

**SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP-HCM  
TRUNG TÂM THÔNG TIN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**BÁO CÁO PHÂN TÍCH XU HƯỚNG CÔNG NGHỆ**

Chuyên đề:

**PHÂN TÍCH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT - ỨNG DỤNG  
NHỰA PHÂN HỦY SINH HỌC**



***Biên soạn:*** Trung tâm Thông tin Khoa học và Công nghệ TP. HCM

***Với sự cộng tác của:*** PGS.TS. Hồ Sơn Lâm  
Viện Khoa học Vật liệu TP.HCM

***TP. Hồ Chí Minh, 09/2011***

# MỤC LỤC

<b>I. KHÁI QUÁT VỀ NHỰA PHÂN HỦY SINH HỌC (PHSH)</b> .....	4
1. Nhựa PHSH là gì .....	4
2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình PHSH.....	4
- Cấu trúc polymer.....	4
- Hình thái polymer.....	5
- Chiều xạ và xử lý hóa học .....	5
- Khối lượng phân tử polymer .....	5
- Tác nhân gây PHSH .....	5
<b>II. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT NHỰA PHSH</b> .....	6
1. Các hướng nghiên cứu biến tính polymer.....	6
- Đưa nhóm liên kết yếu vào mạch polymer.....	6
- Biến tính PP với tinh bột .....	7
- Biến tính PVC .....	7
- Biến tính PE với $\text{CaCO}_3$ .....	8
- Biến tính polystyrene .....	8
- Tạo vật liệu composite giữa polymer truyền thống với polymer PHSH.....	9
- Sử dụng chất lỏng ion hóa để tái chế polymer .....	9
2. Các hướng nghiên cứu tổng hợp biopolymer .....	9
- Tổng hợp polyanhydric succinic và polyhydric maleic trên hệ xúc tác axetat kim loại .....	9
- Tổng hợp polylactic acid bằng phương pháp đa trùng ngưng trực tiếp từ acid lactic.....	10
- Tổng hợp polylactic acid bằng phương pháp đa trùng ngưng gián đoạn .....	11
3. Độ bền của một số polymer .....	11
<b>III. TÌNH HÌNH SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG NHỰA PHSH TRÊN THẾ GIỚI</b> .....	12
<b>IV. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU - ỨNG DỤNG NHỰA PHSH TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ</b> .....	16
1. Số liệu sáng chế về nhựa PHSH .....	16
2. Các quốc gia có nhiều đăng ký sáng chế .....	18
3. Các lĩnh vực ứng dụng dẫn đầu về lượng sáng chế .....	18
4. Các công ty hàng đầu thế giới về lượng sáng chế nhựa PHSH .....	19
5. Sáng chế về nhựa PHSH tại Mỹ .....	20
6. Sáng chế về nhựa PHSH tại Nhật .....	21
7. Sáng chế về nhựa PHSH tại Đức .....	21
8. Sáng chế về nhựa PHSH tại Hàn Quốc.....	22
9. Sáng chế về nhựa PHSH tại Trung Quốc .....	22
<b>V. MỘT SỐ SÁNG CHẾ ĐIỂN HÌNH VỀ NHỰA PHSH, PHÙ HỢP VỚI ĐIỀU KIỆN THỰC TIỄN TẠI VIỆT NAM</b> .....	24
1. Nhóm sáng chế nghiên cứu nhựa PHSH từ tinh bột.....	24

1.1. Sáng chế EP 0535994 - Nhựa phân hủy sinh học chứa tinh bột và phương pháp sản xuất...	25
1.2. Sáng chế WO2004/029147 - Vật liệu polymer phân hủy sinh học gồm tinh bột và polysaccharide dialdehyde .....	25
1.3. Sáng chế US 5459258 - Vật liệu nhiệt dẻo phân hủy sinh học trên cơ sở polysaccharide	27
1.4. Sáng chế WO 2003/074604 - Vật liệu phân hủy sinh học từ tinh bột ghép polymer .....	28
2. Nhóm sáng chế nghiên cứu nhựa PSHH bằng các phương pháp khác .....	29
2.1. Sáng chế US 2011/0172326 - Phương pháp tổng hợp và các sản phẩm polymer phân hủy sinh học với cacbonat canxi.....	30
2.2. Sáng chế US 2011/00428410 - Quy trình sản xuất hạt nano biopolymer .....	30
2.3. Sáng chế US 2011/0118827 - Phương pháp tổng hợp stent có khả năng phân hủy sinh học từ Polymer-bio composite hạt nano ceramic .....	29
2.4. Sáng chế EP 0786496 - Nhựa phân huỷ sinh học từ hỗn hợp bột sợi vỏ dừa .....	31
<b>VI. TÌNH HÌNH SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG NHỰA PSHH TẠI VIỆT NAM .....</b>	<b>33</b>
1. Khái quát các nghiên cứu về polymer PSHH tại Việt Nam.....	33
2. Giới thiệu polymer PSHH phục vụ nông nghiệp đăng ký sáng chế của Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.....	35
2.1. Khả năng phân hủy của màng bằng phương pháp chôn trong đất .....	35
2.2. Khả năng hấp thụ nước của polymer PSHH .....	36
2.3. Tính chất cơ học của polymer PSHH .....	37
2.4. Ứng dụng của polymer PSHH .....	38
<b>VII. MỘT SỐ KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>39</b>
1. Năng lực công nghệ .....	39
2. Sự hợp tác gắn kết giữa các khối nghiên cứu và sản xuất .....	40
3. Thể chế chính sách.....	39
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>41</b>

# PHÂN TÍCH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT - ỨNG DỤNG NHỰA PHÂN HỦY SINH HỌC

\*\*\*\*\*

## I. KHÁI QUÁT VỀ NHỰA PHÂN HỦY SINH HỌC (PHSH)

### 1. Nhựa PHSH là gì

Theo Hội tiêu chuẩn thử nghiệm và vật liệu Mỹ đưa ra và bổ sung năm 1994 (ASTM Standard D-5488-84d): “Phân hủy sinh học là khả năng xảy ra phân hủy thành CO<sub>2</sub>, khí methane, nước, các hợp chất vô cơ hoặc sinh khối, trong đó cơ chế áp đảo là tác động của enzyme, của vi sinh vật đo được bằng các thử nghiệm chuẩn trong một thời gian xác định phản ánh điều kiện phân hủy”.

Như vậy, theo quan điểm này, polymer phân hủy sinh học là loại *polymer phải được phân hủy thông qua tác động của nước, không khí, nấm và hoạt động của vi sinh vật, đặc biệt do hoạt động của enzyme, dẫn đến thay đổi lớn về cấu trúc hoá học của vật liệu, thành những phân tử đơn giản không gây tác hại đến môi trường (như CO<sub>2</sub> và nước) trong một thời gian ấn định.*

Do đó, polymer phân hủy sinh học về bản chất là hoàn toàn khác biệt với các loại polymer dạng “bẻ gãy sinh học” hoặc “thủy phân sinh học” hoặc “phân hủy quang – sinh học”.

Các loại nhựa PHSH có thể tái tạo và tiêu tốn ít năng lượng để sản xuất cũng như tiêu hủy hoặc tái chế là xu hướng phát triển và là quan tâm của hầu hết các quốc gia hiện nay.

### 2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình PHSH

#### - Cấu trúc polymer

- Các phân tử polyme gốc tự nhiên như protein, xenlulose và tinh bột nói chung bị phân hủy trong môi trường sinh vật do bị thủy phân và oxy hóa.
- Đa phần các polyme tổng hợp phân hủy sinh học chứa các liên kết dễ bị thủy phân, ví dụ như: liên kết amit-enamin, este, ure và uretan dễ bị các vi sinh vật và enzym hydrolytic phân hủy.

- Do phần lớn các phản ứng xúc tác enzym xảy ra trong môi trường nước, đặc tính ưa nước và kỵ nước của polyme tổng hợp ảnh hưởng lớn đến khả năng phân hủy sinh học của chúng.

- Một polyme đồng thời chứa cả hai nhóm ưa nước và kỵ nước cho thấy khả năng phân hủy sinh học mạnh hơn so với những polyme chỉ chứa một loại cấu trúc.

- Hình thái polymer

- Một trong những sự khác biệt cơ bản giữa protein và polyme tổng hợp là dọc theo các mạch polypeptit, protein không có các mắt xích lặp lại tương tự. Sự thiếu trật tự này là nguyên nhân làm cho mạch protein kém tạo kết tinh hơn. Rất có thể là tính chất này làm cho protein dễ bị phân hủy sinh học.

