

# ẢNH HƯỞNG CỦA CHIẾU XẠ GAMMA TỚI MỨC ĐỘ KHẦU MẠCH CỦA MÀNG POLYME PHÂN HỦY SINH HỌC TPS/PBAT TỪ TINH BỘT NHỰA NHIỆT DẼO (TPS) VÀ POLYBUTYLENE ADIPATE TEREPHTHALATE (PBAT)

EFFECT OF GAMMA IRRADIATION ON THE DEGREE OF CROSSLINKING OF TPS/PBAT BIODEGRADABLE POLYMER FILMS FROM THERMOPLASTIC STARCH (TPS) AND POLYBUTYLENE ADIPATE TEREPHTHALATE (PBAT)

Trần Mạnh Thắng<sup>1,\*</sup>, Trần Minh Quỳnh<sup>1</sup>, Đàm Thị Tâm<sup>1</sup>,  
Mai Đức Minh<sup>1</sup>, Phạm Duy Dương<sup>1</sup>, Mai Văn Vinh<sup>1</sup>, Trần Xuân An<sup>1</sup>

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.020>

## TÓM TẮT

Tinh bột sắn là nguồn nguyên liệu sẵn có tại Việt Nam có giá thành rẻ và có khả năng phân hủy sinh học. Tuy nhiên cần phải biến tính tinh bột thành tinh bột nhựa nhiệt dẻo (TPS) trước khi phối trộn với polyme phân hủy sinh học khác. Trong nghiên cứu này, Tinh bột sắn phối trộn với Glyxerin và Ethylene Glycol; TWEEN 80 tạo thành TPS. Phổ FT-IR của TPS cho thấy Glyxerin và Ethylene Glycol phối trộn tốt và không làm thay đổi cấu trúc của tinh bột. So sánh phổ TGA của tinh bột và TPS cho thấy TPS được tạo ra là chất đồng nhất. Sau đó, TPS đã được phối trộn với polyme phân hủy sinh học Polybutylene adipate terephthalate (PBAT) để tạo màng polyme TPS/PBAT. Màng được chiếu xạ gamma ở các liều chiếu 10, 20, 40, 50, 60, 100 kGy. Đo phần Gel của màng TPS/PBAT trước và sau chiếu xạ cho thấy mức độ khâu mạch của TPS với PBAT tăng dần theo các liều chiếu xạ. Hàm lượng Gel của màng cao nhất ở liều chiếu xạ 100 kGy đạt 80,2%. Thử nghiệm phân hủy bởi enzyme alpha-amalyse cho thấy màng polyme TPS/PBAT bị mất khoảng 54% khối lượng của màng sau 14 ngày.

**Từ khóa:** Tinh bột sắn, tinh bột nhựa nhiệt dẻo, phân hủy sinh học.

## ABSTRACT

Tapioca starch is an available and rich source of material in Viet Nam, low-cost and biodegradable. However, it is necessary to modify the starch into thermoplastic starch before blending it with other biodegradable polymers. In this research, thermoplastic starch was synthesized from Tapioca starch with Glycerol and Ethylene Glycol; TWEEN 80. The FT-IR spectrum shows that Glycerol and Ethylene Glycol plasticizers mix well with starch and don't change the structure of the starch. The TGA spectrum of starch and thermoplastic starch shows that thermoplastic starch synthesized is a homogeneous plastic. TPS has been blended with biodegradable polymer Polybutylene adipate terephthalate (PBAT) to make TPS/PBAT polymer films. The films were irradiated with doses of 10, 20, 40, 50, 60 and 100 kGy. Gel fraction measurements of the TPS/PBAT film before and after irradiation showed that the degree of crosslinking in the TPS with PBAT increased with the increased irradiation doses. The highest gel fraction of the film was 80.2% when irradiated with a dose of 100 kGy. The degradation test with the alpha-amalyse enzyme showed the TPS/PBAT polymer film lost approximately 54% of its weight after 14 days.

**Keywords:** Tapioca starch, thermoplastic starch, biodegradable.

<sup>1</sup>Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội

\*Email: [tmthangbk@yahoo.com](mailto:tmthangbk@yahoo.com)

Ngày nhận bài: 20/4/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/11/2022

Ngày chấp nhận đăng: 24/02/2023

## 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme tổng hợp đã và đang đóng vai trò quan trọng và đi vào hầu hết các lĩnh vực của đời sống của con người; từ đồ gia dụng tới quy mô công nghiệp. Bên cạnh các lợi ích mà vật liệu polyme tổng hợp mang lại thì ngược lại mới đây các nhà hoạt động môi trường đã cảnh báo rằng rác thải nhựa (RTN) sau khi sử dụng được thu gom và chôn lấp lẫn vào đất vẫn tồn tại hàng trăm năm, làm thay đổi tính chất vật lý của đất, ảnh hưởng xấu đến hệ sinh thái trên cạn và khi đổ ra đại dương gây tổn thương lớn tới hệ sinh vật biển. RTN gây ô nhiễm các môi trường sống tự nhiên trên cạn, nước ngọt, biển thậm chí cả đáy biển sâu. Hầu hết các loại nhựa đều nổi trên mặt nước nên một lượng lớn mảnh vụn nhựa tích tụ trên mặt biển được sóng hoặc dòng chảy đẩy vào ven bờ [1]. Theo số liệu của Bộ Tài nguyên và môi trường, mỗi ngày Việt Nam có hơn 2.000 tấn RTN được thải ra biển và đại dương. Hiện nay nước ta đang đứng thứ 4 trong 20 quốc gia có lượng RTN cao nhất.

