

# Cải thiện tính chất cơ lý và độ kháng thấm nước của màng polyvinyl ancol bằng graphen oxite

Nguyễn Tường Vy\*, Lê Hà Vũ Duy



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

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này graphene oxide (GO) được chế tạo bằng phương pháp Hummers cải tiến, màng Polyvinyl ancol (PVA) và nanocomposite polyvinyl ancol gia cường graphene oxide (PVA/GO) được chế tạo bằng con đường đổ màng đơn giản. Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy sự tương hợp và phân tán tốt của graphene oxide (GO) trên nền PVA. Bên cạnh đó, màng nanocomposite thu được khi có mặt thêm thành phần graphene oxite với hàm lượng rất nhỏ chỉ 0,6 % phr đã góp phần làm tăng độ bền kéo của màng lên 10,11 %, modul Young tăng 12,24 % và có độ trương nở trong nước giảm đáng kể trong 4 giờ ngâm liên tục. Màng nanocomposite cho kết quả độ ổn định nhiệt tốt dù được gia cường với graphene oxide, một loại vật liệu được đánh giá là có độ bền nhiệt không cao dễ dàng bị phân hủy dưới 200°C, đồ thị phân tích nhiệt trong lượng TGA hầu như không cho thấy sự thay đổi so với màng PVA khi chưa được gia cường. Từ những kết quả bước đầu cho thấy hiệu quả của việc phân tán và gia cường thêm vật liệu graphene oxide trên nền nhựa PVA góp phần cải thiện các mặt hạn chế của loại polymer này đồng thời góp phần quan trọng trong việc mở rộng ứng dụng của PVA trên nhiều lĩnh vực và hướng tới gần hơn mục tiêu làm xanh môi trường sống bằng việc thay thế các nguồn polymer hóa dầu kém phân hủy sinh học bằng các polymer thân thiện hơn.

**Từ khoá:** Độ trương trong nước, graphene oxite, nanocomposite, polyvinyl ancol, tính chất cơ lý

## MỞ ĐẦU

Polyvinyl alcohol (PVA) là một polymer được tổng hợp thông qua quá trình thủy phân một phần hoặc toàn bộ polyvinyl acetate bằng cách loại bỏ các nhóm acetate, PVA là một polymer có khả năng phân hủy sinh học cũng như tương thích sinh học cao, tính hấp thụ protein thấp và có độ bám dính tế bào thấp hơn các loại vật liệu ưa nước khác<sup>1</sup>. Tuy nhiên tính chất cơ học của loại vật liệu này không được đánh giá cao nên làm hạn chế các ứng dụng của loại polymer này. Gần đây PVA được ứng dụng ngày càng nhiều trong lĩnh vực y tế và thực phẩm dưới dạng màng từ các túi bao bì đựng thực phẩm<sup>2</sup>, đến cao túi giặt tránh lây nhiễm chéo vi khuẩn được dùng nhiều trong các bệnh viện do khả năng phân hủy sinh học cao và đơn giản của nó nhất là khả năng tan trong môi trường nước ấm trên 60°C. Khả năng hút ẩm cũng như tan tốt trong nước của PVA là một ưu điểm không thể phủ nhận tuy nhiên đây cũng chính là nhược điểm của loại vật liệu này trong một số ứng dụng khác.

Các vật liệu có kích thước nguồn carbon có kích thước nano là một trong những pha gia cường hứa hẹn có thể cải thiện được các nhược điểm này của PVA, trong đó có hai loại vật liệu tiêu biểu là ống carbon nano và graphene<sup>3-5</sup>. Các pha gia cường nano này thường

được nhóm chức hóa bề mặt để tăng độ phân cực trước khi được gia cường vào nền PVA. Với vật liệu ống carbon nano (CNTs), nhóm tác giả thuộc trường đại học Salerno (Ý) cho chế tạo vật liệu nanocomposite trên nền nhựa PVA bằng phương pháp trộn hợp dung dịch kết hợp với siêu âm với hàm lượng tối ưu của CNT là 0,5 %phr, sản phẩm tạo thành cho sự cải thiện về độ bền nhiệt và tính chất cơ lý<sup>3</sup>. Nhóm tác giả Shirazi (Iran) chế tạo màng ưa nước tách chiết nước ra khỏi hỗn hợp isopropan/nước (80%/20% v/v) cho thấy việc giảm 2/3 lần độ trương trong nước của CNTs khi gia cường cho nền PVA với hàm lượng tối ưu là 2 %wt<sup>4</sup>. Tuy nhiên loại vật liệu nano carbon này có giá thành rất cao và tồn tại một số nghi vấn về vấn đề an toàn sinh học. Trong khi đó với loại vật liệu nano carbon thứ hai là graphene được biết đến là một loại vật liệu 2D với rất nhiều tính chất ưu việt không thua kém về độ bền nhiệt, tính chất cơ lý, độ dẫn điện, dẫn nhiệt nhất là còn được chứng minh là có kháng khuẩn tốt thích hợp chế tạo các loại màng thực phẩm hay y tế và có giá thành sản xuất lại thấp hơn so với CNTs<sup>5</sup>. Để tăng khả năng phân tán trên các nền nhựa phân cực graphene thường được nhóm chức hóa bề mặt với các nhóm chức chứa oxy phân cực dưới dạng graphene oxide

Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

### Liên hệ

**Nguyễn Tường Vy**, Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam  
Email: ngtyv@hcmus.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 05/12/2018
- Ngày chấp nhận: 06/06/2019
- Ngày đăng: 06/06/2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i2.601



### 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: Vy NT, Duy LHV. Cải thiện tính chất cơ lý và độ kháng thấm nước của màng polyvinyl ancol bằng graphen oxite. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):421-429.

Trên thế giới đã có một số nghiên cứu đã tiến hành cải thiện nhược điểm này của PVA bằng vật liệu graphene oxide và cho thấy những kết quả rất khả quan<sup>6,7</sup>, hiện trong nước ta có nhóm nghiên cứu của nhóm tác giả Hiếu thuộc trường đại học Bách Khoa tp.HCM đã và đang nghiên cứu mạnh về loại vật liệu này nhằm ứng dụng trong chế tạo màng tách chiết nước ra khỏi dung dịch cồn với hàm lượng tối ưu là 0.5% wt GO trong mẫu màng nanocomposite<sup>8,9</sup>, tuy nhiên nhóm tác giả chỉ mới công bố các kết quả liên quan đến tính chất cơ lý và khả năng tách nước ra khỏi dung dịch cồn mà chưa đề cập đến khả năng cải thiện độ trương trong nước của màng và tính chất nhiệt.

Graphene oxide (GO) là sản phẩm trung gian trong quá trình tổng hợp graphene từ graphite qua con đường tổng hợp theo phương pháp hóa học. GO thường được tổng hợp bằng cách oxy hóa bề mặt bột graphite bởi các tác nhân oxy hóa mạnh như  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  và  $NaNO_3$  khi có mặt axit nitric hoặc hỗn hợp của nó với axit sulfuric<sup>10</sup>, gần đây nhất là sử dụng hỗn hợp hai axit sulfuric và axit photphoric theo tỉ lệ 9:1 về thể tích và không có sự tham gia của  $NaNO_3$  quy trình này được chứng minh là an toàn và sạch hơn cho người tiến hành và môi trường<sup>11</sup>. Một trong những ưu điểm của GO là tính chất cơ học tốt lại có khả năng phân tán dễ dàng của nó trong nước và các dung môi hữu cơ khác, cũng như trong các pha nền polymer khác nhau nhất là các polymer phân cực qua các liên kết hydrogen. Điều này vẫn là một đặc tính rất quan trọng của GO khi lựa chọn làm pha gia cường cho các polymer nền nhằm cải thiện tính chất cơ học của chúng<sup>12</sup>. Với cấu trúc dạng tấm khi phân tán tốt trong nhựa nền GO còn được chứng minh là có khả năng làm tăng khả năng chịu ẩm và nước cho pha nền mà nó gia cường<sup>13</sup>, ngoài ra GO còn có hoạt tính kháng khuẩn<sup>14</sup> và khá thân thiện với môi trường<sup>11</sup> nên là một trong những pha gia cường lý tưởng cho PVA nói riêng và các polymer phân cực nói chung.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật Liệu

Acid sulfuric đậm đặc (>98 vol.%), Acid phosphoric (>65 vol.%), kalipermanganat (>99,5 wt.%), Hydroxyperoixde (>35 vol.%) cung cấp bởi công ty Guangdong Guanghua Sci-Tech (Trung Quốc), bột Graphite dạng vảy cung cấp bởi công ty SEC Carbon (Nhật Bản), Polyvinyl alcohol (M=42000, độ thủy phân hơn 94%) được mua từ công ty Lubon- Vinylon (Trung Quốc).

### Phương pháp

Tất cả các mẫu màng PVA sau khi chế tạo đều được giữ trong bình bảo quản hút chân không và ổn định độ

ẩm trong desiccator với độ ẩm luôn nhỏ hơn 30%. Phổ quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được phân tích bằng Bruker 27, trong vùng số sóng từ 400-4000  $cm^{-1}$ , mẫu GO ở dạng bột, ép viên với KBr ở nhiệt độ phòng. Độ bền nhiệt của các mẫu được phân tích trên thiết bị phân tích nhiệt khối lượng (TGA) V4.5A TA, Universal, phân tích từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ 10°C/ phút trong môi trường khí nitơ. Ảnh hình thái mặt cắt ngang các mẫu màng sau khi chế tạo được đem đi phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-6480 JEOL. Tính chất cơ lý của các mẫu màng được phân tích thông qua thiết bị đo kéo AGS-J, Shimadzu, theo tiêu chuẩn ASTM D882 với lực kéo 20 kN, với kích thước các mẫu màng 100 mm × 10 mm × 0.1 mm.

