn. Tuy nhiên, vai trò của các vi sinh vật trong môi trường có ảnh hưởng như thế nào tới sự giảm cấp này đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu và nhận xét rằng: phân tử polyme cần phải có sự giảm cấp trọng lượng phân tử tới một mức độ nào đó thì vai trò tác động của vi sinh vật sau đó mới có hiệu quả. Chiellini. (2004) đã theo dõi sự tạo thành CO<sub>2</sub> trong suốt quá trình phân hủy sinh học (PHSH) của màng LDPE với

phụ gia trợ oxy hóa. Trước khi đem đi đo mức độ PHSH, vật liệu được ủ 44 ngày ở 55 °C và điều này đã làm giảm trọng lượng phân tử trung bình M<sub>w</sub> xuống còn 6,7 kDa. Sau đó, mẫu được trộn với compost đã chín như là một nguồn chất nền có chứa các giống vi sinh vật (VSV), kiểm soát độ ẩm rồi ủ tại nhiệt độ 55 °C và quan sát trong khoảng 1 năm thấy sự mùn hóa đạt 80 % trong phân compost.

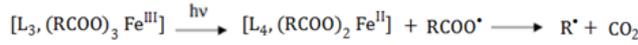
Jakubowicz (2003) sử dụng màng LDPE có chất trợ oxy hóa được xử lí nhiệt trước, khối lượng phân tử trung bình M<sub>w</sub> giảm còn khoảng 5000 Da và cũng sử dụng môi trường compost để ghi nhận lượng CO<sub>2</sub> thoát ra trong 6 tháng và kết quả đạt được là sự mùn hóa lên tới 60 %. Kết quả của

Chiellini và Jakubowicz cung cấp những bằng chứng rõ ràng nhất về khả năng PHSH của PE có dùng chất trợ oxy hóa.

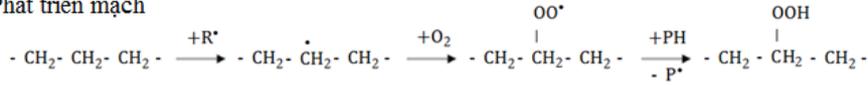
Đối chiếu kết quả từ nhiều nghiên cứu khác nhau, người ta phát hiện ra rằng, sự oxy hóa diễn

ra càng mạnh và kết quả là khối lượng trung bình  $M_w$  giảm xuống còn 5000 Da là một yếu tố quan trọng quyết định tới sự PHSH trong một khoảng thời gian hợp lý là có đáng kể.

