

PHẠM NGỌC LÂN

# VẬT LIỆU POLIME PHÂN HỦY SINH HỌC

*(Xuất bản lần thứ hai, có sửa chữa và bổ sung)*

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

## LỜI NÓI ĐẦU

Vật liệu polime phân hủy sinh học đang ngày càng được ứng dụng nhiều trong thực tế nhằm làm giảm thiểu lượng chất thải rắn polime vốn rất khó phân hủy trong môi trường, gây ô nhiễm cho môi trường và sinh thái. Polime phân hủy sinh học là môn học tương đối mới. Hiện nay các cơ sở nghiên cứu và giảng dạy đại học trong cả nước chưa có một tài liệu và giáo trình nào đề cập có hệ thống về vấn đề này.

Cuốn sách *Vật liệu Polime phân hủy sinh học* được biên soạn nhằm giúp sinh viên các trường đại học nắm vững thêm các kiến thức cơ bản về hóa học và vật liệu Polime phân hủy sinh học, giới thiệu các loại polime phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên và tổng hợp, các phương pháp thử nghiệm và ứng dụng của chúng.

Cuốn sách cũng là tài liệu tham khảo bổ ích cho các học viên đang làm luận văn thạc sĩ, tiến sĩ, giảng viên và cán bộ nghiên cứu của các ngành khoa học liên quan.

TÁC GIẢ

## LỜI TÁC GIẢ VỚI LẦN XUẤT BẢN THỨ HAI

Thời gian gần đây, tôi nhận được điện thoại của nhiều người là giảng viên đại học, nghiên cứu viên ở các Viện nghiên cứu và cả các nhà sản xuất muốn cuốn sách *Vật liệu polime phân hủy sinh học* được tiếp tục xuất bản, vì họ cần mua nhưng sách xuất bản lần một đã bán hết. Nhà xuất bản Bách Khoa – Hà Nội cũng nhận được nhiều yêu cầu muốn mua cuốn sách này từ nhiều đối tượng khác nhau. Như vậy có thể thấy rằng rác thải rắn polime đang thực sự là một hiểm họa lớn gây ô nhiễm môi trường. Ngày càng có nhiều người quan tâm, lo ngại và muốn tìm hiểu về nó để có biện pháp ngăn ngừa và khắc phục tình trạng đó.

Trong lần xuất bản thứ hai này, tôi có chỉnh lý thêm và viết rộng hơn ở một số mục, dựa trên những kiến thức, kinh nghiệm của mình cũng như căn cứ vào những tư liệu mới cập nhật. Hy vọng lần xuất bản này sẽ đáp ứng tốt hơn sự mong đợi của độc giả.

Xin trân trọng cảm ơn quý độc giả đã và đang quan tâm đến *Vật liệu polime phân hủy sinh học*.

TÁC GIẢ

## MỤC LỤC

|                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>LỜI NÓI ĐẦU .....</b>                                                                             | <b>3</b>  |
| <b>LỜI TÁC GIẢ VỚI LẦN XUẤT BẢN THỨ HAI.....</b>                                                     | <b>4</b>  |
| <b>Chương 1. GIỚI THIỆU VỀ POLIME PHÂN HỦY SINH HỌC .....</b>                                        | <b>7</b>  |
| 1.1. Phân hủy sinh học.....                                                                          | 8         |
| 1.2. Chôn ủ .....                                                                                    | 8         |
| 1.3. Thuỷ phân – phân hủy sinh học và quang – phân hủy sinh học .....                                | 9         |
| 1.4. Bè gây sinh học .....                                                                           | 9         |
| <b>Chương 2. POLIME TỰ NHIÊN PHÂN HỦY SINH HỌC .....</b>                                             | <b>10</b> |
| 2.1. Polixacarit.....                                                                                | 10        |
| 2.2. Polime phân hủy sinh học trên cơ sở tinh bột.....                                               | 18        |
| 2.3. Chitin và chitosan .....                                                                        | 24        |
| 2.4. Alginat .....                                                                                   | 26        |
| 2.5. Gelatin .....                                                                                   | 28        |
| <b>Chương 3. POLIESTE PHÂN HỦY SINH HỌC .....</b>                                                    | <b>34</b> |
| 3.1. Polieste polihydroxyankanoat (PHA) (chế tạo tự nhiên).....                                      | 36        |
| 3.2. Polieste polihydroxybutyrat–g–polihydroxy–hexanoat<br>(tổng hợp bằng phương pháp tự nhiên)..... | 38        |
| 3.3. Polieste (Poli (axit lactic)) – nguồn tái tạo .....                                             | 39        |
| 3.4. Polieste Policaprolacton (PCL) (mạch thẳng, no tổng hợp).....                                   | 40        |
| 3.5. Polieste–polibutylen suxinat (mạch thẳng tổng hợp) .....                                        | 42        |
| 3.6. Copolieste AAC.....                                                                             | 43        |
| 3.7. PET biến tính.....                                                                              | 44        |
| <b>Chương 4. CÁC POLIME PHÂN HỦY SINH HỌC KHÁC.....</b>                                              | <b>45</b> |
| 4.1. Polime tan trong nước .....                                                                     | 45        |