Để bảo vệ môi trường, hiện nay các nước đang nỗ lực sử dụng nguyên tắc 3T (Tiết giảm - Tái sử dụng - Tái chế) để giảm thiểu rác thải nhựa và Chính phủ Việt Nam cũng đang có định hướng phấn đấu đến năm 2025 sử dụng 100% túi nilon, bao bì thân thiện với

môi trường phục vụ cho mục đích sinh hoạt thay thế cho túi nilon khó phân hủy. Tuy nhiên giá thành túi nilon sản xuất từ nhựa phân hủy sinh học nguyên chất có giá thành cao do đó cần tìm nguồn nguyên liệu có giá thành rẻ, sẵn có tại Việt Nam để phối trộn với nhựa phân hủy sinh học nguyên chất mà vẫn đảm bảo yêu cầu sử dụng.

Chính vì thế, một xu hướng phát triển vật liệu mới đã được hình thành và ngày càng trở nên quan trọng là phát triển bền vững, phát triển cùng với sự bảo vệ môi trường. Trên cơ sở này, các trường phái khoa học xanh đã ra đời và phát triển nhanh chóng. Các nhà khoa học đã chuyển sang nghiên cứu phát triển đồng thời với đảm bảo không làm ô nhiễm môi trường. Và các nhà khoa học polyme thì đã hình thành trường phái nghiên cứu về polyme phân hủy sinh học thân thiện với môi trường.

Sắn là cây lương thực của cư dân nhiều vùng, nhất là các vùng trung du và miền núi được nhân dân ta trồng từ nhiều năm trước. Tính đến năm 2021, diện tích sắn trên cả nước đạt hơn 500.000 ha, tập trung tại 5 vùng Trung du miền núi phía Bắc, Bắc Trung bộ, Duyên hải Nam Trung Bộ, vùng Tây Nguyên, Đông Nam Bộ với năng suất bình quân đạt 20,3 tấn/ha; sản lượng đạt gần 10,7 triệu tấn. Giá trị, sản lượng chế biến và xuất khẩu sắn lát và tinh bột sắn tăng trưởng nhanh qua từng năm, hiện Việt Nam đang là nước xuất khẩu sắn đứng thứ 2 trên thế giới sau Thái Lan. Một trong những sản phẩm quan trọng nhất từ sắn là bột sắn và tinh bột sắn. Nó được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: công nghiệp dệt, công nghiệp giấy, chất kết dính, dược phẩm, công nghệ thực phẩm.

Tinh bột sắn có cấu trúc hạt tương đối xốp, liên kết giữa các phần tử trong cấu trúc tinh thể yếu, vì vậy nó dễ bị phân hủy bởi tác nhân như acid và enzyme hơn so với các loại tinh bột khác như bắp, gạo. Tinh bột sắn có hàm lượng amylopectin và phần tử lượng trung bình tương đối cao, 215.000g/mol so với 30.500, 130.000, 224.500 và 276.000 tương ứng ở amylose của bắp, tinh bột lúa mì, tinh bột khoai tây và tinh bột bắp sắn. Tinh bột sắn có nhiệt độ hồ hóa trong khoảng 58,5-70°C so với 56-66°C ở khoai tây và 62-72°C ở tinh bột bắp [2].

Tinh bột sắn cũng có cấu trúc là một cacbohydrat cao phần tử được tạo thành từ các đơn vị D-glucose nối với nhau bằng liên kết  $\alpha$ -glucozit; có khả năng phân hủy sinh học nên có thể sử dụng thay thế cho vật liệu nhựa được sản xuất bằng nguyên liệu hóa thạch và đặc biệt có giá thành thấp. Tinh bột tự nhiên có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ phân hủy nên rất khó gia công, vì vậy, cần phải kết hợp với những chất hóa dẻo như nước, Glyxerin, Etylene Glycol, Sorbitol,... để tạo thành một vật liệu mềm dẻo hơn được gọi là tinh bột nhiệt dẻo (TPS)[2-4]. Tinh bột nhựa nhiệt dẻo cũng có thể chế tạo được màng phân hủy sinh học, tuy nhiên màng có tính chất thấp và bị ảnh hưởng lớn bởi độ ẩm, nguyên nhân này gây hạn chế vào ứng dụng trong thực tế [5].

Poly Butylene adipate terephthalate (PBAT) được tổng hợp từ polyme của dimethyl terephthalate (DMT) với 1,4-

butanediol. PBAT có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn thành CO<sub>2</sub> (giảm hiệu ứng nhà kính hơn 20 lần so với metan) và nước, hạn chế ô nhiễm, thân thiện với môi trường.

Do màng TPS có tính chất thấp và ảnh hưởng nhiều bởi độ ẩm, vì vậy đã hạn chế các ứng dụng trong thực tế mà PBAT có điểm nóng chảy rộng, mô đun đàn hồi thấp và độ cứng thấp, nhưng tính linh hoạt cao và dẻo dai. Vì vậy, PBAT có thể phối trộn kết hợp với Tinh bột theo các tỷ lệ khác nhau có thể thu được vật liệu có các tính bền cải thiện có thể thay thế một phần PE, PP, PET... mà vẫn có khả năng PHS, giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Bên cạnh đó, Công nghệ Bức xạ (CNBX) ngày nay là một trong các lĩnh vực nghiên cứu ứng dụng có hiệu quả cao của ngành Hạt nhân ở Việt Nam cũng như nhiều nước trên thế giới. Các ứng dụng chủ yếu của CNBX như khử trùng dụng cụ y tế, chiếu xạ thực phẩm, thanh trùng dược liệu, giảm nhiễm khuẩn, nấm mốc để bảo quản hàng hóa... đã được phát triển đến quy mô công nghiệp và mang lại hiệu quả kinh tế cao. Xử lý chiếu xạ khâu mạch polyme cũng là một kỹ thuật hiện đại. Phương pháp chiếu xạ bằng tia gamma có nhiều ưu điểm như tiết kiệm năng lượng, không gian và nguyên liệu; có thể xử lý ở nhiệt độ thấp, quy trình công nghệ đơn giản, dễ dàng thực hiện quy mô lớn với độ tin cậy cao và kiểm soát được chất lượng sản phẩm; không sử dụng các chất xúc tác, chất chống oxy hóa và chất ổn định (các chất phụ gia thường là độc hại và gây ô nhiễm khác) [6, 7]. Do đó, quá trình khâu mạch PBAT bằng Công nghệ bức xạ (tia gamma tạo ra gốc tự do và bổ sung tác nhân khâu mạch) có thể xử lý ở nhiệt độ thấp, quy trình công nghệ đơn giản, dễ dàng thực hiện quy mô lớn với độ tin cậy cao và kiểm soát được chất lượng sản phẩm; không sử dụng các chất xúc tác, chất chống oxy hóa và chất ổn định độc hại và gây ô nhiễm môi trường.

Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây đã chứng minh kỹ thuật chiếu xạ thúc đẩy sự hình thành mạng lưới cấu trúc không gian 3 chiều trong khối polyme, các mạng khâu mạch hình thành giữa cá mạch phân tử giúp cho vật liệu khâu mạch trở nên bền vững hơn. Quá trình phân tách và khâu mạch bức xạ xảy ra đồng thời trong mạch polyme tuy nhiên khâu mạch sẽ chiếm ưu thế tại liều chiếu cao khi có mặt các tác nhân khâu mạch thích hợp. Triallyl isocyanurate (TAIC) là một trong số các chất khâu mạch được dùng phổ biến trong công nghiệp, TAIC là một monomer đa chức đã được chỉ ra là một tác nhân khâu mạch hiệu quả với polyme phân hủy sinh học. TAIC là một tác nhân khâu mạch hiệu quả là bởi vì cấu trúc phân tử có các liên kết đôi linh động. Có thể dễ dàng chuyển thành gốc tự do và sau đó thành các điểm liên kết ngang với mạch phân tử polyme. Theo các công trình nghiên cứu trước thì TAIC chiếm khoảng 3% nên lượng TAIC với tỷ lệ 3% được lựa chọn để tiếp tục cho nghiên cứu này [8].

Do vậy, nghiên cứu này có mục đích chế tạo polyme phân hủy sinh học mới bằng cách tạo ra tinh bột nhựa nhiệt dẻo (TPS) sau đó phối trộn với polyme phân hủy sinh học PBAT có mặt chất khâu mạch sau đó chiếu xạ nhằm thu

được vật liệu có các tính bền cải thiện mà vẫn có khả năng PHS, giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường; đáp ứng những ứng dụng phù hợp trong thực tế.

**2. NỘI DUNG**

**2.1. Thiết bị và nguyên vật liệu trong nghiên cứu**

**2.1.1. Thiết bị**

Thiết bị chính bao gồm: Nguồn chiếu xạ Cobalt-60 của Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội có hoạt độ tại thời điểm tháng 10/2022 261 kCi; máy đùn hai trục vít có thông số tương ứng là: 140-160-160-165-165-165-170-170-170°C, tốc độ đùn 200 vòng/phút; thiết bị tạo màng có nhiệt độ tạo màng từ 140°C đến 170°C, tốc độ tạo màng khoảng 70 vòng/phút (Labtech); thiết bị gia nhiệt (Hàn Quốc), cân SHINKO GS (Nhật Bản); cân phân tích hãng Bel engineering; thiết bị khuấy từ (Latech-Hàn Quốc); tủ sấy (Hàn Quốc).

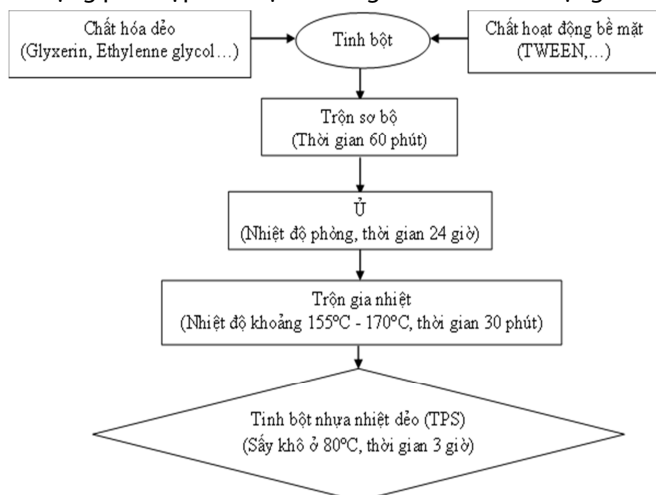
**2.1.2. Hóa chất và dụng cụ**

Nguyên vật liệu chính bao gồm: Tinh bột sắn được cung cấp bởi Công ty cổ phần sản xuất chế biến nông lâm sản và vật tư nông nghiệp Phúc Thịnh, Thanh Hóa, Việt Nam; Tinh bột có độ ẩm: 12,2%; hàm lượng tro: 0,17%; độ trắng: 96,60; nhiệt độ hồ hóa: 63°C; độ mịn qua sàng 150µm: 100%; hàm lượng tinh bột: 87,9%. Glycerin được cung cấp bởi Merck - Đức; Ethylene Glycol được cung cấp bởi Fisher - Mỹ; Tween 80 được cung cấp bởi hãng Daejung - Hàn Quốc; Triallyl Isocyanurate (TAIC) của hãng Merck - Đức; Cloroform của hãng Fisher - Mỹ. Cốc thủy tinh và đĩa sấy có thể tích từ 50 đến 500mL; bình hút ẩm.

**2.2. Phương pháp nghiên cứu**

**2.2.1. Phương pháp chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo**

Quy trình chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo hiện nay theo các công trình công bố trên thế giới và trong nước đều sử dụng cùng chung một nguyên lý như sơ đồ lưu trình (hình 1). Thành phần của chất dẻo hóa và chất hoạt động bề mặt sử dụng phù hợp với mục đích nghiên cứu và sử dụng.