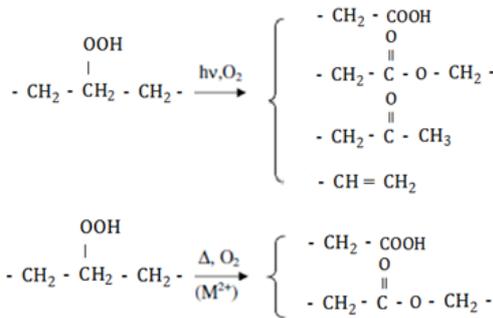
**Khoi mào**



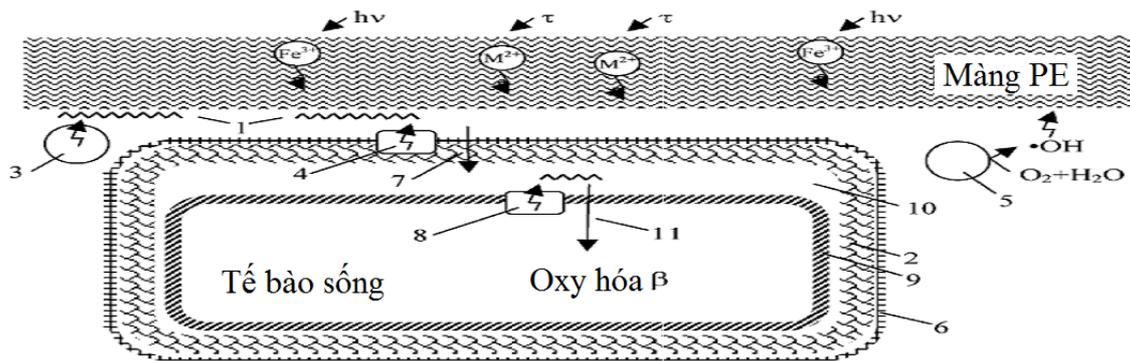
**Phát triển mạch**



**Ngắt mạch**



**Hình 1.** Cơ chế phân hủy quang của Polymer



**Hình 2.** Những khả năng xảy ra trong cơ chế PHSH của PE

Bằng sự oxy hóa, những phân tử PE bị giảm cấp thành những phân tử nhỏ hơn, có  $M_w$  thấp với những nhóm cacboxylic (1). Những phân tử này vẫn còn quá lớn để có thể đi qua màng tế bào (2). Do đó, chỉ có những enzyme ngoại bào (3); hoặc những enzyme gắn trên màng tế bào (4) mới có khả năng oxy hóa tiếp tục những mảnh phân tử ấy. Một số enzyme có thể tác động gián tiếp thông qua các gốc tự do có thể tan trong nước (5). Các tác

chất sinh học (6) nằm trên bề mặt màng tế bào kết dính tế bào với vật liệu và huy động những phân tử PE đã bị giảm cấp có kích thước nhỏ, tan được trong nước đi qua màng tế bào (7) và có thể được chuyển hóa bởi enzyme (8) trong tế bào chất (9) hoặc bào chất (10) hoặc cả hai. Thậm chí những phân tử có kích thước lớn hơn (11) cũng có thể được vận chuyển xuyên qua tế bào chất và có thể hoàn toàn được tiêu hóa trong cơ chế  $\beta$ -oxidation.

Như vậy với các màng LDPE có sự tham gia của phụ gia trợ oxy hóa dưới tác động của các tác nhân vật lý như UV, nhiệt độ, thời tiết,... thì sự giảm cấp sẽ xảy ra nhanh hơn và tạo điều kiện cho màng có khả năng phân hủy sinh học sau đó ở những điều kiện thích hợp.

Trong bài báo này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của chất trợ oxy hóa Eco-Degradant PD04 (< 6 phr so với LDPE) đến quá trình giảm cấp của LDPE trong các điều kiện thử nghiệm khác nhau như: tia UV, nhiệt độ và thời tiết thành phố Hồ Chí Minh cũng như khả năng phân hủy sinh học theo thiết kế mô hình MODA [4].

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1 Nguyên liệu

LDPE: Hãng sản xuất: Titan Chemicals; Chỉ số chảy: 5 g/10 phút (ASTM 1238); Khối lượng riêng: 0,922 g/cm<sup>3</sup> (ASTM 1505)

Phụ gia trợ oxy hóa: Eco-Degradant PD04; Hãng sản xuất - Behn Meyer Polymers Manufacturing Sdn Bhd; Khối lượng riêng: 0,94 g/cm<sup>3</sup> (ISO 2781).

Chất lượng Compost sau khi ủ (Đo tại Trung tâm Quatest 3) : Tỷ lệ C/N: 10,60:1; Độ ẩm: w = 55,94 % ; pH = 8; Không có mùi NH<sub>3</sub> bay lên; Không thu hút côn trùng.

### 2.2 Quá trình tạo màng

Sử dụng thiết bị kéo màng Brabender ở nhiệt độ 180-175-170 °C vận tốc quay 60 vòng/phút tạo bề dày d = 0,043 mm

### 2.3 Thiết bị và các tiêu chuẩn đánh giá

Phương pháp chiếu UV: ASTM G155-00 ; Sấy nhiệt: ASTM D 5510-94-01; Cơ tính của màng: ASTM D638M-00; Phân tích nhiệt TGA: tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút; môi trường oxy; Đánh giá mức độ phân hủy sinh học: ISO 14855-02

### 2.4 Nội dung nghiên cứu

a) Khảo sát khả năng giảm cấp vật lý của màng LDPE có trộn phụ gia trợ oxy hóa PD04 với các tỉ lệ khác nhau (0 - 6 phr) dưới ảnh hưởng của các tác nhân và thời gian khác nhau:

- Tia UV: bước sóng UV340nm, chiếu trong thời gian 12h, 18h và 24 giờ ở nhiệt độ 50 °C.

- Nhiệt độ: Mẫu được sấy ở 85 °C trong khoảng thời gian 24 giờ, 42 giờ, 60 giờ.