- Mặt khác, các polyme tổng hợp nói chung, có mắt xích ngắn và độ trật tự cao đã làm tăng khả năng kết tinh, làm cho các nhóm có khả năng thủy phân khó tiếp cận với enzym.

- Chiếu xạ và xử lý hóa học

- Quá trình quang phân polyme bằng tia UV và tia  $\gamma$  tạo ra gốc tự do và (hoặc) ion thông thường dẫn đến đứt mạch và liên kết ngang.

- Phản ứng oxy hóa cũng xảy ra làm cho tinh thể phức tạp thêm do bên cạnh ánh sáng luôn luôn có mặt của oxy.

- Khối lượng phân tử polymer

- Khối lượng phân tử càng lớn, càng khó phân hủy.
- 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.

- Tác nhân gây PHS

- Vi sinh vật (Nấm).
- Enzym thực chất là xúc tác sinh học có cơ chế hoạt động giống như chất xúc tác hóa học. Khí giảm năng lượng hoạt hóa xuống, chúng có thể tăng tốc độ phản ứng.

- Khi có mặt của enzym, tốc độ phản ứng có thể được tăng lên 108-1.020 lần.
- Đa phần enzym là những protein có mạch polypeptit cấu trúc dạng phức ba chiều.
- Hoạt động của enzym liên quan mật thiết với cấu trúc, cấu hình.

Cấu trúc ba chiều của enzym có dạng gấp khúc và dạng túi, tạo ra các vùng trên bề mặt với cấu trúc bậc một đặc trưng (nghĩa là có đuôi aminoaxit đặc trưng) tạo nên bề mặt hoạt động. Tại bề mặt hoạt động có sự tương tác giữa enzym và hợp chất nền, dẫn tới phản ứng hóa học, tạo ra các sản phẩm đặc biệt. Để có được sự hoạt động tối ưu, một enzym cần phải kết hợp với các yếu tố hỗ trợ, ví dụ ion kim loại

- Các yếu tố hỗ trợ hữu cơ cũng được gọi là coenzym và chúng có thể thay đổi về cấu trúc, một số trong chúng xuất phát từ các B-vitamin khác nhau (thiamin, biotin...), một số khác là những hợp chất quan trọng trong chu kỳ trao đổi chất như nicotinamid ademin dinucleotit (NAD<sup>+</sup>), nicotinamid ademin dinucleotit phot phat (NADP<sup>+</sup>), Flavin ademin dinucleotit (FAD<sup>+</sup>), Adenosin triphotphat (ATP)...

## II. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT NHỰA PHSH

### 1. Các hướng nghiên cứu biến tính polymer

Do olygome và polymer truyền thống đi từ nguyên liệu hóa thạch có các mạch chính chỉ chứa liên kết cacbon–cacbon (loại trừ loại có nhóm cực tính công kênh ở mạch chính như PVA) cho thấy ít có phản ứng xúc tác phân hủy bằng enzym, đặc biệt khi khối lượng phân tử của chúng lớn. Vì vậy thời gian phân hủy của chúng trong điều kiện tự nhiên hay chôn ủ kéo dài. Để giúp thúc đẩy quá trình này, người ta đã nghiên cứu biến tính chúng theo một số phương pháp như sau:

- Đưa nhóm liên kết yếu vào mạch polymer

Có nhiều cách để đưa “liên kết yếu” vào mạch chính của những polyme này. Những “liên kết yếu” được thiết kế cho phép kiểm soát sự phân hủy của polyme kỵ nước khối lượng phân tử lớn thành polyme khối lượng phân tử thấp hơn, để sau đó vi sinh tiêu hoá thông qua quá trình phân hủy sinh học.

Trong cách này đặc biệt nhấn mạnh đến chế tạo polyme phân hủy sinh học bằng 2 phương pháp biến tính. Đó là đưa nhóm chức vào mạch chính, đặc biệt là nhóm ester dễ bị phá vỡ bằng thủy phân hoá học và đưa nhóm chức vào mạch chính để có thể xảy ra phản ứng cắt mạch quang hoá, đặc trưng là nhóm cacbonyl.

- Biến tính PP với tinh bột

Sản phẩm lai đầu tiên trên thị trường loại này là Biopropylen CP. Bio-PP-50 là một hỗn hợp của polypropylen homopolyme trộn với 50% tinh bột và một hỗn hợp của chất dẻo hóa hoặc phụ gia.

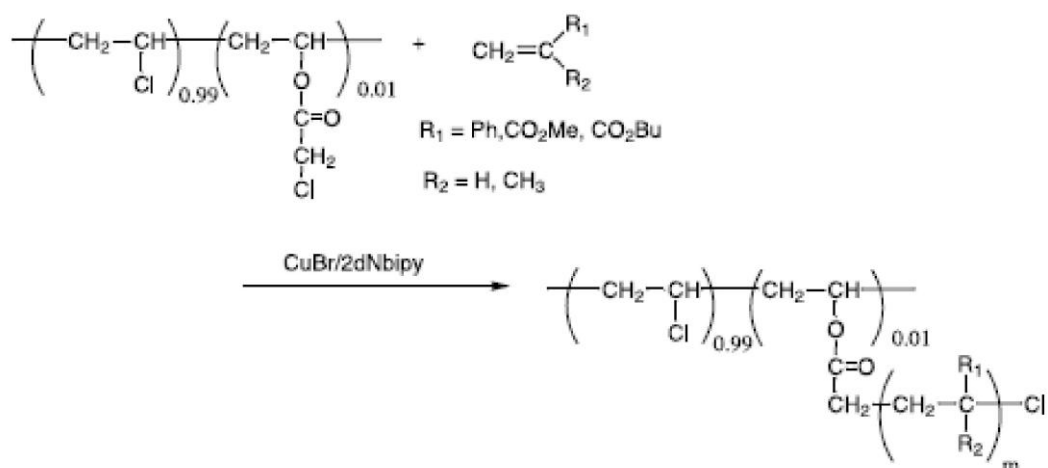
- Biopropylen có độ cứng, bền và chịu nhiệt cao hơn so với PP nhưng lại có độ giãn và bền cơ học kém hơn. Không giống như các polyme sinh học khác, biopropylen không cần phải sấy khô.

- Biopropylen và PP nguyên chất có giá tương đương nhau, tuy nhiên tỉ trọng cao hơn 16% của Biopropylen sẽ làm tăng chi phí trong quá trình sử dụng. Biopropylen có thể được sản xuất với bất kỳ một loại polymer PP nào và nhiều loại tinh bột khác nhau như tinh bột ngô, sắn, lúa mì, khoai tây.

- Sản phẩm này được sử dụng nhằm vào các loại hàng hóa dùng lâu bền hơn là sử dụng làm bao bì dễ phân hủy. Biopropylen cũng được quan tâm cho lĩnh vực chế tạo ô tô, đồng thời nó cũng được nhắm đến mục đích sản xuất đồ dùng gia đình, các sản phẩm tiêu dùng, đồ chơi, điện gia dụng, vỏ điện thoại và các thiết bị máy tính, các sản phẩm y khoa, bao bì đóng gói mỹ phẩm, các loại đĩa CD/DVD, đồ nội thất và các sản phẩm cho ngành xây dựng.

- Biến tính PVC

Đối với PVC, là một polymer truyền thống không PHSH ngay, có thể biến tính nó để tạo ra những hệ polymer mới mà vẫn đảm bảo tính chất của vật liệu nhưng dễ phân hủy để chuyển sang giai đoạn phân hủy sinh học với thời gian nhanh hơn khi chưa biến tính. Ví dụ về biến tính PVC được thực hiện như sau:



- Biến tính PE với CaCO<sub>3</sub>

Giá polymer cao gấp đôi trong 2 năm vừa qua đã làm cho các nhà gia công chất dẻo tăng nhu cầu sử dụng canxi cacbonat (CaCO<sub>3</sub> - một loại chất độn thường được dùng để làm giảm giá thành trong sản xuất sơn, giấy và gia công chất dẻo) lên 10%.

Hiện tại, các nhà gia công chất dẻo đã sản xuất thành công các loại túi đựng chất lượng cao chứa tới 15 - 20% CaCO<sub>3</sub>. Một số loại màng mỏng hoặc vật liệu dẻo trong một vài ứng dụng khác có thể chứa lên tới 30% chất độn này.