Để đo độ trương trong nước các mẫu màng được cắt thành các mẫu đo có cùng kích thước (3,00 cm x 4,00 cm) với độ dày màng khoảng 0,19±0,01 mm và được sấy khô trước khi tiến hành đo độ hấp thụ nước. Các mẫu đo được ngâm trong cùng một lượng nước cất ở nhiệt độ phòng và được tiến hành đo khối lượng tại một số thời điểm nhất định (30, 60, 120, 180 và 240 phút). Giá trị của độ hấp thụ nước được tính theo công thức 2.1:

$$WA(t) = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100 (\%) \quad (2.1)$$

Trong đó, WA (t) là độ hấp thụ nước tại thời điểm nhất định,  $W_o$  là khối lượng ban đầu của mẫu,  $W_t$  là khối lượng của mẫu được đo tại thời điểm t.

### Tổng Hợp Graphene oxide bằng phương pháp Hummer cải tiến

Graphene oxide được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến<sup>15</sup>. Đầu tiên, 240,00 ml  $H_2SO_4$  và 26,67 ml  $H_3PO_4$  được cho vào bình cầu, khuấy cơ và gia nhiệt lên 50°C. Tiếp đó, cho 2,00 g Graphite và 6,67 g  $KMnO_4$  vào hệ, tiếp tục khuấy cơ và ổn định ở 50°C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc, hỗn hợp được đổ ra becher và cho thêm 600,00 ml nước cất đã làm lạnh trước đó vào hỗn hợp. Sau đó,  $H_2O_2$  được nhỏ từ từ vào hỗn hợp cho đến khi dung dịch đổi sang màu vàng sáng thì dừng lại. Để lắng hỗn hợp và lần lượt thay nước ba lần. Cuối cùng, hỗn hợp được đem ly tâm đến pH = 7 và sấy ở 65°C đến khối lượng không đổi.

### Chế tạo màng PVA và màng composite PVA/GO

Cân 10,00 g PVA ở dạng rắn cho vào bình cầu, thêm vào 100,00 ml nước cất. Hỗn hợp được khuấy cơ trong 2 giờ ở 90°C tạo dung dịch keo PVA trong suốt. Khi quá trình kết thúc, để nguội dung dịch keo một thời gian, sau đó đổ dung dịch ra khuôn thủy tinh có kích

thước 13,5 cm x 25,5 cm và đem sấy ở 50 – 60°C trong 2 ngày. Cuối cùng, khi màng đã khô hoàn toàn, ta tiến hành gỡ màng ra khỏi khuôn, thu được màng PVA. Màng PVA/GO: cho 0,06 g Graphene oxide (GO) phân tán trong 30,00 ml nước cất bằng kỹ thuật siêu âm trong 30 phút, hệ huyền phù thu được trong suốt gồm các mảnh GO phân tán trong nước. GO được cho từ từ vào dung dịch keo PVA trong nước (70ml, 10%) khuấy mạnh trong 1 giờ ở 90°C trong bể khuấy. Hỗn hợp sau đó được phân tán lại trong bể siêu âm 15 phút, cuối cùng hỗn hợp dung dịch được đổ ra khuôn, sấy khô ở cùng điều kiện như màng PVA, thu được màng PVA/GO.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Kết quả tổng hợp graphene oxide

Giản đồ XRD (Hình 1) cho thấy một đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 10,5^\circ$  là đỉnh đặc trưng cho vật liệu GO với khoảng cách giữa các lớp là 7,68 Å<sup>15</sup>. Khi so sánh với giản đồ XRD của graphite với đỉnh nhiễu xạ nhọn và hẹp tại khoảng  $2\theta = 26,5^\circ$  (khoảng cách giữa các lớp là 3,36 Å) đặc trưng cho tinh thể hoàn hảo của graphite<sup>16</sup> chứng tỏ khoảng cách giữa các lớp rộng hơn do sự dời peak về vùng  $2\theta$  thấp hơn. Điều này là 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, các kết quả trên cũng giúp ta kết luận được việc tổng hợp thành công graphene oxide (GO) từ graphite bằng các tác nhân oxy hóa thông qua phương pháp Hummer cải tiến.

Graphene oxide đặc trưng bởi các mũi được thể hiện trên Hình 2 như: mũi ở  $3418\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm hydroxyl (-OH), mũi ở  $1735\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo giãn C=O của nhóm carboxylic, mũi ở  $1401\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết O=C=O của carboxylate hay mũi ở  $1222\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C-O của nhóm epoxy.