- Thời tiết Tp. Hồ Chí Minh (tháng 10 -12)

b) Bước đầu thử nghiệm mô hình MODA để đánh giá về khả năng phân hủy sinh học đối với màng LDPE sau khi đã bị giảm cấp vật lý.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 3.1 Ảnh hưởng của thời gian chiếu tia UV lên sự giảm cấp của màng LDPE

Đối với các mẫu màng LDPE chứa phụ gia chưa lão hóa (AxUV0), kết quả ứng suất kháng đứt  $\sigma_{kd}$  không khác nhau nhiều trong khi độ giãn dài giảm nhẹ từ 188% xuống còn 180% theo hàm lượng tăng của chất trợ oxy hóa PD04. Kết quả trên cho thấy với hàm lượng PD04 nhỏ hơn 6 phr thì quá trình gia công tạo màng không có ảnh hưởng đến độ bền cơ lý sản phẩm. Tuy nhiên đối với các mẫu bị lão hóa tia UV thì khi thời gian chiếu tăng lên thì cơ tính của các mẫu thể hiện qua ứng suất kháng đứt và độ giãn dài đều giảm dần kể cả mẫu có và không có phụ gia trợ oxy hóa PD04 (Bảng 1). Độ giảm cơ tính xảy ra rõ rệt nhất là sau khoảng 18 giờ chiếu UV và độ giảm này tỉ lệ thuận với lượng phụ gia có trong mẫu. Điều này có thể giải thích như sau: dưới tác dụng của tia UV cùng nhiệt độ, chất trợ oxy hóa PD04 hấp thụ O<sub>2</sub>, tạo ra các nối peroxide trong mạch LDPE. Các nối này không bền và sẽ bị phân hủy thành các gốc tự do, các gốc tự do tiếp tục tấn công vào các mạch LDPE để tạo ra các gốc tự do mới, đồng thời làm giảm chiều dài mạch LDPE. Tốc độ quá trình này phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ chất khơi mào, nồng độ càng cao, quá trình tạo gốc tự do và cắt mạch diễn ra càng nhanh.

**Bảng 1.** Kết quả ảnh hưởng thời gian chiếu UV lên sự giảm cấp của màng LDPE

Kí hiệu mẫu	A0UV0	A0UV18	A0UV24	A3UV0	A3UV18	A3UV24	A6UV0	A6UV18	A6UV24
$\sigma_{kd}$ (MPa)	<b>21,87</b>	20,04	19,21	<b>22,37</b>	19,28	16,46	<b>22,42</b>	18,63	14,16
Độ dẫn đứt $\epsilon$ (%)	<b>188</b>	153	113	<b>181</b>	136	78	<b>180</b>	125	67

Giải thích kí hiệu: AxUVy

Ax, x = 0; 3; 6: tỉ lệ phần khối lượng chất phụ gia trợ oxy hóa PD04 / 100 g LDPE;

y = 0; 18; 24: Thời gian chiếu tia UV tương ứng lần lượt là 0; 18; 24 giờ

### 3.2 Ảnh hưởng của thời gian sấy nhiệt lên sự giảm cấp của màng LDPE

Giống như trường hợp chiếu tia UV, sự giảm tính chất cơ lý xảy ra không đồng đều ở các mẫu (A0Ty, A3Ty, A6Ty). Càng tăng thời gian sấy nhiệt, sự chênh lệch này càng rõ ràng. Tính chất cơ lý của mẫu không chứa phụ gia trợ oxy hóa (A0Ty) vẫn tiếp tục giảm, nhưng giảm không nhanh bằng mẫu có phụ gia trợ oxy hóa (mẫu A6Ty). Điều này được kiểm chứng qua kết quả phân tích nhiệt DSC (Hình 3a) cho thấy khả

năng phân hủy nhiệt của chất trợ oxy hóa PD04 xảy ra ở khoảng 70,8 °C tạo gốc tự do khơi mào cho quá trình phân hủy nhiệt, thúc đẩy quá trình phân hủy mẫu LDPE được nhanh hơn nên dẫn đến tính chất của mẫu A6T0 không còn ở dạng màng mà bị gãy vụn ra. Trong khi đó kết quả TGA (Hình 3b và 3c) cho thấy cùng sấy nhiệt 42 giờ nhưng hàm lượng của phụ gia khác nhau là 3 phr và 6 phr có sự phân hủy khác nhau: mẫu A3T42 đường DTG chỉ có hai đỉnh ở 371,3 °C và 447,6 °C, còn mẫu A6T42 đường DTG có ba đỉnh rất rõ rệt ở 244,6°C; 376°C và 472,4°C.