Ở châu Âu, các màng mỏng dùng để bọc bơ có thể chứa tới 60% CaCO<sub>3</sub>. Công ty Ampacet có thể cung cấp các loại hỗn hợp màng có chứa 70 - 80% CaCO<sub>3</sub> dùng cho mục đích này.

- Biến tính polystyrene

Hiện nay, polystyren (PS) được sử dụng rộng rãi làm bao bì thực phẩm do có chi phí thấp và tính cách điện. Các hộp PS thường có thể mất hàng trăm năm để phân hủy, kể cả đã được tăng tốc nhờ hóa chất phụ gia và các phương pháp khác. Tuy nhiên, các hóa chất và phương pháp này đều rất đắt và cũng gây hại cho môi trường.

Các nhà sản xuất trước đây đã cố gắng làm cho chất dẻo thân môi trường hơn bằng cách kết hợp chúng với xenlulô và tinh bột để vi khuẩn có thể phân hủy, hoặc thêm các polymer bất sáng để phân hủy chúng dưới ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên, tất cả các phương pháp này đều có các bất lợi nghiêm trọng.

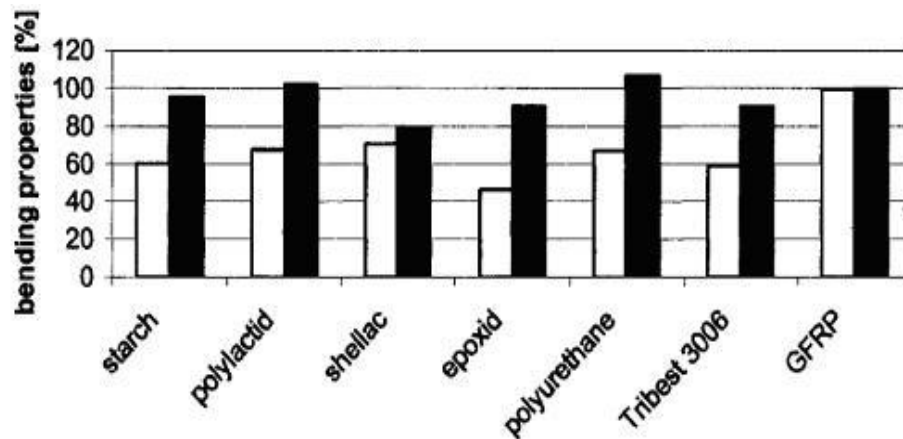


Bioxo dùng chất phụ gia dẻo phân hủy sinh học hoàn toàn (TDPAC) do các nhà cung cấp chất phụ gia polymer của Canada phát triển. Chất phụ gia này trộn với colophan sẽ hoạt động như một chất xúc tác làm tăng quá trình phân hủy, không làm giảm tính năng trong khi vật liệu được dùng làm bao bì.

- Tạo vật liệu composite giữa polymer truyền thống với polymer PHSH

Việc sử dụng PVA với một số chất khác như tinh bột, xenluloz... để tạo nên những dạng vật liệu hệ polymer composite có chất lượng tốt cũng là hướng nghiên cứu biến tính polymer truyền thống có triển vọng cao.

Nếu xét trên khía cạnh độ bền vật liệu thì sự kết hợp giữa polymer PHSH với một số sợi gia cường, như sợi thủy tinh chẳng hạn, sẽ cho ta một vật liệu mới có độ bền cao hơn.



**Bảng 1: Độ bền của một số sản phẩm**

- Sử dụng chất lỏng ion hóa để tái chế polymer

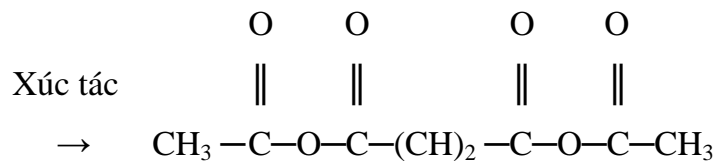
Phương pháp triệt để nhất để tái chế chất dẻo là giải trùng hợp polymer thành các monome và sử dụng các monome này làm nguyên liệu sản xuất polymer mới. Nhưng phần lớn các phương pháp giải trùng hợp đã được phát triển đều đòi hỏi sử dụng nhiệt độ cao, sử dụng dung môi chọn lọc hoặc phải có thiết bị cao áp chuyên dụng.

**2. Các hướng nghiên cứu tổng hợp biopolymer**

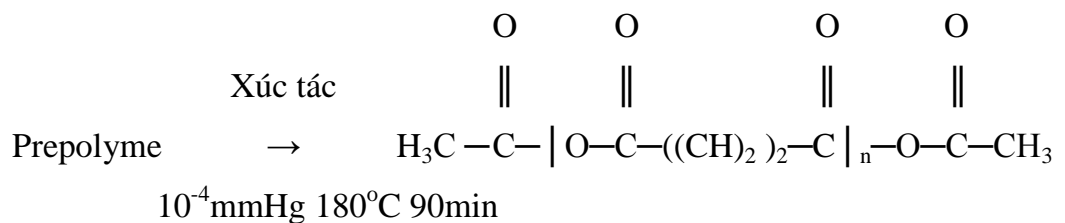
- Tổng hợp polyanhydric succinic và polyhydric maleic trên hệ xúc tác axetat kim loại

- o Tổng hợp prepolymer và polymer:

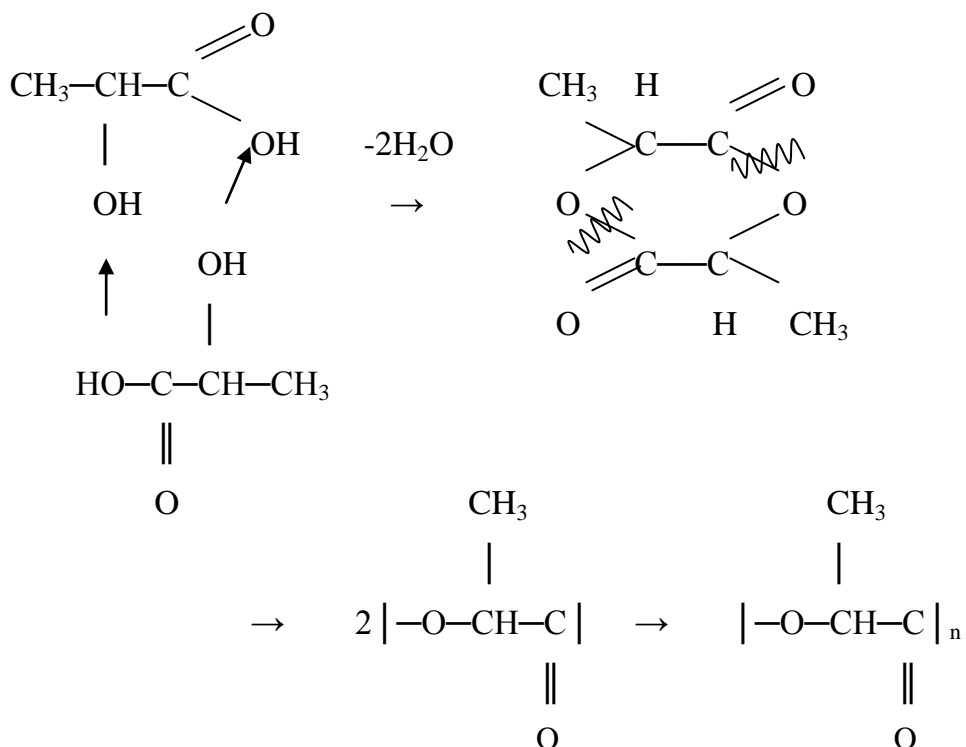
Prepolyme được tổng hợp trên cơ sở phản ứng giữa acid succinic (maleic) và anhydric acetic, trong điều kiện nhiệt độ 1500C, xúc tác và thời gian. Sau thời gian phản ứng, đuổi hết cetic anhydric dư cho hỗn hợp trở thành khô, hoà tan bằng một thể tích tương ứng dichloromethane và kết tinh prepolymer bằng hỗn hợp diethyl ete/ete dầu mỏ (1:1). Prepolyme kết tinh được tách khỏi dung dịch, làm khô, phân tích sơ bộ.