Ngoài ra, ở  $1630\text{ cm}^{-1}$  còn xuất hiện mũi đặc trưng cho liên kết C=C trên vòng thơm của các vùng graphite chưa bị oxy hóa. Việc xuất hiện đỉnh phổ ở  $1630\text{ cm}^{-1}$  và các đỉnh phổ đặc trưng cho các nhóm hydroxyl, carboxylic hay epoxy là bằng chứng cho việc tổng hợp thành công GO từ graphite ban đầu bằng cách gắn các nhóm chức này lên các tấm graphite bằng các tác nhân oxy hóa trong quá trình tổng hợp.

### Kết quả phân tích cấu trúc

Kết quả XRD của các mẫu cho thấy có sự chuyển dời mũi kết tinh của các vật liệu graphene oxide (Hình 3). Graphene oxide sau khi tổng hợp xong sẽ xuất hiện mũi kết tinh đặc trưng ở vùng  $2\theta = 10,5^\circ$  (Hình 3

a), khi đưa vào trong mẫu composite trên nền nhựa PVA thì mũi này biến mất và chỉ còn xuất hiện mũi  $2\theta$  khoảng  $19,6^\circ$  và vai mũi ở vùng khoảng  $22^\circ$  đặc trưng cho cấu trúc kết tinh của PVA trắng (Hình 3 c-d). Kết quả này cho thấy việc graphene oxide đã phân tán tốt vào pha nền PVA sau khi được chế tạo bằng phương pháp trộn hỗn dung dịch. Ngoài ra kết quả còn cho thấy khi có thêm các mảnh graphene oxide trong nhựa nền PVA cũng góp phần làm tái sắp xếp lại cấu trúc kết tinh của PVA làm các mạch phân tử của nó sắp xếp có trật tự hơn nên mũi kết tinh của PVA sắc nhọn hơn. Kết quả này cũng khá tương đồng với các kết quả đã công bố trước đó của nhiều nhóm tác giả<sup>5-7</sup>.

### Kết quả phân tích tính chất cơ lý

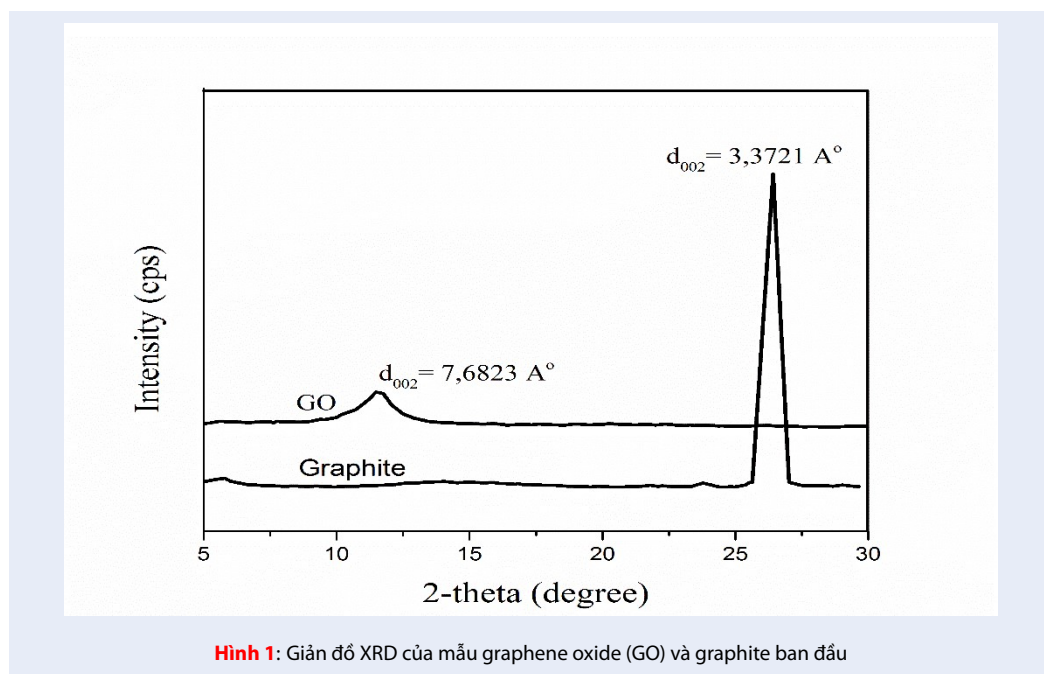
So với màng tinh chất PVA, màng PVA gia cường GO cho thấy có sự cải thiện về độ bền kéo (Hình 4 a), cả PVA và GO đều có nhiều nhóm hydroxyl trên bề mặt, góp phần hình thành các liên kết hydro giữa GO – PVA, giúp hạn chế lan truyền rộng ra của các vết nứt khi tác dụng lực, từ đó làm tăng độ bền kéo. Kết quả này còn có thể nhận định rằng các tấm GO đã được phân tán khá tốt trong pha nền PVA. Kết quả này cũng diễn ra tương tự trong modul Young của các màng PVA và PVA/GO (Hình 4 b) khi có thêm pha gia cường GO phân tán tốt trong pha nền đã làm cản trở chuyển động của các mạch polymer từ đó làm tăng độ cứng của vật liệu tạo thành dù hàm lượng gia cường rất nhỏ (0,6 %phr). Khi độ cứng của vật liệu gia tăng thì sẽ làm giảm đáng kể độ đàn hồi của màng PVA/GO khi có mặt thêm GO trong cấu trúc các mạch phân tử polymer (Hình 4 c).