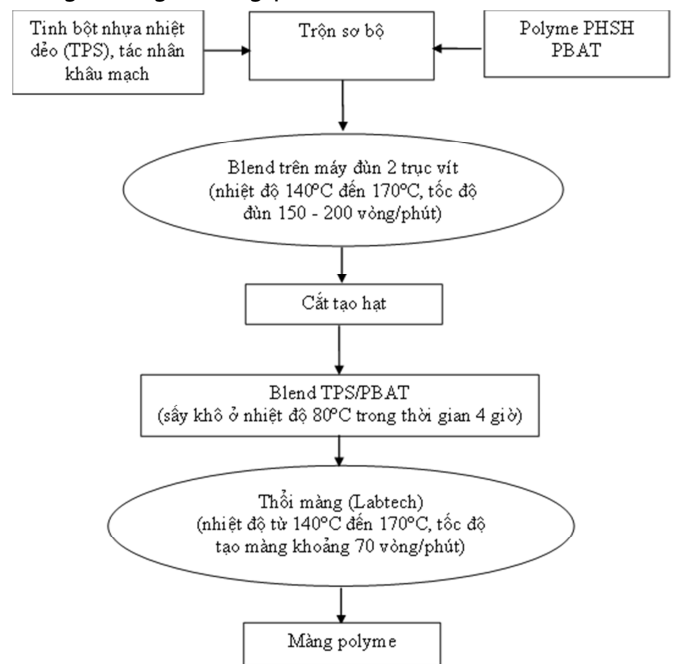
Hình 1. Quy trình chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo (TPS)

Trong nghiên cứu này, mẫu được thí nghiệm với quy mô pilot với tổng khối lượng khoảng 1,6 kg/m<sup>2</sup> với các thành

phần bao gồm: tinh bột sắn được trộn đều với chất hóa dẻo (Glycerin, Polyethylene Glycol) trong thời gian 60 phút. Hỗn hợp được ủ trong vòng 24 giờ trong điều kiện kín khí (tránh để mẫu tiếp xúc với không khí từ môi trường bên ngoài thâm nhập vào mẫu). Hỗn hợp sau khi ủ đưa vào thiết bị gia nhiệt điều chỉnh nhiệt độ khoảng 155°C - 170°C và trộn đều trong thời gian 30 phút. Sản phẩm TPS được tạo thành đem sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 3 giờ.

**2.2.2. Phương pháp chế tạo màng TPS/PBAT blend**

Tinh bột nhiệt dẻo biến tính chế tạo ở trên được trộn sơ bộ cùng với khoảng polyme phân hủy sinh học PBAT (tỷ lệ TPS/PBAT ở các tỷ lệ khác nhau) và có tác nhân khâu mạch TAIC. Tổng khối lượng mỗi mẻ từ 2,5-3 kg/m<sup>2</sup>. Sau đó hỗn hợp được đưa vào máy đùn hai trục vít với nhiệt độ các vùng có nhiệt độ tương ứng từ: 140°C đến 170°C, tốc độ đùn khoảng 150 - 200 vòng/phút. Vật liệu sau khi được trộn hợp nóng chảy thu được TPS/PBAT blend có chất khâu mạch TAIC. TPS/PBAT blend được làm mát và cắt hạt để tạo thành hạt. Hạt nhựa TPS/PBAT blend có tác nhân khâu mạch sau khi chế tạo sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 4 giờ, sau đó được đưa vào thiết bị labtech để thổi màng. Nhiệt độ tạo màng từ 140°C đến 170°C, tốc độ tạo màng khoảng 70 vòng/phút.



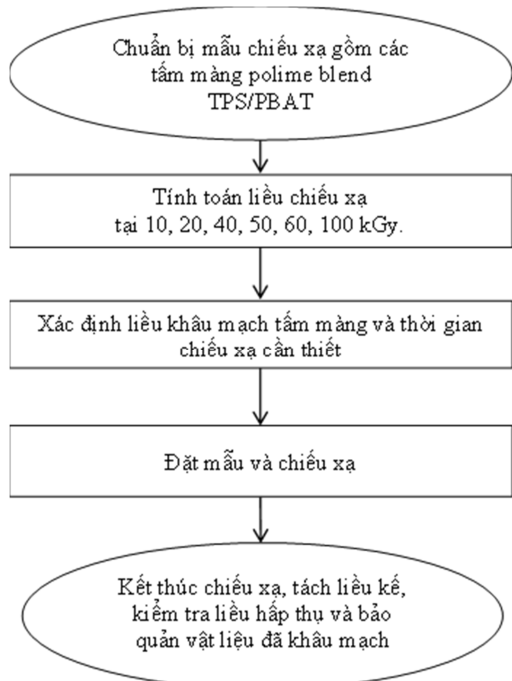
Hình 2. Lưu trình chế tạo màng TPS/PBAT

**2.2.3. Quy trình chiếu xạ khâu mạch tấm vật liệu**

Đầu tiên, các tấm màng TPS/PBAT khác nhau được sắp xếp vào các túi PE thành các mẫu chiếu xạ có kích thước (dài x rộng x dày) xác định tương ứng là (20cm x 10cm x 0,7cm). Các mẫu 10kGy; 20kGy và 40kGy được gắn liều kế dung dịch hóa học Ethanol Chlorobenzene (ECB) để xác định liều hấp thụ. Các mẫu 50kGy; 60kGy; và 100kGy giá trị liều hấp thụ được tính nội suy theo thời gian chiếu xạ. Vị trí đặt mẫu trong buồng chiếu được xác định theo chương trình Pascal, sao cho mẫu polyme nhận được liều hấp thụ

gần như đồng nhất trong toàn bộ thể tích chiếu xạ. Tương ứng với liều chiếu dự kiến, xác định thời gian chiếu xạ cần thiết để đạt được liều chiếu xạ mong muốn.