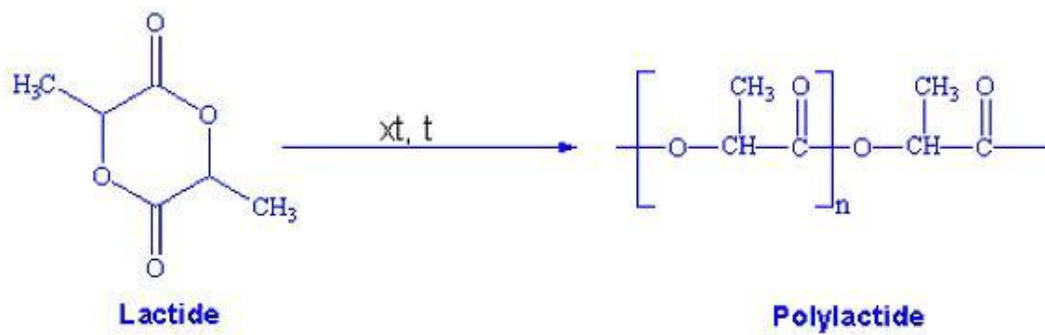
Polyme được tạo thành từ phản ứng trùng ngưng prepolymer trong bình phản ứng bằng Inox có gắn máy khuấy, bơm hút chân không, bếp gia nhiệt



- Tổng hợp polylactic acid bằng phương pháp đa trùng ngưng trực tiếp từ acid lactic



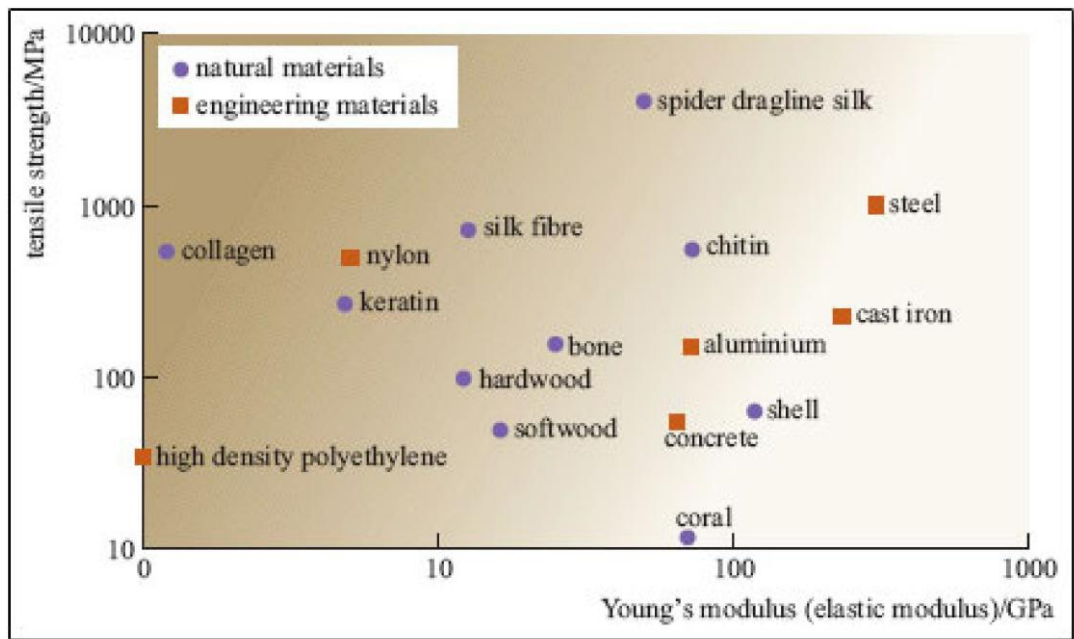
- Tổng hợp polylactic acid bằng phương pháp đa trùng ngưng gián đoạn



### 3. Độ bền của một số polymer

Material	Use	Tensile strength /MPa	Extension at breaking point/%	Energy to break/kJ kg <sup>-1</sup>
Dragline silk	web frame and radii, support when climbing or falling	4000	35	100
Flagelliform silk	core fibres of adhesive spiral	1000	>200	100
Silk from the minor ampullate gland	web reinforcement	1000	5	30
Kevlar	high-strength applications	4000	5	30
Rubber	high-elasticity applications	1	600	80
Nylon 6	wide range of uses	70	200	60

**Bảng 2: Độ bền của một số polymer**



*Hình 1: Độ dẻo của một số vật liệu*

### III. TÌNH HÌNH SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG NHỰA PHSH TRÊN THẾ GIỚI

Ở các nước có nền khoa học tiên tiến, việc nghiên cứu polymer phân hủy sinh học được tiến hành từ lâu [1], trên nhiều hướng, đặc biệt trong lĩnh vực y tế. Trong những năm gần đây, đã có hàng trăm công trình đăng trên các tạp chí chuyên ngành polymer về các polymer phân hủy sinh học [2,3,4,5], đặc biệt là dòng thông tin được tập hợp trong “Polymeric Biomaterials” do Severian Dumitriu, University of Sherbrooke Quebec Canada [6] sưu tập và xuất bản qua công ty Marcel Dekker Inc, với tổng lượng 44 công trình trong 1.168 trang. Một số công bố khác đã giới thiệu các sản phẩm polymer tự phân hủy dùng trong lĩnh vực y tế [7].

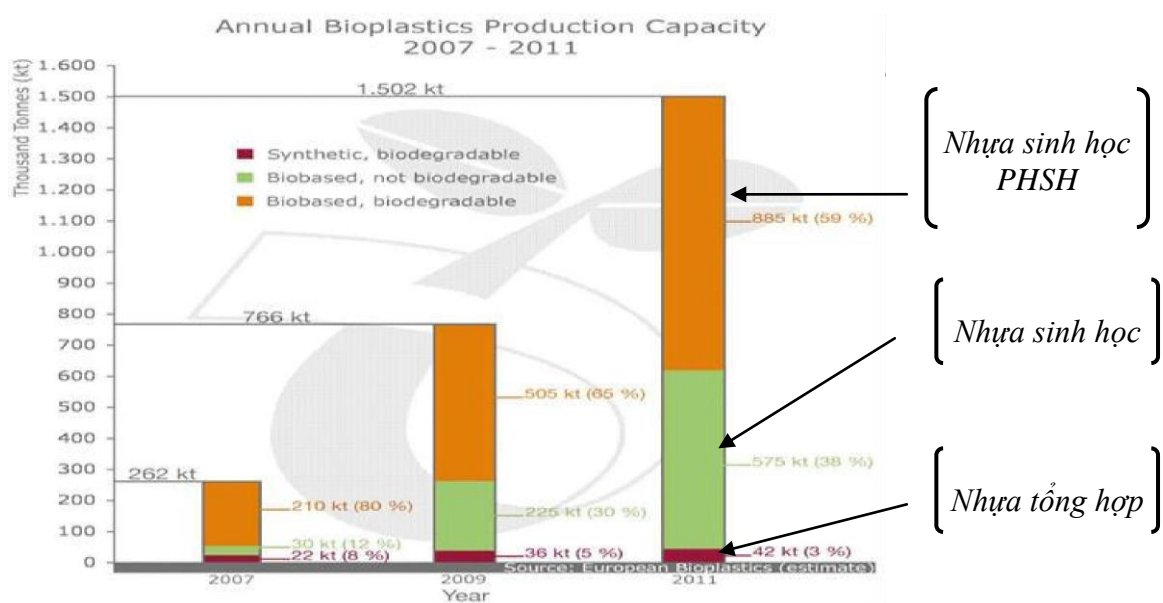
Kể từ năm 1811, khi H. Braconnot công bố một số hợp chất nhựa tự nhiên đến nay, qua gần ba thế kỷ phát triển, ngành nhựa đã tạo ra những thành công vang dội và ghi đậm dấu ấn trong lịch sử phát triển của loài người.

Năm 1960, công ty Davis và Geck (Danbury, Connecticut, Mỹ) đã tổng hợp thành công một trong những polymer tự phân hủy sinh học đầu tiên trên cơ sở Polyglycolide và sau đó là các poly (D,L,DL lactide). Chỉ khâu tự tiêu mang nhãn

hiệu DEXON ra đời đã mở ra một hướng đi mới trong tổng hợp polymer, và từ đó người ta chú ý đến polymer phân hủy sinh học nhiều hơn.

Đến năm 1986, Hãng ICI điều chế được BIOPOL, một loại nhựa có nguồn gốc từ thực vật, có thể tự hủy được trong thiên nhiên. Một vài năm sau đó một loại nhựa có đặc tính tương tự, MATER B, được điều chế bởi tập đoàn hóa chất Montedison (Ý). ENPOL của Hàn quốc, BIOXO của Canada cũng lần lượt được ra đời.