### Kết quả phân tích hình thái

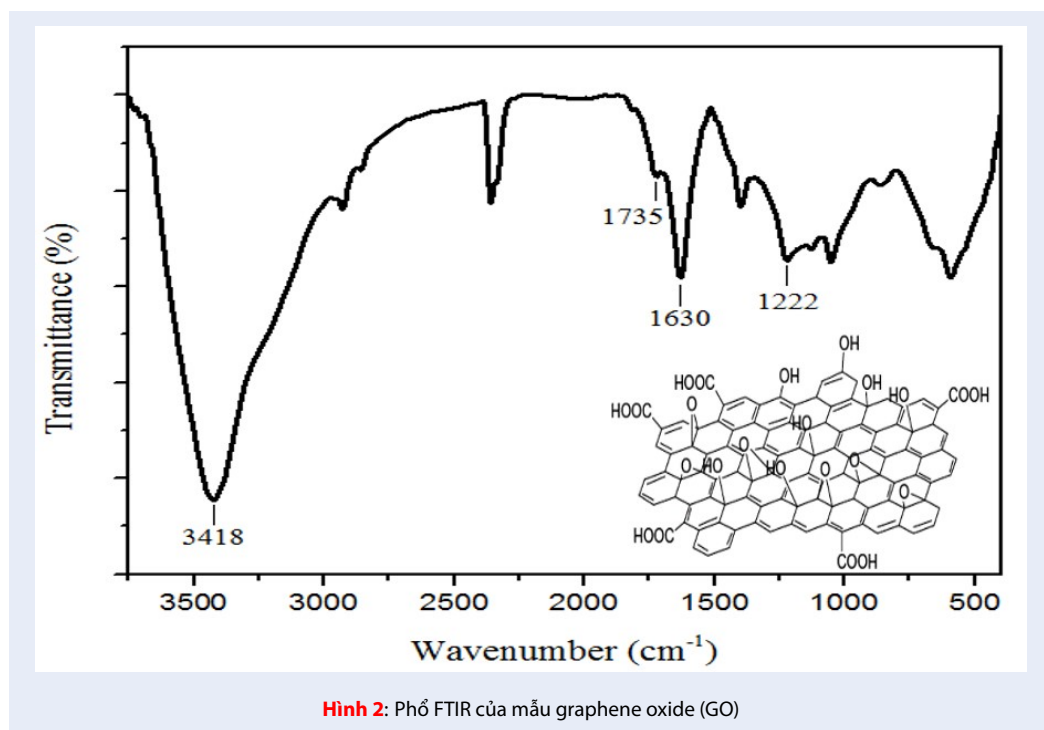
Ảnh SEM của màng PVA tinh chất (Hình 5 a) cho thấy một bề mặt cắt khá bằng phẳng và có độ trơn mượt cao, đồng thời cũng thấy được các biến dạng đàn hồi trên bề mặt cắt khi tác dụng lực kéo lên màng PVA. Trong khi đó, màng composite (Hình 5 b) cho bề mặt cắt khá gồ ghề và phức tạp hơn, cho thấy có sự khó khăn khi lực kéo đứt được truyền tải bên trong cấu trúc mẫu do tương tác của các pha gia cường GO và pha nền.