**Bảng 2.** Kết quả ảnh hưởng thời gian sấy nhiệt lên sự giảm cấp của màng LDPE

Kí hiệu mẫu	A0T0	A0T42	A0T60	A3T0	A3T42	A3T60	A6T0	A6T42	A6T60
$\sigma_{kd}$ (MPa)	<b>21,87</b>	19,47	17,96	<b>22,37</b>	20,89	10,97	<b>22,42</b>	20,00	0
Độ dẫn đứt $\epsilon$ (%)	<b>188</b>	27	15	<b>181</b>	16	8	<b>180</b>	12	0

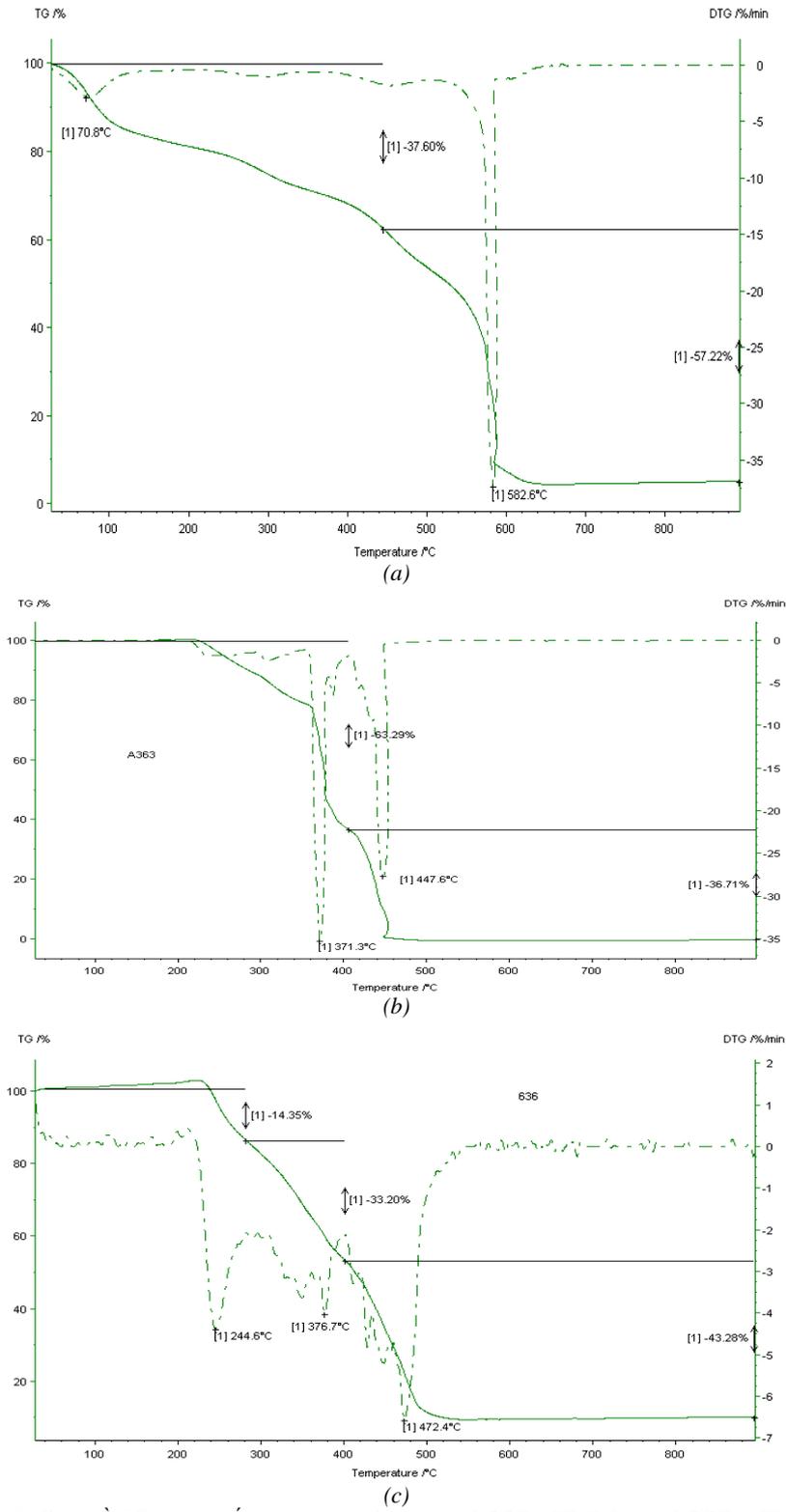
Giải thích kí hiệu: AxTy

y = 0; 42; 60: thời gian sấy nhiệt tương ứng lần lượt là 0; 42; 60 giờ ở 80 °C.

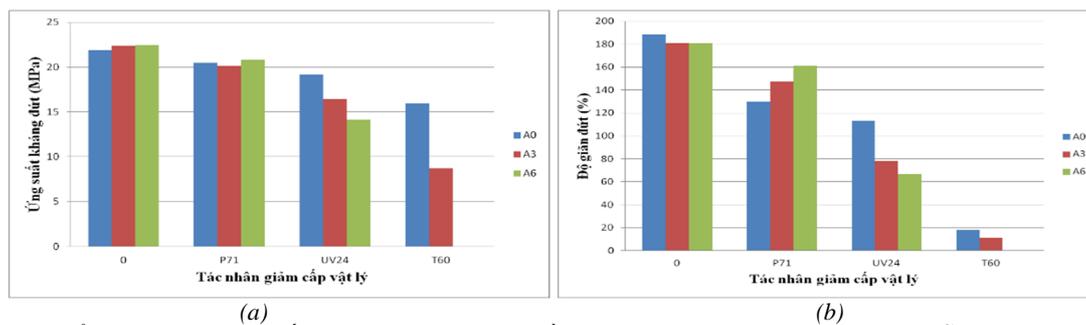
### 3.3 Đánh giá sự giảm cấp màng LDPE

Từ hình 4 ta có thể thấy được rằng sau một thời gian xử lí mẫu bằng cách phơi ngoài trời, chiếu UV và sấy nhiệt thì cơ tính của tất cả các mẫu (có hoặc không có phụ gia trợ oxy hóa) đều giảm so với mẫu ban đầu khi chưa xử lí. Tuy nhiên, sự giảm cơ tính này là không giống nhau với các tác nhân và thời gian xử lí khác. Mẫu có