Sau khi kết thúc chiếu xạ, các liều kế chiếu kèm được tách ra bảo quản tại nhiệt độ phòng, tránh ánh sáng trực tiếp và xác định liều hấp thụ. Mẫu sau khi khâu mạch được bảo quản trong túi kín khí cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. Quy trình chiếu xạ tạo màng TPS/PBAT

2.2.4. Phương pháp phân tích

\* Phương pháp phân tích bằng Hiển vi điện tử quét (SEM), Quang phổ hồng ngoại (FT-IR), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Các mẫu vật liệu chế tạo trong nghiên cứu này được phân tích đo quang phổ hồng ngoại trên thiết bị Jasco FT/IR-4600 đo phổ hồng ngoại; phân tích nhiệt trọng lượng khoảng nhiệt độ từ RT đến 900°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trên thiết bị SETARAM labsys TG; phân tích cấu trúc bề mặt trên thiết bị Hitachi TM4000 (Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên).

\* Phân tích xác định tỷ lệ phần trăm tạo Gel (Gel fraction):

Màng TPS/PBAT trước và sau khi chiếu xạ ở các liều chiếu xác định khác nhau được cho vào túi lọc và ngâm trong chloroform (thời gian 24 giờ, trong bình kín tránh làm bay hơi dung môi chloroform) để phần TPS/PBAT không khâu mạch tan hoàn toàn sau đó mẫu trong túi lọc được rửa sạch để hòa tan hoàn toàn TPS/PBAT không khâu mạch và rửa lại túi lọc bằng cloroform. Gel hình thành được cho bay hơi và sấy khô đến trọng lượng không đổi trong tủ sấy.

Tỷ lệ Gel không tan, hay mật độ khâu mạch được xác định theo phương trình:

$$\text{Tỷ lệ Gel (\%)} = (Wg/Wi) \times 100 \tag{1}$$

Trong đó:

Wi là trọng lượng khô ban đầu của màng TPS/PBAT khâu mạch

Wg là trọng lượng Gel khô còn lại sau khi ngâm trong chloroform.

\* Xác định mức độ phân hủy sinh học màng TPS/BPAT trước và sau khâu mạch bằng enzyme Alpha - amylase

Mẫu có kích thước hình chữ nhật kích cỡ vừa đủ trong ống nghiệm được đưa vào trong dung dịch enzyme và ủ ở nhiệt độ 25°C và pH trung tính (7± 0,5); Đảm bảo nồng độ enzyme bằng cách thay dung dịch enzyme sau mỗi 24 giờ.

Mẫu trước khi xử lý enzyme được sấy khô ở 40°C trong 24 giờ có trọng lượng ban đầu là m<sub>0</sub>. Trong quá trình xử lý enzyme, vào các mốc thời gian 7, 14 ngày; sau đó mẫu được rửa bằng nước cất và làm khô lại ở 40°C trong vòng 24 giờ. Cân khối lượng mẫu còn lại (m<sub>1</sub>).

Tỷ lệ phần trăm hao hụt khối lượng của các mẫu vật trong quá trình phân hủy sinh học được tính như sau:

$$\text{Khối lượng mất (\%)} = [(m_0 - m_1)/m_0] \times 100 \tag{2}$$

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kiểm tra ảnh hưởng của chất hóa dẻo vào tinh bột trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo (TPS)

Glycerin cũng đã được kết hợp với Ethylene Glycol là chất hóa dẻo không độc, không mùi và cũng được nhiều công trình công bố trên thế giới sử dụng để chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo. Do đó trong nghiên cứu này, Glycerin và Ethylene Glycol đã sử dụng làm chất hóa dẻo; trong tinh bột bao giờ cũng có độ ẩm do vậy nhóm nghiên cứu sử dụng TWEEN 80 làm chất hoạt động bề mặt.

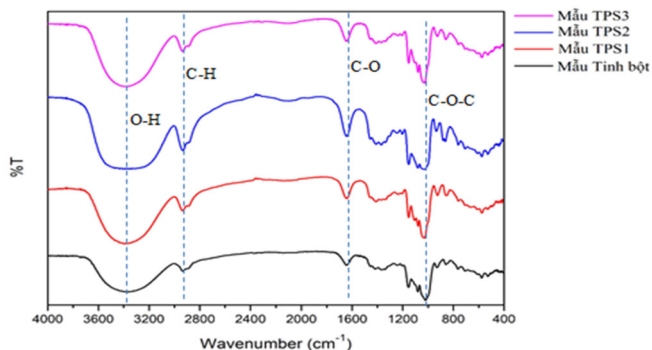
Trộn tinh bột sắn (tinh bột sắn được sấy khô ở 80°C trong thời gian 3 giờ) với chất hóa dẻo (Glycerin; Ethylene Glycol) và chất hoạt động bề mặt (TWEEN 80) theo tỷ lệ ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần của các chất trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo

Tên mẫu	Khối lượng tinh bột (gam)	Khối lượng Glycerin (gam)	Khối lượng Ethylene Glycol (gam)	Khối lượng TWEEN 80 (gam)
Tinh bột	5	0	0	0
TPS1	5	3	0	0,1
TPS2	5	0	3	0,1
TPS3	5	2	1	0,1

Hỗn hợp sau khi trộn đều được ủ qua đêm trong điều kiện kín khí, tránh tiếp xúc với môi trường bên ngoài tiếp theo đưa vào máy gia nhiệt, đảo trộn tại 155°C - 170°C trong vòng 1 giờ. Tinh bột nhựa nhiệt dẻo sau khi thu được mang đi sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 1 giờ.

Quá trình hóa dẻo làm cho tinh bột trương lên, mất định hướng cấu trúc và làm giảm độ kết tinh của tinh bột, nên cần kiểm tra cấu trúc của vật liệu sau khi chế tạo. Để đánh giá kết quả chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo, nhóm nghiên cứu đem mẫu tinh bột và tinh bột nhựa dẻo biến tính mới chế tạo đi phân tích phổ hồng ngoại FT-IR để xác định cấu trúc. Phổ thu được như sau:



Hình 4: Phổ FT-IR của tinh bột và tinh bột nhựa nhiệt dẻo

Từ hình 4 cho thấy, tinh bột và tinh bột nhựa nhiệt dẻo đều xuất hiện những pic đặc trưng của tinh bột. Pic hấp thụ tại bước sóng 3367cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo căng của nhóm -OH, pic ở vị trí 2933cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo căng của nhóm C-H, pic ở vị trí 1021cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo căng của nhóm C-O-C. Từ các pic cho thấy chất hóa dẻo khi cho vào tinh bột để chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo không làm thay đổi cấu trúc của tinh bột, vì chất hóa dẻo là Glyxerin và Ethylen Glycol là những chất chỉ có gốc -OH, nên đỉnh pic tại 3367cm<sup>-1</sup> vẫn đặc trưng cho nhóm OH tuy nhiên pic hấp thụ khi có chất hóa dẻo thì mạnh hơn.