### Kết quả phân tích độ ổn định nhiệt

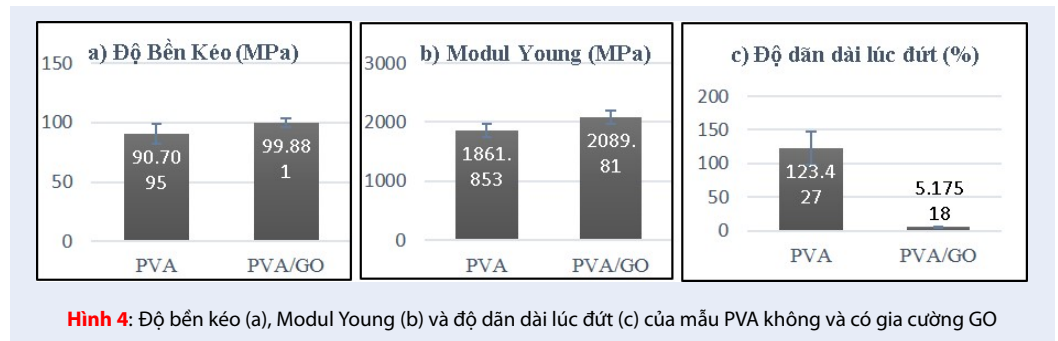
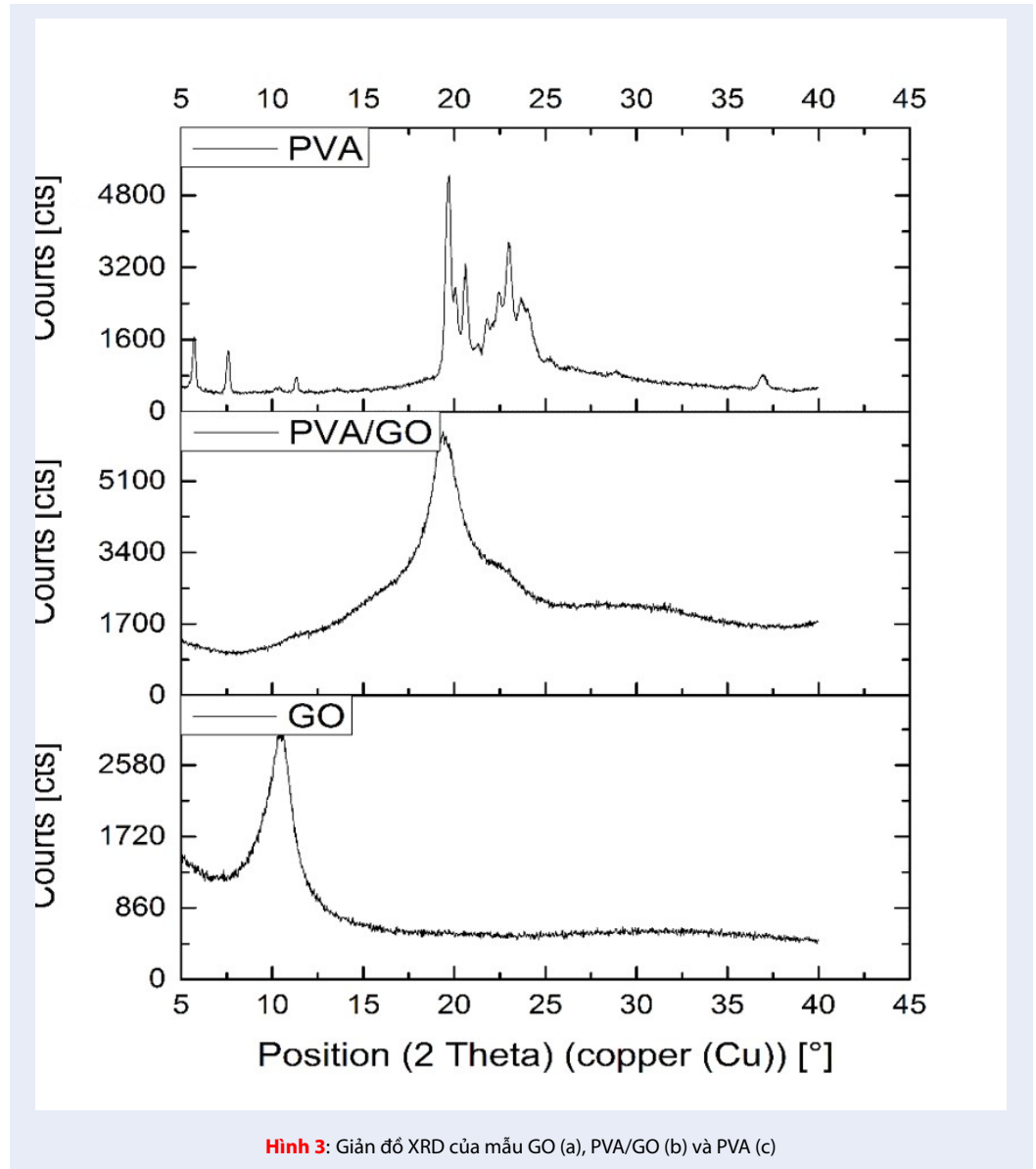
Nhìn chung, đường cong TGA của các loại màng đều trải qua ba vùng mất khối lượng có thể quan sát được qua giản đồ TGA (Hình 6). Vùng đầu tiên (từ khoảng  $70^\circ\text{C}$  đến  $200^\circ\text{C}$ ) – sự mất khối lượng chủ yếu do mất nước và các chất dễ bay hơi trên bề mặt vật liệu. Vùng tiếp theo – sự mất khối lượng do phân hủy các