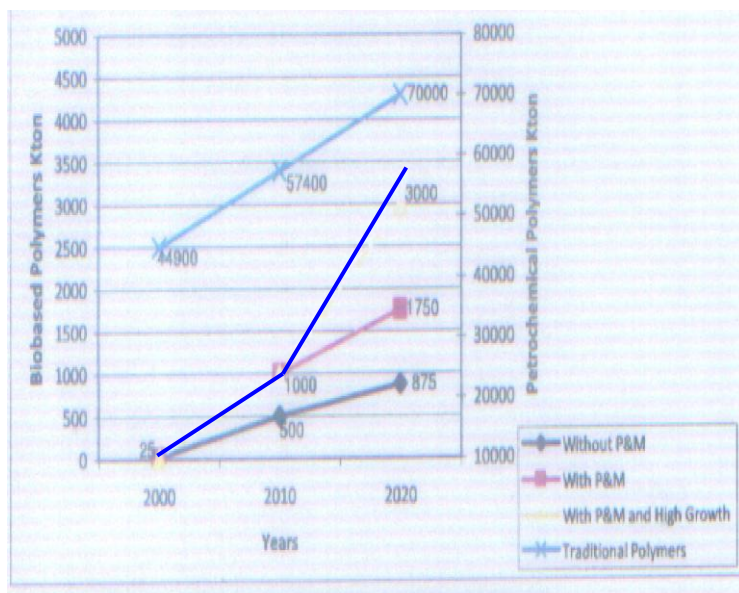
Theo báo cáo tại hội nghị Châu Âu lần 2 về bioplastic [8], nếu tổng sản lượng nhựa phân hủy sinh học năm 2009 của thế giới là 766.000 tấn thì dự báo năm 2011 sẽ là 1.502.000 tấn và có sự dịch chuyển mạnh từ nhựa không phân hủy sinh học sang nhựa phân hủy sinh học với tỷ lệ là 12% lên 44% trên tổng khối lượng nhựa.



**Hình 2: Sản lượng nhựa phân hủy sinh học toàn thế giới 2007-2011**  
 Nguồn *European Bioplastics*

Sự thay đổi sản lượng giữa nhựa tổng hợp sang nhựa sinh học và nhựa sinh học phân hủy sinh học được thể hiện trong đồ thị trên cho thấy xu hướng chuyển dịch sản phẩm nhựa.

Tuy nhiên, các báo cáo phân tích chi tiết thị trường biopolymer vào châu Âu cũng đưa ra ba kịch bản khác nhau: có và không có chính sách và biện pháp hỗ trợ (P & M) và với tốc độ tăng trưởng trung bình và cao của nền kinh tế.

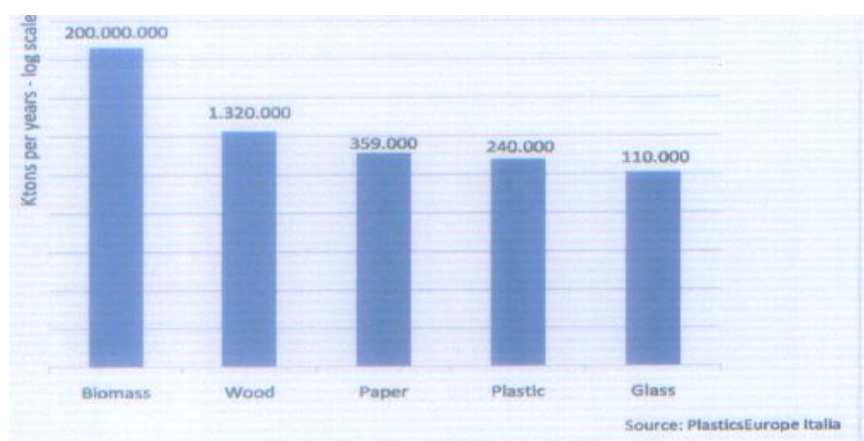


**Hình 3: Sự biến đổi sản lượng nhựa PHSH so với nhựa truyền thống theo các kịch bản khác nhau**

Theo một nghiên cứu được xuất bản bởi Cộng đồng châu Âu, trong tương lai gần, 25% diện tích nông nghiệp ở châu Âu sẽ không được sử dụng cho sản xuất lương thực, như các cộng đồng đã thay đổi chính sách hỗ trợ kinh tế nông nghiệp. Trong trường hợp này sự phát triển nguyên liệu cho sản xuất biopolymer, có thể là một nguồn thu nhập đáng kể cho ngành nông nghiệp. Người ta ước tính rằng hiện nay nay ở châu Âu có khoảng 20 triệu ha đất phi nông nghiệp. Dựa trên con số của một sản lượng trung bình khoảng 2-2,5 biopolymer tấn/ha, có thể đủ nguyên liệu cho việc sản xuất 40 - 50 triệu tấn biopolymer mỗi năm, chiếm khoảng 17-20% của tổng số nhựa sản xuất toàn cầu.

Việc sử dụng sinh khối làm nguồn nguyên liệu tái tạo có thể giải quyết vấn đề, hoặc cho nhiên liệu phân hủy sinh học hay biopolymer.

Nguồn biomass có sẵn có số lượng rất lớn, tuy nhiên, công nghệ sử dụng chưa đáp ứng nhu cầu đòi hỏi.



**Hình 4: Nguồn biomass của Châu Âu cho sản xuất biopolymers.  
Nguồn Plastic Europe Italia**

Xu thế không sử dụng nguyên liệu hóa thạch cho sản xuất biopolyme đang hiện thực hóa ở Mỹ, Nhật và các nước Châu Âu. Nhiều chính sách đã được đưa ra để khuyến khích sử dụng các loại polymer này.

STT	Thương hiệu	Sản phẩm	Công ty
1	BioCeres®	Biodeg Polymers	FuturaMat
2	BIOCETA®	CA	Mazzucchelli 1849 Spa
3	Biocycle	Biodeg Polymers	Biocycle
4	BioFibra®	Biodeg Polymers	FuturaMat
5	Bio-Flex®	Biodeg Polymers, PLA	FKuR Kunststoff GmbH
6	Biograde	Biodeg Polymers	Biograde Group of Companies
7	Biograde®	CA	FKuR Kunststoff GmbH
8	BIOH™ Polyol	Biodeg Polymers	Cargill Industrial Bio-Products
9	Biomax®	Biodeg Polymers, Ethylene Copolymer	DuPont Packaging & Industrial Polymers
10	Biomer®	Biodeg Polymers	Biomer
11	Bionate®	PC+TPU	DSM PTG
12	Bionate® II	PC+TPU	DSM PTG
13	Bionolle®	Biodeg Polymers	Showa Highpolymer Co., LTD
14	BIOPar®	Biodeg Polymers	BIOP Biopolymer Technologies AG
15	Biopearls™	PLA	R.O.J. Jongboom Holding B.V.
16	BIOPLAST®	TP, Unspecified	BIOTEC GmbH & Co. KG
17	BioSpan®	PUR, Unspecified	DSM PTG
18	BioStyrene	PS (HIPS)	Transilwrap Company, Inc.
19	BioTuf	Biodeg Polymers	Heritage Plastics, Inc.
20	BIPEX	PBT	Ginar Technology Co., LTD.
21	CAPROWAX P™	Biodeg Polymers	POLYFEA
22	Cardia Biohybrid™	TPS+PE, TPS+PP	Cardia Bioplastics™



STT	Thương hiệu	Sản phẩm	Công ty
23	Cardia Compostable™	TPS+Copolyester	Cardia Bioplastics™
24	Celanex®	PBT Ticona	Ticona GmbH
25	Cellophane™	Cellulose, Regenerated	Innovia Films Ltd.
26	ChronoFlex®	PUR, Unspecified, PUR-MDI, TPU-PC	AdvanSource Biomaterials Corp.
27	ChronoPrene™	TPE, TPE Alloy	Advan Source Biomaterials Corp.
28	ChronoThane™	PUR-Eth,aliphatic, PUR-Ether, PUR-MDI	Advan Source Biomaterials Corp.
29	EnPol	Polyester, TP	IRe Chemical Ltd.
30	Goodfellow PHB	Biodeg Polymers	Goodfellow Corporation
31	GS Pla®	Biodeg Polymers	Mitsubishi Chemical Performance Polymers, Inc.
32	NATUREPLAST	Biodeg Polymers, PLA	NaturePLAST
33	Natur-Tec®	Biodeg Polymers	Natur-Tec - Northern Technologies International Corp
34	Plantic®	Biodeg Polymers	Plantic Technologies Limited
35	PolyBlend™	PUR, Unspecified, TPU Alloy	Advan Source Biomaterials Corp.