độ giảm cấp nhiều nhất là mẫu được sấy nhiệt ở 80°C sau 60 giờ, còn mẫu có độ giảm cấp ít nhất là mẫu được phơi 71 ngày trong thời tiết ở Tp HCM (Mẫu Ax P71: x = 0; 3; 6: tỉ lệ phần khối lượng chất phụ gia trợ oxy hóa PD04/100 g LDPE). Như vậy, ta có thể thấy là phụ gia trợ oxy hóa PD04 nhạy nhiệt hơn so với tia UV và thời tiết Tp HCM.



Hình 3. Giảm đồ TGA của chất trợ oxy hóa PD04 (a) ; LDPE A3T42 (b) và LDPE A6T42 (c)



Hình 4. Ảnh hưởng của thời tiết, tia UV và nhiệt lên độ bền kháng đứt (a) và độ giãn đứt (b) của mẫu màng LDPE

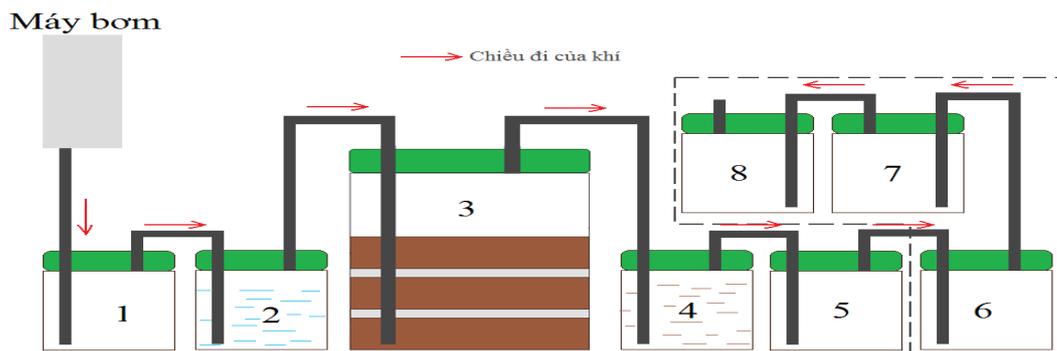
### 3.4 Bước đầu thiết kế mô hình MODA để đánh giá khả năng PSHH của màng LDPE