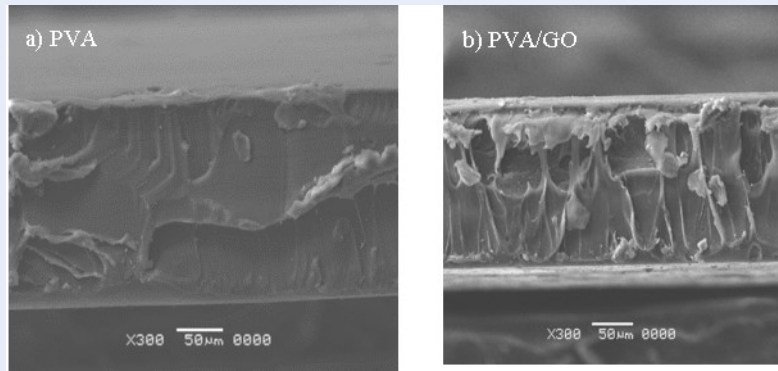


Hình 1: Giảm độ XRD của mẫu graphene oxide (GO) và graphite ban đầu

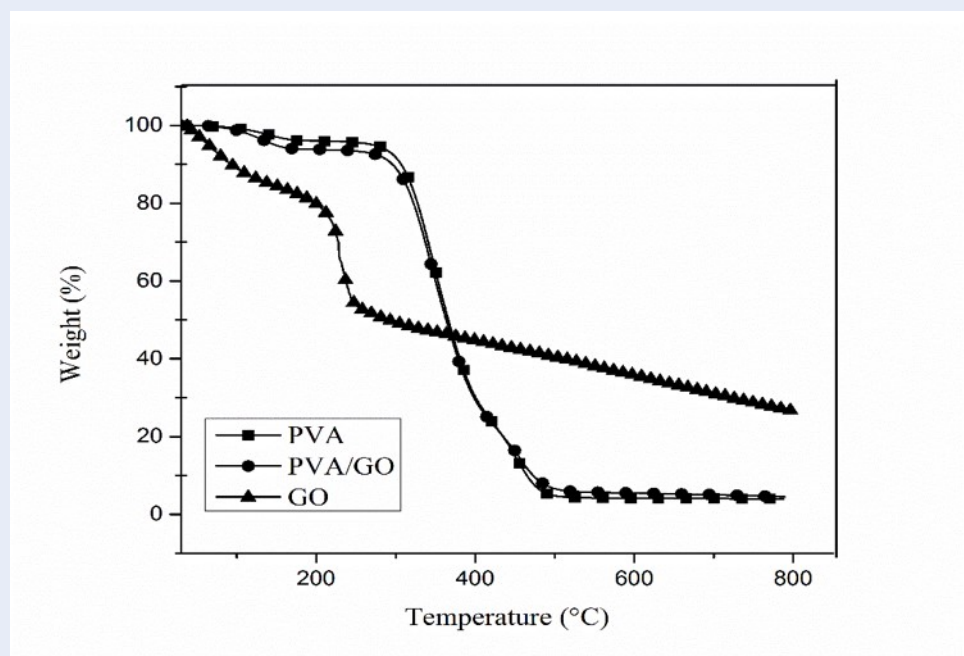


Hình 2: Phổ FTIR của mẫu graphene oxide (GO)





Hình 5: Ảnh SEM của mẫu PVA không (a) và có gia cường GO (b)



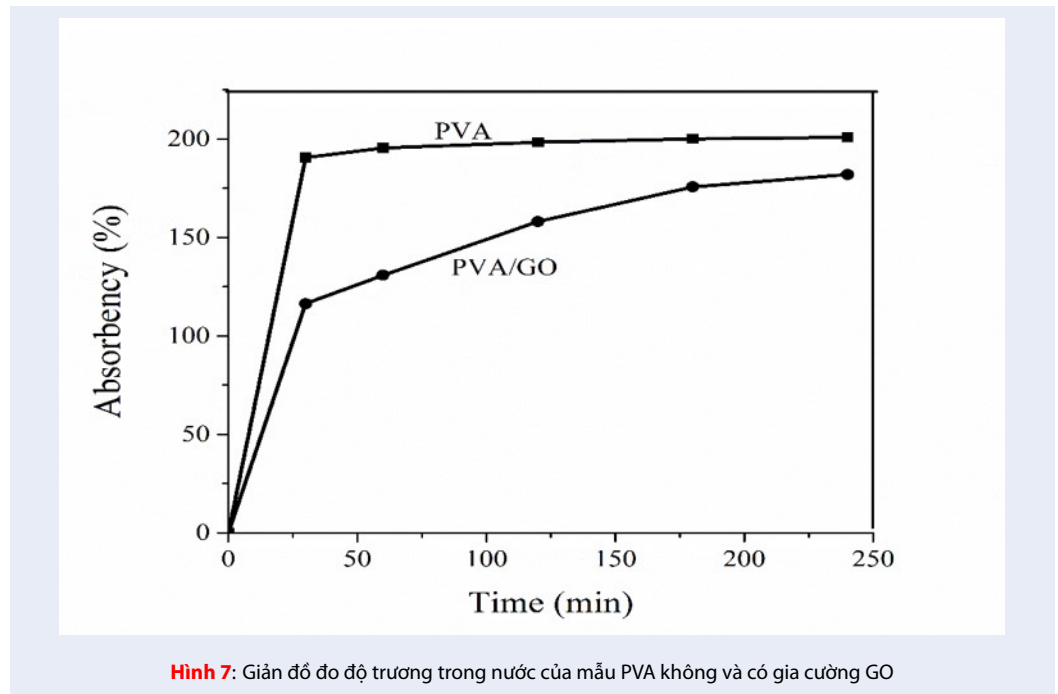
Hình 6: Giảm đồ TGA của mẫu PVA không và có gia cường GO