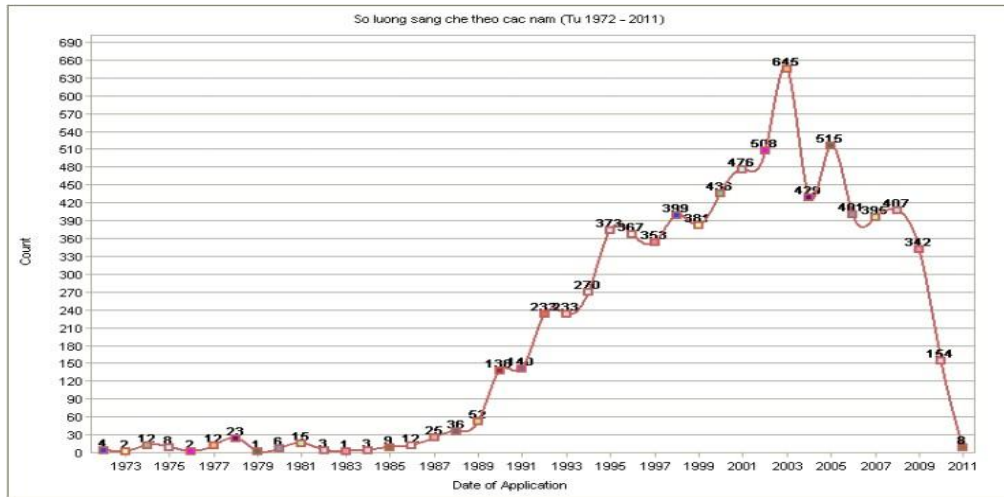
**Bảng 3: Thương hiệu và công ty chuyên sản xuất biopolymer nổi tiếng thế giới**

#### **IV. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU - ỨNG DỤNG NHỰA PHSB TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ**

##### **1. Số liệu sáng chế về nhựa PHSB (giai đoạn 1972-2010)**

Trong hàng trăm triệu sáng chế trên thế giới ở nhiều lĩnh vực khác nhau, tính đến nay, số liệu khảo sát các nghiên cứu về nhựa PHSB trên hệ CSDL sáng chế quốc tế WipsGlobal [09] cho thấy đã có gần 8.000 nghiên cứu có kết quả là sáng chế được cấp bằng bảo hộ tại nhiều quốc gia và tổ chức quốc tế.





**Hình 5: Số liệu sáng chế về nhựa PHSH trên thế giới giai đoạn 1972-2010.**  
**Nguồn WipsGlobal**

Theo biểu đồ trên, tình hình nghiên cứu và bảo hộ sáng chế trên thế giới thời gian qua có thể chia thành ba giai đoạn:

- Giai đoạn 1972-1990: Đây là giai đoạn có thể gọi là khởi thủy của các kết quả nghiên cứu về nhựa theo hướng PHSH, với số lượng sáng chế rất khiêm tốn và hầu như không có “cao trào” sáng chế giai đoạn này. Lượng sáng chế nhiều nhất là 52 (năm 1989), năm ít nhất chỉ có 01 sáng chế (1979;1983).

- Giai đoạn 1991–2000: Đường biểu diễn số lượng các sáng chế có hướng đi lên khá liên tục, cho thấy các nghiên cứu về nhựa PHSH trong giai đoạn này rất được quan tâm và kết quả của các nghiên cứu hình thành và chuyển hóa thành các sáng chế cũng “bùng nổ” trong thời gian này. Các mốc cao trào nghiên cứu:

- 1991-1992: tăng từ 140 lên 233 sáng chế,
- 1994-1995: tăng từ 270 lên 373 sáng chế

- Giai đoạn 2001-2010: Là giai đoạn có đường biểu diễn tình hình sáng chế tăng lên đến đỉnh rồi suy giảm. Đỉnh của đường biểu diễn tại năm có số sáng chế nhiều nhất, năm 2003 với 645 sáng chế. Các năm cũng có nhiều sáng chế là khoảng 2000 – 2005. Các năm gần đây (từ 2006) số sáng chế giảm (năm 2011 chưa cập nhật hết số liệu nên số lượng sáng chế còn ít).

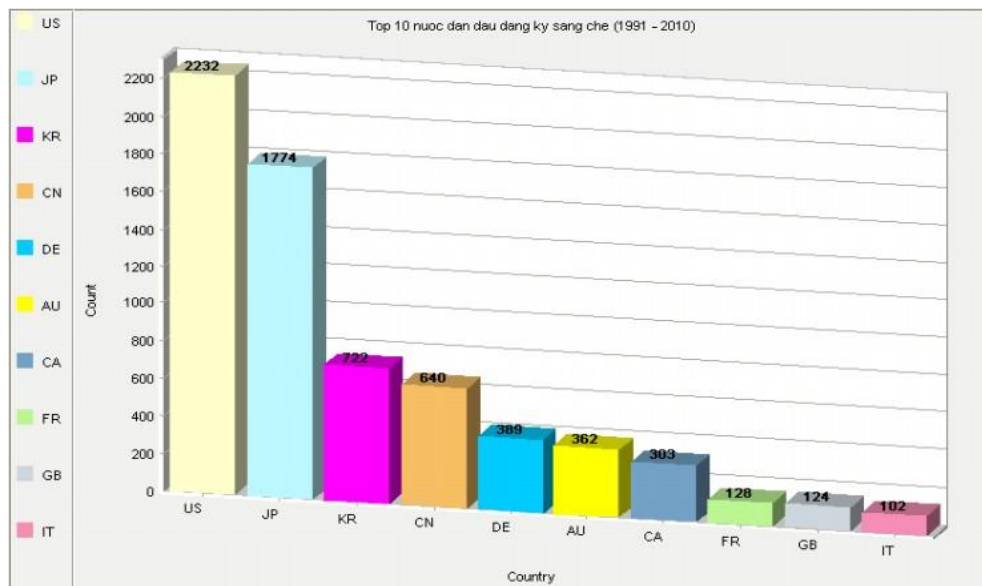
**Nhận xét:**

- Số lượng sáng chế tăng mạnh từ 1990 đến 2010. Các phân tích tiếp theo sẽ tập trung vào giai đoạn này.

- Hiện nay, chưa có thống kê chính thức về sản lượng nhựa PSHH trên thế giới nhưng các nhà sản xuất cho rằng mặt hàng này mới chỉ chiếm một thị phần khiêm tốn trên thị trường chất dẻo toàn cầu ước đạt 250 tỉ USD với tổng sản lượng khoảng 180 triệu tấn mỗi năm (Nguồn Viện KHVLƯD TP.HCM).

## 2. Các quốc gia có nhiều đăng ký sáng chế

Khi xem xét chỉ tiêu quốc gia có lượng sáng chế nhiều nhất, cho thấy 10 quốc gia dẫn đầu thế giới về nghiên cứu nhựa PSHH đạt được bảo hộ sáng chế lần lượt là: Mỹ (US), Nhật (JP), Hàn Quốc (KR), Trung quốc (CN), Đức (DE), Úc (AU), Canada (CA), Pháp (FR), Anh (GB) và Italia (IT). Lượng sáng chế bảo hộ tại các nước này về nhựa PSHH chiếm đến 86,5% tổng số sáng chế về nhựa PSHH trên thế giới.