Do vậy, nhóm nghiên cứu đã tiếp tục sử dụng hỗn hợp chất hóa dẻo Glyxerin và Ethylene để chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo và xác định hàm lượng của Glyxerin có trong hỗn hợp để hạn chế việc thiếu hoặc dư chất hóa dẻo trong mẫu.

**3.2. Tỷ lệ chất hóa dẻo vào tinh bột trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo (TPS)**

Chất hóa dẻo có thể làm giảm độ nhớt, nhiệt độ thủy tinh và mô đun đàn hồi của sản phẩm và cũng làm thay đổi một số tính chất của vật liệu được hóa dẻo. Chất hóa dẻo chủ yếu làm thay đổi độ nhớt của hệ, gia tăng độ mềm của mạch phân tử và linh động hóa cấu trúc đại phân tử hóa của hệ.

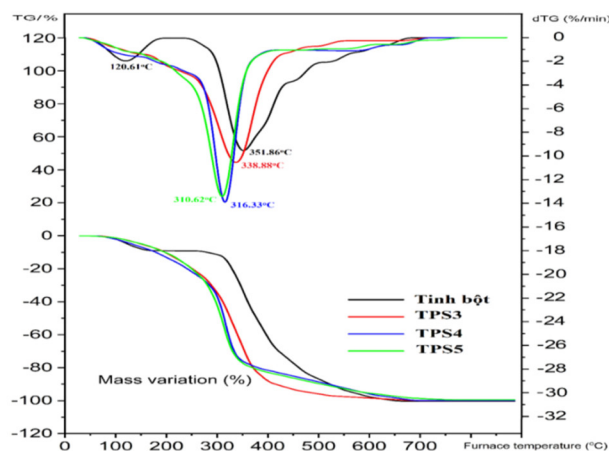
Trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo, quá trình hóa dẻo có thể thực hiện với lượng vừa thừa hoặc vừa đủ chất hóa dẻo. Nếu lượng chất hóa dẻo quá ít, không đủ để hóa dẻo cho hỗn hợp, làm cho mạch bị rạn nứt, dẫn đến giảm độ bền kéo của vật liệu.

Do vậy nghiên cứu này đã khảo sát tỷ lệ chất hóa dẻo đưa vào tinh bột để chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo. Thành phần của các của các chất theo bảng 2.

Bảng 2. Thành phần của các chất hóa dẻo trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo

Tên mẫu	Khối lượng tinh bột (gam)	Khối lượng Glyxerin (gam)	Khối lượng Ethylene Glycol (gam)	Khối lượng TWEEN 80 (gam)
Tinh bột	5	0	0	0
TPS3	5	2	1	0,1
TPS4	5	2,5	1	0,1
TPS5	5	3	1	0,1

Phân tích mẫu tinh bột, TPS3, TPS4, TPS5 bằng phương pháp phân tích trọng lượng nhiệt (TGA) sẽ thấy được khối lượng mất đi của mẫu và nhiệt độ của mẫu tại thời điểm mất đi.



Hình 5. Phổ TGA của Tinh bột và tinh bột nhiệt dẻo TPS3, TPS4, TPS5

Từ hình 5, phổ TGA của tinh bột cho thấy tại thời điểm 120,61°C khối lượng mất đi -9,06%; và tại 351°C khối lượng mất đi -91,18%. Điều này chứng tỏ tinh bột có độ ẩm và bị bay hơi nước tại 120,61°C.

Từ phổ TGA của các mẫu tinh bột nhựa nhiệt dẻo TPS3; TPS4; TPS5 chỉ còn duy nhất 1 thời điểm tinh bột nhựa nhiệt dẻo bị mất khối lượng ở các nhiệt độ tương ứng 338,88°C; 316,33°C; 310,62°C. Như vậy có thể nói chất hóa dẻo đã phối trộn tốt với tinh bột trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo và hàm lượng chất hóa dẻo càng tăng thì nhiệt độ làm mất khối lượng càng giảm.

Theo các công trình công bố trên thế giới thì hàm lượng chất hóa dẻo Glyxerin chỉ chiếm khoảng 25 - 30% trong mẫu [9], do mẫu TPS3 có hàm lượng Glyxerin chiếm 25%; chất hóa dẻo được phối hợp với tinh bột tạo nên vật liệu đồng nhất và mất 99,99% khối lượng tại thời điểm 338,88°C. Do đó nhóm nghiên cứu đã chọn mẫu TPS3 với hàm lượng Glyxerin chiếm 25% trong mẫu; Ethylene Glycol chiếm 12,5% trong mẫu làm nghiên cứu sau này.