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 4.2. Nhựa phân hủy quang.....                  | 46 |
| 4.3. Hạt phụ gia kiểm soát phân hủy .....      | 47 |
| 4.4. Polime có mạch chính dễ bị thuỷ phân..... | 49 |
| 4.5. Polime có mạch chính chứa cacbon.....     | 51 |

|                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chương 5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH<br/>PHÂN HỦY SINH HỌC .....</b>          | <b>54</b> |
| 5.1. Ảnh hưởng cấu trúc của polime.....                                                  | 54        |
| 5.2. Ảnh hưởng của hình thái polime .....                                                | 55        |
| 5.3. Ảnh hưởng của chiếu xạ và xử lý hoá học.....                                        | 57        |
| 5.4. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử polime .....                                       | 57        |
| <b>Chương 6. TÁC NHÂN GÂY PHÂN HỦY SINH HỌC .....</b>                                    | <b>59</b> |
| 6.1. Vi sinh vật.....                                                                    | 59        |
| 6.2. Enzim.....                                                                          | 60        |
| <b>Chương 7. PHƯƠNG PHÁP VÀ TIÊU CHUẨN THỬ NGHIỆM<br/>POLIME PHÂN HỦY SINH HỌC .....</b> | <b>64</b> |
| 7.1. Phương pháp thử nghiệm Sturm biến tính.....                                         | 64        |
| 7.2. Phương pháp thử nghiệm trong chai kín.....                                          | 66        |
| 7.3. Thử nghiệm trên đĩa petri .....                                                     | 66        |
| 7.4. Phương pháp buồng môi trường .....                                                  | 67        |
| 7.5. Thử nghiệm chôn mẫu dưới đất.....                                                   | 68        |
| <b>Chương 8. BIẾN TÍNH POLIME ĐỂ GIA TĂNG SỰ PHÂN HỦY .....</b>                          | <b>70</b> |
| <b>Chương 9. ỨNG DỤNG POLIME PHÂN HỦY SINH HỌC.....</b>                                  | <b>73</b> |
| 9.1. Ứng dụng trong y học.....                                                           | 73        |
| 9.2. Ứng dụng trong nông nghiệp.....                                                     | 90        |
| 9.3. Bao bì .....                                                                        | 93        |
| <b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>                                                           | <b>95</b> |

## *Chương 1*

### **GIỚI THIỆU VỀ POLIME PHÂN HỦY SINH HỌC**

Phân hủy sinh học (PHSH) của nhựa phụ thuộc vào cấu tạo hóa học của vật liệu và vào thành phần của sản phẩm vật liệu mà không phải phụ thuộc vào nguyên liệu đầu sản xuất ra chúng. Do vậy nhựa phân hủy sinh học có thể được chế tạo từ nhựa tự nhiên và nhựa tổng hợp. Nhựa tự nhiên phân hủy sinh học trước hết đi từ các nguồn sẵn có (như tinh bột) và có thể được chế tạo hoặc bằng con đường tự nhiên hoặc con đường tổng hợp từ các nguồn sẵn có. Nhựa tổng hợp phân hủy sinh học đi từ các nguồn không tái tạo – từ sản phẩm dầu mỏ. Cũng như các sản phẩm thương mại cần đáp ứng các đòi hỏi đảm bảo chức năng cần thiết, nhiều loại nhựa phân hủy sinh học tự nhiên được tạo blend với polime tổng hợp, tạo ra loại nhựa đáp ứng những đòi hỏi đó.