nhóm chức năng trong cấu trúc và sự phân hủy mạch phân tử polymer chính. Vùng cuối cùng là sự mất khối lượng trong quá trình phân hủy sâu hơn các đoạn mạch tạo thành các hợp chất hydrocarbon thấp phân tử. Hai vùng sau xảy ra liên tiếp nhau, kéo dài từ khoảng 240 °C tới gần 600 °C. Hầu như các màng từ PVA và PVA/GO đều có nhiệt độ bắt đầu phân hủy rơi vào khoảng 240 °C và giảm đồ phân tích độ bền nhiệt của hai mẫu hầu như không cho thấy sự khác biệt nào đáng kể như vậy có thể kết luận rằng việc đưa thêm một thành phần có độ bền nhiệt khá thấp như GO (bắt đầu phân hủy dưới 200 °C- Hình 6) lại không ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của nhựa nền sau khi gia

cường. Kết quả này có thể là do hàm lượng gia cường thấp lại được phân tán tốt trong pha nền nên có thể đã không ảnh hưởng tới sự phân hủy nhiệt của các mạch polymer.

### Kết quả phân tích độ trương

Sau thời gian 30 phút được ngâm trong nước cất, độ hấp thụ nước (%) màng PVA/GO (116,35 %) thấp hơn nhiều so với màng PVA khi không có mặt GO (190,58 %). Sau đó màng PVA nhanh chóng đạt bão hòa và hầu như không thay đổi nhiều trong suốt thời gian khảo sát còn lại (Hình 7). Đối với màng PVA/GO thì bắt đầu tăng về độ trương sau 30 phút và gần như đạt



Hình 7: Giảm độ đo độ trương trong nước của mẫu PVA không và có gia cường GO

bão hòa sau 180 phút. Tuy nhiên độ trương tại thời điểm bão hòa vẫn thấp hơn so với mẫu PVA tinh khiết. Từ kết quả này cho thấy các mảnh GO đã có tác dụng đáng kể khi phân tán tốt trong pha nền làm cản trở việc thâm nhập của các phân tử nước làm trương nở các mạch polymer PVA được xem là cực kỳ ưa nước từ đó góp phần kéo dài được thời gian tồn tại của màng PVA trong nước. Kết quả tuy chưa cao tuy nhiên bước đầu cho thấy được hiệu quả của việc gia cường dù chỉ với hàm lượng GO rất nhỏ và phương pháp trộn hợp dung dịch đơn giản.

### KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã cho thấy hiệu quả của việc gia cường graphene oxide vào nhựa nền polyvinylalcol, một loại nhựa nền phân hủy sinh học, làm cải thiện độ bền cơ lý cũng như hạn chế độ trương trong nước chỉ với hàm lượng pha gia cường rất thấp, hơn nữa nghiên cứu còn cho thấy việc gia cường với loại vật liệu có độ bền nhiệt thấp như graphene oxide này hầu như không làm ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của lại polymer này. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng cho việc giải quyết các vấn đề nóng về rác thải từ polymer qua việc làm tăng thêm phạm vi ứng dụng của màng polyvinylalcol trong các lĩnh vực như bao bì thực phẩm nước hay bao bì đựng thuốc nước một nhược điểm cố hữu làm giảm khả năng sử dụng của loại vật liệu sinh học 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 VIẾT TẮT

GO (Graphene oxide): Graphene oxide  
 PVA (Polyvinyl alcohol): Polyvinyl alcohol  
 SEM (Scanning electron microscopy): Kính hiển vi điện tử quét  
 TGA (Thermal gravimetric analysis): Phân tích nhiệt trọng lượng  
 XRD (X-ray diffraction): Nhiễu xạ tia X

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

### ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

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

Lê Hà Vũ Duy đóng vai trò thực hiện các nghiên cứu và tổng hợp số liệu.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Maribel IB, Steven PW, Schwartz Z, Barbara DB. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2012;100(5):1451–1457. PMID: 22514196. Available from: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32694>; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22514196>.