**3.3. Khả năng khâu mạch của màng TPS/PBAT có tác nhân khâu mạch TAIC trước và sau khi chiếu xạ ở các liều chiếu khác nhau bằng phương pháp xác định hàm lượng gel**

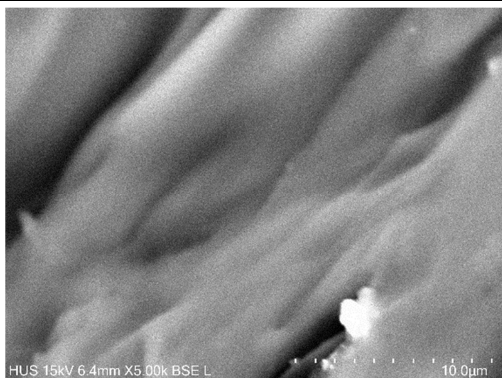
Tinh bột nhựa nhiệt dẻo biến tính chế tạo ở trên được trộn sơ bộ cùng với polyme phân hủy sinh học PBAT và tác nhân khâu mạch TAIC (thành phần tạo màng TPS/PBAT theo bảng 3). Sau đó hỗn hợp được đưa vào máy đun hai trục vít với nhiệt độ các vùng có thông số tương ứng là: 140-160-160-165-165-165-165-170-170-170°C, tốc độ đun 200 vòng/phút. Vật liệu sau khi được trộn hợp nóng chảy thu được Blend TPS/PBAT. Blend TPS/PBAT được làm mát và cắt hạt để tạo thành hạt blend TPS/PBAT.

Sau đó hạt nhựa blend TPS/PBAT có tác nhân khâu mạch TAIC sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 4 giờ, sau đó được đưa vào thiết bị labtech để thổi màng.

Thông số máy đun thổi màng: 140-150-160-160-170-170-170°C, tốc độ 70 vòng/phút.

Bảng 3. Thành phần màng TPS/PBAT có tác nhân khâu mạch TAIC

Thành phần	Tinh bột	Glycerin	Ethylene Glycol	TWEEN 80	PBAT	TAIC
Khối lượng (gam)	1000	400	200	20	1000	60



Hình 6. Hình ảnh SEM của Bề mặt màng polymer TPS/PBAT chưa chiếu xạ

Sau đó, màng được đưa đi chiếu xạ ở các liều chiếu 10, 20, 40, 50, 60, 100kGy. Thu được các mẫu:

- Mẫu 0: Màng TPS/PBAT chưa chiếu xạ
- Mẫu 10: Màng TPS/PBAT chiếu xạ tại 10kGy
- Mẫu 20: Màng TPS/PBAT chiếu xạ tại 20kGy
- Mẫu 40: Màng TPS/PBAT chiếu xạ tại 40kGy
- Mẫu 50: Màng TPS/PBAT chiếu xạ tại 50kGy
- Mẫu 60: Màng TPS/PBAT chiếu xạ tại 60kGy
- Mẫu 100: Màng TPS/PBAT chiếu xạ tại 100kGy.

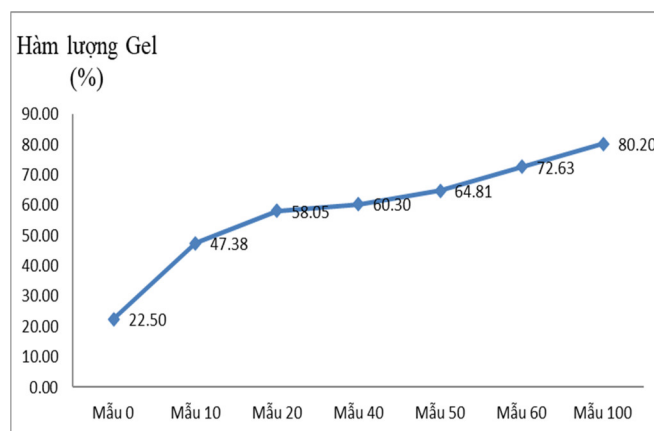
Sau đó các mẫu ở trên được xác định hàm lượng Gel cho kết quả như bảng 4.

Bảng 4. Kết quả hàm lượng Gel màng polymer TPS/PBAT trước và sau chiếu xạ

STT	Mẫu	Liều chiếu xạ (kGy)	Khối lượng mẫu ban đầu (gam)	Khối lượng tấm lọc + mẫu sau 1 giờ ngâm trong chloroform (gam)	Khối lượng tấm lọc + mẫu sau 2 giờ ngâm trong chloroform (gam)	Khối lượng mẫu sau 2 giờ ngâm chloroform (gam)	Tỷ lệ Gel (%)
1	Mẫu 0	0	0,5577	0,9951	1,1206	0,1255	22,50
2	Mẫu 10	10	0,4622	0,6138	0,8328	0,2190	47,38
3	Mẫu 20	20	0,4827	1,0059	1,2861	0,2802	58,05
4	Mẫu 40	40	0,4552	0,3068	0,5813	0,2745	60,30
5	Mẫu 50	50	0,2654	0,3943	0,5663	0,1720	64,81
6	Mẫu 60	60	0,4955	0,2721	0,6320	0,3599	72,63
7	Mẫu 100	100	0,5186	0,3757	0,7916	0,4159	80,20

Từ bảng 4 và hình 7 cho thấy hàm lượng Gel của các mẫu trước và sau chiếu xạ thay đổi đáng kể tăng từ 22,5% ở Mẫu 0 chưa chiếu xạ và cao nhất ở Mẫu 100 chiếu xạ ở 100kGy (80,20%), điều này có thể thấy rằng Mẫu 0 đã được

Hồ hóa nên đã xảy ra khâu mạch một phần; Từ liều chiếu 10kGy đến 100kGy cho thấy hàm lượng Gel tăng lên theo liều chiếu. Điều này cho thấy rằng PBAT và tinh bột đã tạo liên kết chéo với nhau.



Hình 7. Đồ thị hàm lượng Gel màng trước và sau khi chiếu xạ

### 3.4. Xác định mức độ phân hủy sinh học của màng TPS/PBAT trước và sau khâu mạch bằng enzym Alpha-amylase

Màng polymer TPS/PBAT trước và sau khâu mạch được cắt dưới dạng hình chữ nhật kích thước vừa đủ trong ống nghiệm được đưa vào trong dung dịch enzyme Alpha-amylase và ủ ở nhiệt độ 25°C và pH trung tính (7 ± 0,5); Đảm bảo nồng độ enzyme bằng cách thay dung dịch enzyme sau mỗi 24 giờ.