Quá trình đo khối lượng CO<sub>2</sub>, đánh giá khả năng PSHH.[4,5] Để đo lượng CO<sub>2</sub> sinh ra, đánh giá mức độ phân hủy của màng LDPE có trộn phụ gia trợ oxy hóa đã được phân hủy trước đó, ta thiết kế 4 hệ thống đo:

- Hệ thống thứ nhất chỉ chứa compost- thu nhận lượng CO<sub>2</sub> thoát ra từ khối compost.

- Hệ thống thứ hai và ba chứa compost và LDPE đã được cắt vụn (diện tích bề mặt < 1 cm<sup>2</sup>) với hai tỉ lệ chất PD04 khác nhau. Mục đích của hệ thống 2 và 3 là thu nhận lượng CO<sub>2</sub> thoát ra không chỉ từ compost mà còn từ sự phân hủy LDPE có trong đó.

- Hệ thống thứ tư chứa compost và Polylacticaxit (PLA ) có khả năng PSHH.



Hình 5: Mô hình dụng cụ MODA

Trong đó:

Bình 1: Chứa sodalime

Bình 4: Chứa dd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Bình 6+7: Chứa Sodalime

Bình 2: Chứa nước

Bình 5: Chứa Silicagel

Bình 8: Chứa Silicagel

Bình 3: Chứa compost và mẫu

Bảng 3. Khả năng phân hủy sinh học của các mẫu sau 45 ngày

Hệ thống	Khối lượng CO <sub>2</sub> lý thuyết (mg)	Khối lượng CO <sub>2</sub> thu được (mg)	Khối lượng CO <sub>2</sub> thu được từ Polymer (mg)	Độ phân hủy PH (%)
Hệ thống 1: Compost	-	975,90	-	-
Hệ thống 2: A3T60	29543,00	3665,90	2690,00	<b>9,10</b>
Hệ thống 3: A6T60	30485,70	11431,70	10455,80	<b>34,29</b>
Hệ thống 4: PLA	6111,00	5906,00	4930,10	<b>80,67</b>

Dựa trên những kết quả thu được, nhiệt là tác nhân gây nên sự giảm cấp nhiều nhất cho màng LDPE (đánh giá qua sự giảm cấp ứng suất kháng đứt và độ giãn dài). Do đó mẫu A3T60 (hệ thống 2) và A6T60 (hệ thống 3) được đem ủ trong compost, đánh giá khả năng PSHH của màng LDPE. Bên cạnh đó, ta chọn PLA - một loại Polymer có khả năng PSHH (hệ thống 4) để đánh giá về khả năng PSHH của màng LDPE khảo sát.

Đo khối lượng CO<sub>2</sub> lý thuyết sinh ra từ 10g mẫu:

$$CO_{2lt} = (m_{mẫu} / M_{mẫu}) \times 44 \times (100 - \%PD04) / 100$$

$m_{mẫu}$ : khối lượng mẫu đem PSHH;

$M_{mẫu}$ : khối lượng mol của một mắt xích ( $M_{CH_2} = 14$ ;  $M_{PLA} = 90$ ).

Độ phân hủy PH3 (mẫu có 3prh - A3T60):

$$PH3 = 100\% \times (CO_{2(c+3)} - CO_{2c}) / CO_{2(t3)}$$

$CO_{2c}$ ;  $CO_{2(c+3)}$ ;  $CO_{2(t3)}$  - lần lượt tương ứng với khối lượng CO<sub>2</sub> từ hệ thống compost1 (không có polymer), hệ thống compost có mẫu polymer và CO<sub>2</sub> lý thuyết.