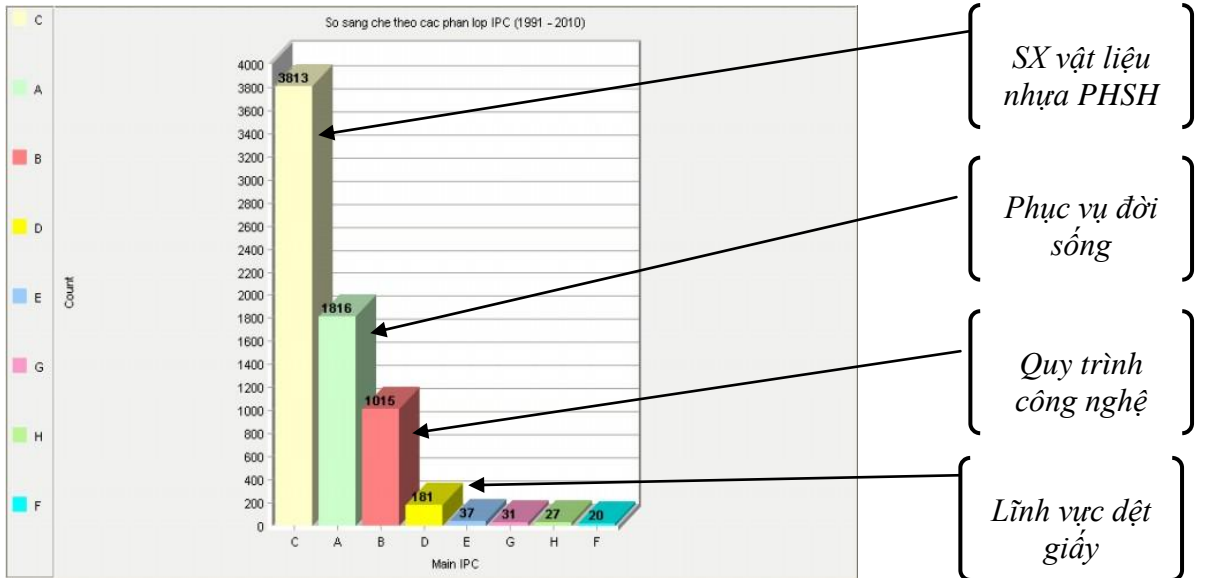


*Hình 6: 10 quốc gia có nhiều đăng ký sáng chế PSHH trên thế giới, giai đoạn 1991-2010. Nguồn WipsGlobal*

## 3. Các lĩnh vực ứng dụng dẫn đầu về lượng sáng chế

Thứ tự các lĩnh vực có nhiều sáng chế được bảo hộ

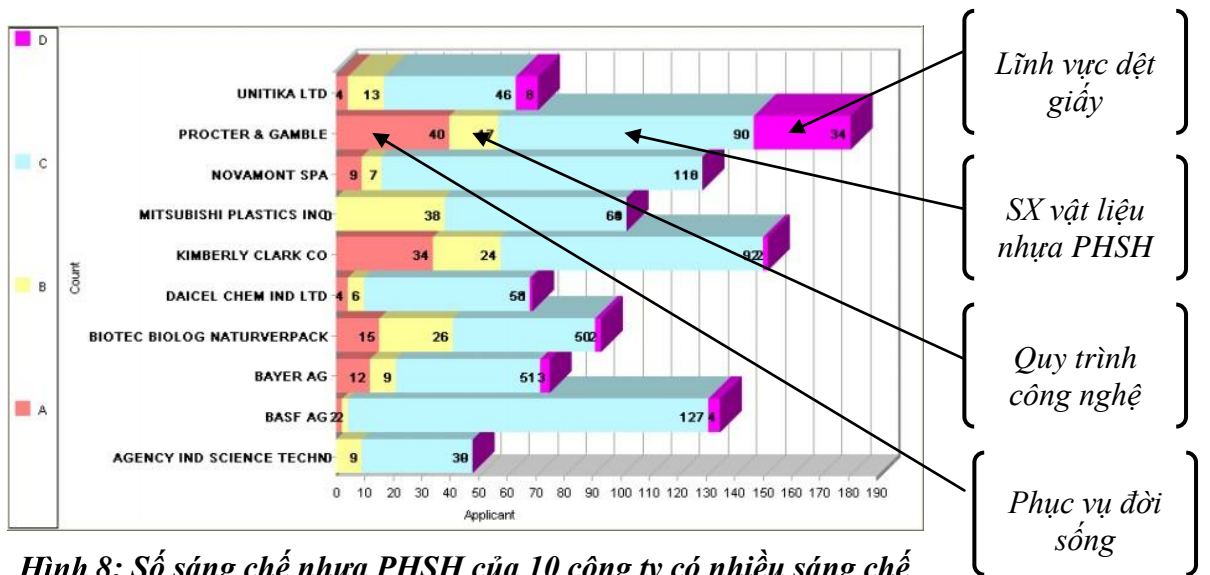
- |   |       |
|---|-------|
| 1. Sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PSHH                      | 3.813 |
| 2. Ứng dụng phục vụ đời sống con người (nông nghiệp, y tế...) | 1.816 |
| 3. Các quy trình công nghệ sản xuất ra sản phẩm               | 1.015 |
| 4. Ứng dụng nhựa PSHH trong lĩnh vực dệt, giấy                | 181   |



**Hình 7: Các lĩnh vực ứng dụng dẫn đầu về lượng sáng chế.**  
**Nguồn WipsGlobal**

#### 4. Các công ty hàng đầu thế giới về lượng sáng chế nhựa PHS

Tương tự như trong công nghiệp nhựa truyền thống, nhựa phân hủy sinh học cũng được các công ty đa quốc gia thu tóm. Số liệu các sáng chế (patent) của 10 công ty lớn nhất sau đây cho thấy sự quan tâm của họ trong lĩnh vực này:



**Hình 8: Số sáng chế nhựa PHS của 10 công ty có nhiều sáng chế nhất thế giới về nhựa PHS - Nguồn WipsGlobal**

#### Nhận xét:

Procter & Gamble là công ty có số sáng chế nhiều nhất trong top 10 công ty (tổng số 165 cho các lĩnh vực nghiên cứu), trong đó các sáng chế về lĩnh vực Sản xuất tổng hợp chiếm phần lớn – 90 sáng chế). Tuy nhiên công ty có số sáng chế nhiều nhất về lĩnh vực Sản xuất tổng hợp nhựa tự hủy là Basf AG (127 sáng chế).

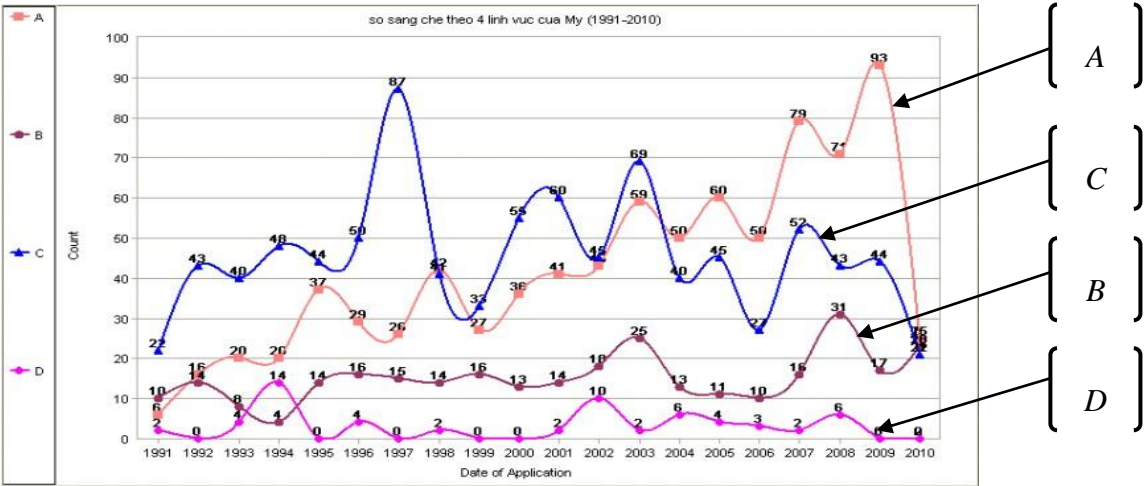
Procter&Gamble cũng là công ty có số sáng chế nhiều nhất trong lĩnh vực Phục vụ nhu cầu đời sống con người (40 sáng chế) và lĩnh vực Dệt và giấy (34 sáng chế), ngoài ra Procter&Gamble có số sáng chế khá đều trong cả 4 lĩnh vực được nghiên cứu. Trong lĩnh vực Hỗ trợ các quy trình sản xuất (vận hành, hoạt động, vận chuyển) thì Mitsubishi Plastics Inc. là công ty có nhiều sáng chế nhất.

Hầu hết các công ty đều chú trọng vào tổng hợp sản xuất các loại nhựa phân hủy sinh học. Có thể xem đây là chiến lược chung của ngành công nghiệp nhựa thế giới.

**5. Sáng chế về nhựa PHSB tại Mỹ**

Diễn biến sáng chế bảo hộ tại Mỹ, giai đoạn 1991-2010 theo 4 nhóm lĩnh vực:

- A: Ứng dụng nhựa PHSB vào các nhu cầu đời sống con người.
- B: Cải tiến các qui trình công nghệ sản xuất.
- C: Nghiên cứu sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSB.
- D: Ứng dụng nhựa PHSB vào lĩnh vực dệt, giấy.