Mẫu trước khi xử lý enzyme được sấy khô ở 40°C trong 24 giờ. Trong quá trình xử lý enzyme, vào các mốc thời gian 7, 14 ngày; sau đó mẫu được rửa bằng nước cất và làm khô lại ở 40°C trong vòng 24 giờ. Cân khối lượng mẫu còn lại.

Từ Công thức 1 ở trên xác định được khối lượng mất của màng theo bảng 5.

Bảng 5. Khối lượng hao hụt màng polymer TPS/PBAT trước và sau chiếu xạ bằng enzyme

Mẫu	Khối lượng ban đầu mẫu (gam)	Khối lượng còn lại sau 1 tuần (gam)	Khối lượng ban đầu mẫu (gam)	Khối lượng còn lại sau 2 tuần (gam)	Tỷ lệ mất khối lượng sau 1 tuần (%)	Tỷ lệ mất khối lượng sau 2 tuần (%)
Mẫu 0	0,1728	0,0807	0,1664	0,0755	53,30	54,63
Mẫu 60	0,2870	0,1685	0,2814	0,1278	41,29	54,58
Mẫu 100	0,3235	0,2084	0,3155	0,1452	35,580	53,98

Từ bảng 5 cho thấy, trong tuần đầu tiên mẫu càng được chiếu xạ ở liều cao thì khả năng phân hủy càng kém hơn, chứng tỏ màng polymer TPS/PBAT khâu mạch nên enzym Alpha-amylase khó phân hủy màng hơn. Tuy nhiên tới tuần 2 thì toàn bộ các mẫu trước và sau chiếu xạ đều có tỷ lệ mất khối lượng tương đương nhau khoảng 54%. Chứng tỏ màng polymer TPS/PBAT bị phân hủy trong enzym Alpha-amylase.

#### 4. KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công tinh bột nhựa nhiệt dẻo (TPS) từ nguồn tinh bột sắn tại Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội. Phổ FT-IR của TPS cho thấy Glyxerin và Ethylene Glycol phối trộn tốt với tinh bột trong chế tạo tinh bột nhựa nhiệt dẻo; không làm thay đổi cấu trúc của tinh bột mà chỉ làm cho tinh bột trương lên và giúp cho việc dễ dàng phối trộn sau này; đỉnh pic của mẫu tinh bột và tinh bột nhựa nhiệt dẻo tại  $3367\text{cm}^{-1}$  (đặc trưng cho nhóm -OH) tuy nhiên pic hấp thụ khi có chất hóa dẻo thì mạnh hơn. Phổ TGA của tinh bột và TPS (Glyxerin 25% trọng lượng và Ethylene glycol 12,5% trọng lượng) cho thấy TPS được tạo ra là chất đồng nhất. Màng polyme TPS/PBAT được chế tạo sau đó được đi chiếu xạ ở các liều chiếu 10, 20, 40, 50, 60, 100kGy; hình ảnh SEM của màng TPS/PBAT trước chiếu xạ cho thấy Tinh bột nhựa nhiệt dẻo phối trộn tốt với polyme PBAT với sự tham gia của tác nhân khâu mạch TAIC. Xác định hàm lượng gel cho thấy việc chiếu xạ đã ảnh hưởng tới quá trình khâu mạch của màng polyme TPS/PBAT; hàm lượng gel cao nhất tại liều chiếu 100kGy với hàm lượng gel đạt 80,2%. Màng bị phân hủy trong emzym Alpha-amylase; Sau 2 tuần thì toàn bộ các mẫu trước và sau chiếu xạ đều có tỷ lệ mất khối lượng tương đương nhau khoảng 54%.

[8]. Tran Minh Quynh, et al., 2012. *Nghien cuu khâu mạch poly(L-Lactic Acid) bang xu ly chieu xa tao vat lieu polyme co tinh ben nhiet va mot so tinh chat co ly cai thien*. Science and Technology Project 2011-2012, Code: ĐTCB/11/08-01, Hanoi Irradiation Center, Vietnam Atomic Energy Institute.

[9]. Sneh Punia Bangar, William Scott Whiteside, Adeleke Omodunbi Ashogbon, Manoj Kumar, 2021. *Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review*. Food Packaging and Shelf Life, Vol. 30.

---

#### AUTHORS INFORMATION

**Tran Manh Thang, Tran Minh Quynh, Dam Thi Tam, Mai Duc Minh, Pham Duy Duong, Mai Van Vinh, Tran Xuan An**  
Hanoi Irradiation Center

---

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phuong Thanh Vu, Tran Cong Huyen, Dang Thi Cam Tien, Pham Ngoc Truc Quynh, 2015. *Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA): Overview and Applications*. Can Tho University Journal of Science, Vol. 40, 43-49.
- [2]. Hoang Kim Anh, Ngo Ke Suong, Nguyen Xich Lien, 2006. *Tinh bot san va cac san pham tu tinh bot san*. Science and Technics Publishing House, Hanoi.
- [3]. Nguyen Quy An, Vu Minh Duc, Vu Thi Duyen, 2021. *Biodegradable polymer film based on PBAT and cassava starch: Research and preparation*. Journal of Materials and Construction, Vietnam Institute for Building Materials, Vol. 1, 25-29.
- [4]. Cao Luu Ngoc Hanh, Le Hoai Phuc, Tran Thuy Guong, 2014. *Using glutaraldehyde to improve mechanical properties and reduce water absorption of biodegradable materials from PVA and cassava starch*. Can Tho University Journal of Science, Vol. 30, 1-8.
- [5]. Hongpeng Ma, Wenbo Qin, Bin Guo, Panxin Li, 2022. *Effect of plant tannin and glycerol on thermoplastic starch: Mechanical, structural, antimicrobial and biodegradable properties*. Carbohydrate Polymes, Vol. 295.
- [6]. Tran Dai Nghiep, 2007. *Xu ly buc xa va co so cua cong nghe buc xa*. Vietnam National University Press, Hanoi.
- [7]. Nguyen Quoc Hien, 2017. *Cong nghe buc xa Bien tinh vat lieu Polyme*. Vietnam National University Press, Ho Chi Minh City.