Nhiều loại polime được thông báo là “Phân hủy sinh học” nhưng thực tế là “Bể gây sinh học”, “Thủy phân sinh học” hoặc “Phân hủy quang – sinh học”. Những loại polime khác nhau này được gọi dưới một tên chung là “Polime phân hủy trong môi trường”. Trong cuốn sách này, cụm từ “Nhựa phân hủy sinh học” có hàm ý là “Nhựa phân hủy trong môi trường”. Các loại nhựa phân hủy sinh học được xem xét dưới góc độ cơ chế phân hủy. Các cơ chế đó là:

- Phân hủy sinh học.
- Chôn ủ.
- Phân hủy thủy phân sinh học.
- Phân hủy quang – sinh học.
- Bể gây quang học.

Các định nghĩa phân hủy được dùng ở đây để mô tả các quá trình phân hủy của “Nhựa phân hủy sinh học” hiện nay đang có sẵn và đang được sản xuất. Các định nghĩa về cơ chế phân hủy của các vật liệu khác nhau được cung cấp dưới đây.

#### **1.1. Phân hủy sinh học**

Khuyết tật của “Nhựa phân hủy sinh học” dẫn đến phân hủy thực sự khiến Hội tiêu chuẩn thử nghiệm và vật liệu Mỹ (ASTM) đưa ra trong định nghĩa khi nhựa phân hủy tạo ra cái gì? Định nghĩa của ASTM bổ sung năm 1994 (ASTM Standard D-5488-84d) đặt tên gọi cho các vật liệu bao gói.

ASTM định nghĩa phân hủy sinh học là khả năng xảy ra phân hủy thành CO<sub>2</sub>, khí metan, nước, các hợp chất vô cơ hoặc sinh khối, trong đó cơ chế áp đảo là tác động của enzym của vi sinh vật đo được bằng các thử nghiệm chuẩn trong một thời gian xác định phản ánh được điều kiện phân hủy.

Phân hủy sinh học là phân hủy do hoạt động của vi sinh vật gây ra, đặc biệt là do hoạt động của enzym dẫn đến thay đổi lớn về cấu trúc hóa học của vật liệu. Về cơ bản, nhựa phân hủy sinh học cần phân hủy rõ ràng trong một thời gian ấn định thành những phân tử đơn giản có trong môi trường như CO<sub>2</sub> và nước. Tốc độ phân hủy sinh học phụ thuộc nhiều vào độ dày và hình học của sản phẩm. Tốc độ phân hủy nhanh thường xảy ra với màng mỏng. Sản phẩm với kích thước dày như dạng tấm, khay đựng thực phẩm, dao, thìa, nĩa cần đến khoảng một năm để phân hủy.

#### **1.2. Chôn ủ**

Nhựa phân hủy sinh học bằng phương pháp chôn ủ sẽ phân hủy sinh học và phân rã trong một hệ chôn ủ (thường 12 tuần) ở nhiệt độ cao hơn 50 °C. Phần thu được phải đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng về hàm lượng kim loại nặng, độ độc sinh thái và không nhìn thấy rõ mảnh polime dư. Nhựa chôn ủ là một dạng của nhựa phân hủy sinh học.

ASTM định nghĩa nhựa chôn ủ như sau: "Đó là nhựa có khả năng xảy ra phân hủy sinh học ở môi trường ủ như một phần của chương trình sẵn có, rằng nhựa sau đó không thể phân biệt bằng mắt trần được nữa, phân hủy thành CO<sub>2</sub>, nước, hợp chất vô cơ và sinh khối với tốc độ phù hợp với vật liệu ủ" (ví dụ như xenlulozơ).