- Với sự trợ giúp của phụ gia trợ oxy hóa PD04 thì màng LDPE sau khi sấy lão hóa ở 80°C trong 60 giờ thì đã có khả năng PSHH, tuy nhiên với mẫu 6 prh PD04 làm cho các mạch phân tử PE phân rã mạnh hơn tạo ra các mảnh với kích thước nhỏ hơn (trọng lượng phân tử thấp hơn) nên VSV có khả năng phân hủy được chúng cao hơn (34,29%), trong khi đó với mẫu có 3 prh PD04 sau khi lão hóa nhiệt vẫn còn ở dạng màng dòn được mang đi ủ compost thì độ PSHH chỉ đạt được khoảng 9,1% (Bảng 3). Kết quả cũng cho thấy mức

độ ảnh hưởng của quá trình giảm cấp vật lý tới khả năng PSHH của màng LDPE.

- Trong hệ thống thử nghiệm PSHH màng LDPE có kết hợp so sánh với màng polymer PLA (loại polymer tự hủy làm đối chứng đã giảm cấp được 80,67%) đã phần nào minh chứng được ảnh hưởng của chất trợ oxy hóa PD04 tới sự giảm cấp vật lý cũng như quá trình PSHH sau đó đối với màng LDPE.

#### 4. KẾT LUẬN

Kết quả khảo sát cho thấy quá trình giảm cấp vật lý của màng LDPE phụ thuộc vào nhiều tác nhân: tia UV, nhiệt độ, thời tiết và tỉ lệ phụ gia trợ oxy hóa PD04 có trong mẫu. Đối với các mẫu chiếu tia UV trong 24 giờ thì mẫu A6UV24 với hàm lượng chất trợ oxy hóa là 6 prh có độ giảm cấp cao nhất so với mẫu chưa lão hóa ( $\Delta\sigma_{kd} = 36,84\%$ ;  $\Delta\varepsilon = 62,94\%$ ), còn các mẫu lão hóa nhiệt ở 85° C thì thấy tới 60 giờ mẫu đã bị giảm cấp rất nhiều (dòn và rã thành miếng - A6T60) chứng tỏ rằng phụ gia PD04 bị ảnh hưởng của nhiệt độ mạnh hơn do với tia UV ở điều kiện khảo sát.

Về khả năng PHSS cho thấy đối với mẫu A6T60 cũng đã bắt đầu có hiệu lực ở những mức độ nhất định so với mẫu A3T60 (chỉ đạt được 9,1% sau 45 ngày) trong khi đó mẫu polymer tự hủy PLA đã phân hủy được hơn 80% ở cùng điều kiện. Điều này chứng tỏ rằng màng PE muốn PHSS được thì trước đó nó cần phải giảm cấp đến một mức độ nhất định nào đó, việc đánh giá sự giảm cấp dựa đó vào sự thay đổi tính chất cơ lý của màng LDPE hỗ trợ cho nghiên cứu này

# Effect of oxodegradable additives to biodegradation ability of LDPE film

- **La Thi Thai Ha**

University of Technology, VietNam Nation University – HCMC

## ABSTRACT

*This paper presents the influence of oxodegradable additive – Eco.Degradant PD-04 to LDPE film in the following conditions including: temperature, UV radiation and the weather in Ho Chi Minh City. The results showed that increasing amount of additive PD04 from 0-6 phr led to the increase in the degradation of LDPE film (tensile strength and elongation were decreased).*

*The temperatures have significantly affected UV radiation: tensile strength of sample A6T6 (6 phr PD04) at a temperature of 80° C for 60 hours reduced completely while (A6UV24) UV radiation in a 24 hour period, the tensile strength decreased by 35%. The model MODA demonstrated the biodegradation ability of sample A6T6 at 34% during 45 days.*

**Key word:** oxodegradable, degradant, biodegradation.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Catia Bastioli, Handbook of Biodegradable Polymers, *Rapra Technology* (2005).
- [2]. Dr. Rolf-Joachim Muller, Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing, *Gesellschaft fur Biotechnologische Forschung mbH*, Braunschweig, Germany (2003).
- [3]. Marek Koutny et al, Biodegradation of polyethylene films with pro-oxidant additives, *Chemosphere* 64, page 1243–1252 (2006).
- [4]. Masahiro Funabashi \*, Fumi Ninomiya and Masao Kunioka, Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2, *Molecular Sciences*, ISSN 1422-0067 (2009).
- [5]. California State University Chico Research Foundation, Performance Evaluation of Environmentally Degradable Plastic Packaging and Disposable Food Service Ware - Final Report, *California Integrated Waste Management Board* (2007).