### **1.3. Thủy phân – phân hủy sinh học và quang – phân hủy sinh học**

Phần lớn đối với các polime phân hủy sinh học thì sự phân hủy là do sự thủy phân thông thường gây ra. Chỉ một số lượng không nhiều polime phân hủy do tác động xúc tác của enzym. Polime thủy phân – phân hủy sinh học và quang – phân hủy sinh học bị bẻ gãy bằng hai giai đoạn. Lúc đầu thủy phân hoặc phân hủy quang, sau đó là giai đoạn phân hủy sinh học. Cũng có loại polime tan trong nước và phân hủy quang riêng lẻ.

### **1.4. Bẻ gãy sinh học**

Nhiều loại polime được thông báo “Phân hủy sinh học”, nhưng thực chất là bẻ gãy sinh học hoặc phân hủy không có tác động của vi sinh vật, ít nhất ở giai đoạn đầu. Người ta cũng nói đây là quá trình gãy vô sinh (lão hóa nhiệt) hoặc bẻ gãy quang (lão hóa bằng UV).

## **Chương 2**

## **POLIME TỰ NHIÊN PHÂN HỦY SINH HỌC**

Polime phân hủy sinh học là những polime được tạo ra trong tự nhiên trong các chu kỳ sinh trưởng của các cơ thể sống, do vậy chúng cũng thuộc vào loại các polime tự nhiên. Việc tổng hợp chúng, nói chung, bao gồm các phản ứng trùng hợp phát triển mạch các monome, xúc tác hoạt hóa bằng enzym. Các monome này được hình thành một cách đặc thù nội trong các tế bào nhờ các quá trình trao đổi phức tạp.

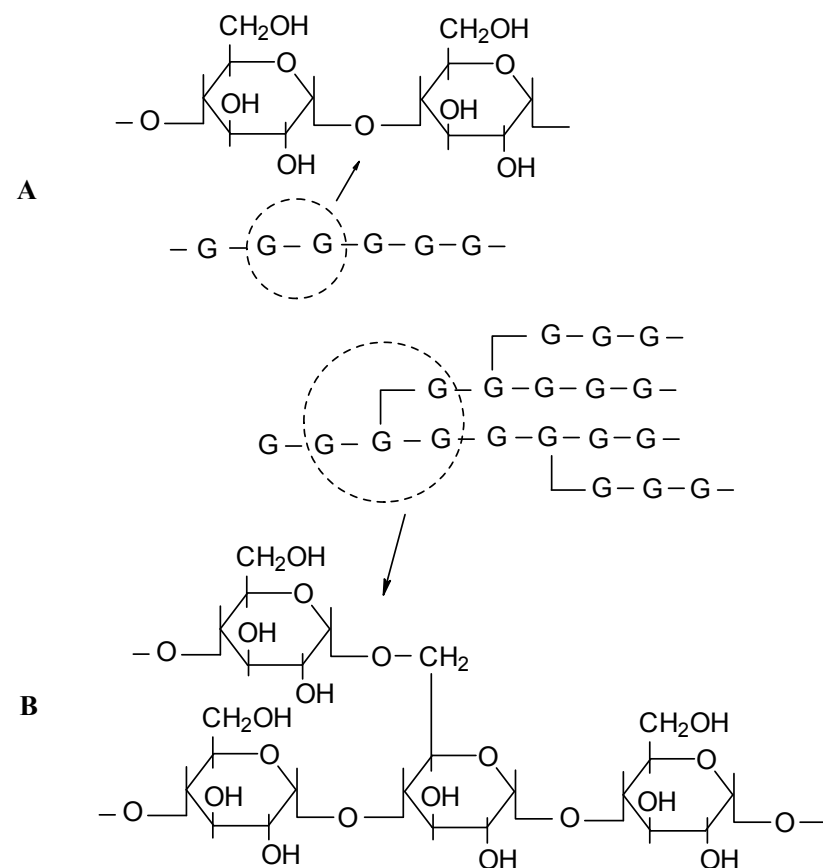
### **2.1. Polixacarit**

Để ứng dụng chế tạo vật liệu, các polixacarit chủ yếu là xenlulozơ và tinh bột, nhưng người ta cũng ngày càng quan tâm nhiều đến các polime hydrocacbon phức tạp hơn do các vi khuẩn, nấm, mốc chế tạo, đặc biệt là các polixacarit như xanthan, curdlan, pullulan và axit hyaluronic. Những polime này nói chung chứa từ hai loại mắt xích hydrocacbon trở lên và trong nhiều trường hợp chúng có cấu trúc nhánh, sắp xếp có thứ tự. Ví dụ, tinh bột là sự phối hợp giữa polime mạch nhánh và mạch thẳng (amylopectin và amylozơ tương ứng), nhưng nó chỉ chứa một loại mắt xích hydrocacbon, đó là glucosơ. Cả xenlulozơ và tinh bột đều cấu tạo từ hàng trăm hoặc hàng ngàn mắt xích glucopyranozit. Các mắt xích này nối với nhau bằng các liên kết axetal giữa những nguyên tử cacbon hemiaxetal C<sub>1</sub> của vòng cấu trúc glucosơ trong một mắt xích và nguyên tử cacbon C<sub>4</sub> (đối với xenlulozơ và amylozơ) hoặc C<sub>6</sub> (đối với mắt xích mạch nhánh trong amylopectin) của

mắt xích bên cạnh. Loại cấu trúc này có được do trong dung dịch nước, glucosơ có thể tồn tại hoặc ở dạng andehit không vòng hoặc dạng vòng hemiacetal. Mặt khác, dạng vòng có thể có một hoặc hai đồng phân, đồng phân  $\alpha$  có *axial-OH* trong vòng và đồng phân  $\beta$  lại có *equatorial-OH* trong vòng. Trong tinh bột, vòng glucopyranozit ở dạng  $\alpha$ , trong khi đó, ở xenlulozơ các mắt xích ở dạng  $\beta$ . Do sự khác biệt này mà các enzym xúc tác phản ứng thủy phân axetal trong quá trình phân hủy sinh học cho từng loại polyxacarit trên là khác nhau và không trao đổi cho nhau được.

### 2.1.1. Tinh bột

Tinh bột là một loại polime tạo thành từ cây thực vật, thông dụng nhất là khoai tây, lúa mì, mạch, lúa, ngô, sắn... Trong tất cả những loại thực vật trên, tinh bột đều ở dạng hạt có kích thước khác nhau và khác nhau không lớn lắm về thành phần, tùy thuộc vào loại cây. Tinh bột cấu thành từ hai cấu tử chính: Amylozơ là một polime mạch thẳng, phần lớn là  $\alpha$ -D-(1-4)-glucan mạch thẳng (hình 1A) hoặc polime mạch thẳng với một phần rất ít mạch nhánh và amylopectin, là một polime phân nhánh cao, nó là  $\alpha$ -D-(1-4)-glucan có liên kết  $\alpha$ -D-(1-6) tại điểm tạo nhánh (hình 1B). Nói chung polime mạch thẳng, amylozơ chiếm khoảng 20% khối lượng hạt và polime mạch nhánh, amylopectin chiếm phần còn lại về khối lượng. Các phân tử amylozơ mạch thẳng của tinh bột có khối lượng phân tử (KLPT) khoảng  $10^5 - 10^6$  g/mol, trong khi đó phân tử amylopectin phân nhánh có KLPT khoảng  $10^7 - 10^9$  g/mol. Các mạch amylozơ có dạng hình xoắn một vòng hoặc hai vòng. Amylozơ tan trong nước sôi còn amylopectin không tan trong nước sôi. Khi sử dụng chúng ở dạng thực phẩm, cả hai thành phần này đều có khả năng bị thủy phân bằng enzym ở liên kết axetal.



**Hình 1: Amylozơ (A) và amylopectin (B) trong tinh bột.**

Về bản chất, tinh bột là những hạt có cấu trúc tinh thể với đường kính khoảng  $15 - 100 \mu\text{m}$ , ở ba dạng ký hiệu là A (tinh bột ngũ cốc), B (tinh bột thân củ) và C (tinh bột ở đậu Hà Lan và các loại đậu khác). Tất cả đều được đặc trưng bởi dạng vòng kép quay trái gấp sáu lần.

Liên kết  $\alpha$ -1,4 ở trong cả hai thành phần của tinh bột bị amylaza tấn công (hình 2) và liên kết  $\alpha$ -1,6 trong amylopectin bị glucosidaza tấn công.