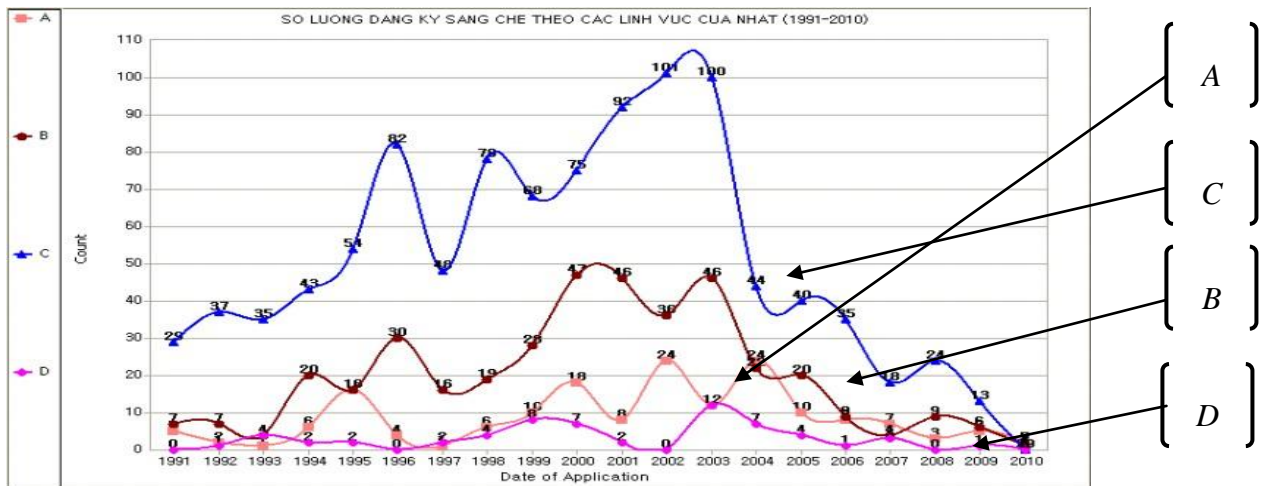


**Hình 9: Diễn biến sáng chế nhựa PHSB tại Mỹ, giai đoạn 1991-2010.**  
**Nguồn WipsGlobal**

Theo biểu đồ, chiếm ưu thế trong số các sáng chế được bảo hộ tại Mỹ là nhóm các nghiên cứu liên quan đến việc sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSB. Ngoại trừ đột biến vào năm 1997, sự chú ý nghiên cứu nhựa PHSB và đăng ký bảo hộ tại Mỹ phân bố khá đều trong giai đoạn nghiên cứu và luôn giữ ở mức tập trung cao hơn hẳn so với các nhóm nghiên cứu cải tiến các qui trình công nghệ sản xuất và

nhóm ứng dụng trong lĩnh vực dệt, giấy. Cũng với biểu đồ này, tại Mỹ có sự tập trung cao độ trong nghiên cứu và bảo hộ các sáng chế về nhựa PSHH theo hướng phục vụ các nhu cầu đời sống con người, và nhóm nghiên cứu này cũng chiếm ưu thế như các nghiên cứu sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PSHH.

## 6. Sáng chế về nhựa PSHH tại Nhật

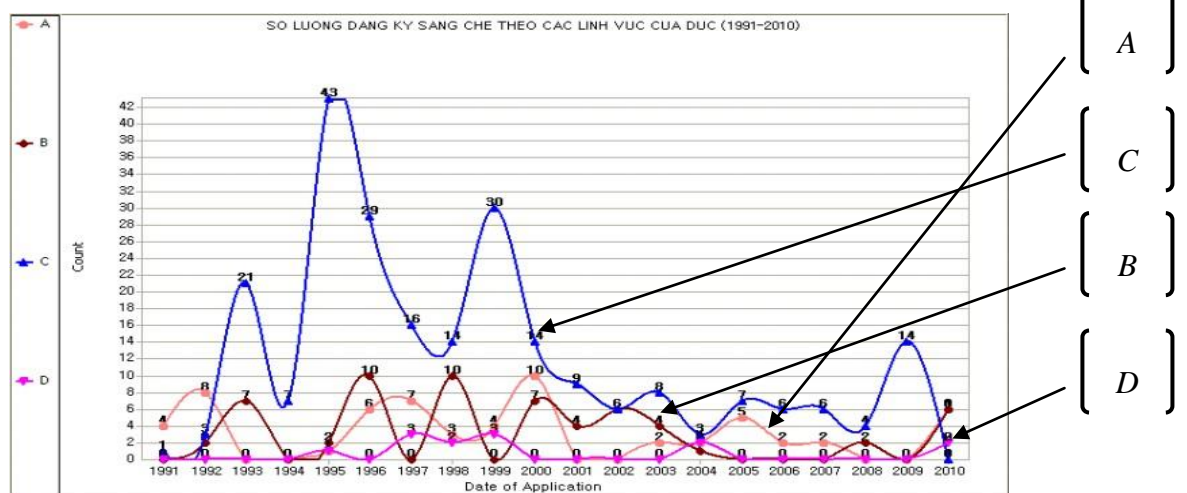


**Hình 10: Diễn biến sáng chế nhựa PSHH tại Nhật, giai đoạn 1991-2010.**  
 Nguồn WipsGlobal

So với Mỹ, lĩnh vực nghiên cứu sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PSHH đạt giá trị lớn nhất vào năm 1997, thì tại Nhật, lĩnh vực này cao nhất vào năm 2002 (101 sáng chế), chậm hơn Mỹ khoảng 5 năm.

Các lĩnh vực sáng chế chiếm ưu thế của Nhật là sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PSHH, kế tiếp là nghiên cứu cải tiến các quy trình công nghệ sản xuất.

## 7. Sáng chế về nhựa PSHH tại Đức

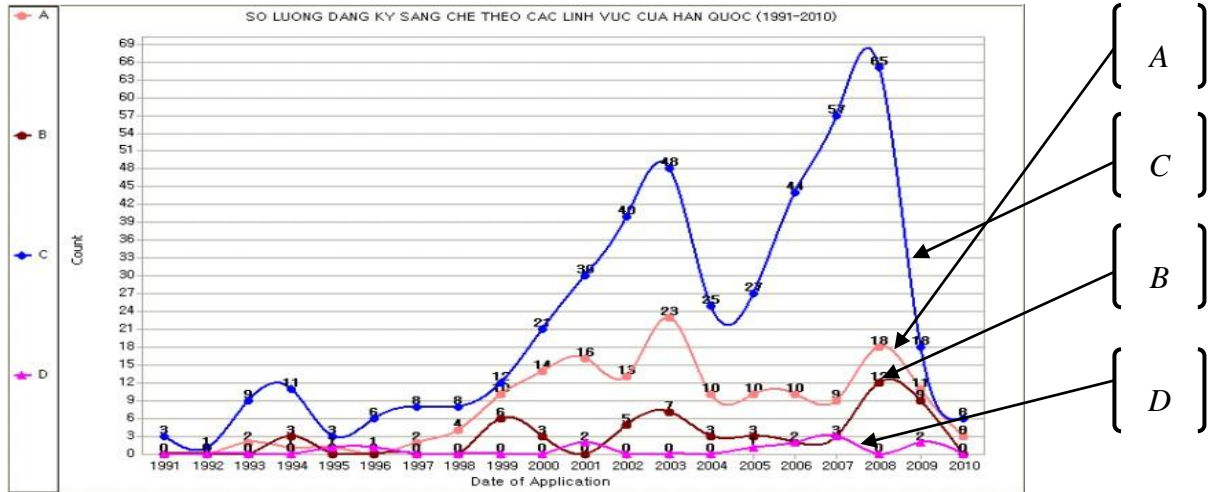


**Hình 11: Diễn biến sáng chế nhựa PSHH tại Đức, giai đoạn 1991-2010**  
 Nguồn WipsGlobal



Lĩnh vực nghiên cứu sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSH vẫn chiếm ưu thế tại Đức, nhất là giai đoạn trước năm 2000. Các lĩnh vực khác không có biến động gì lớn trong khoảng thời gian nghiên cứu.

### 8. Sáng chế về nhựa PHSH tại Hàn quốc

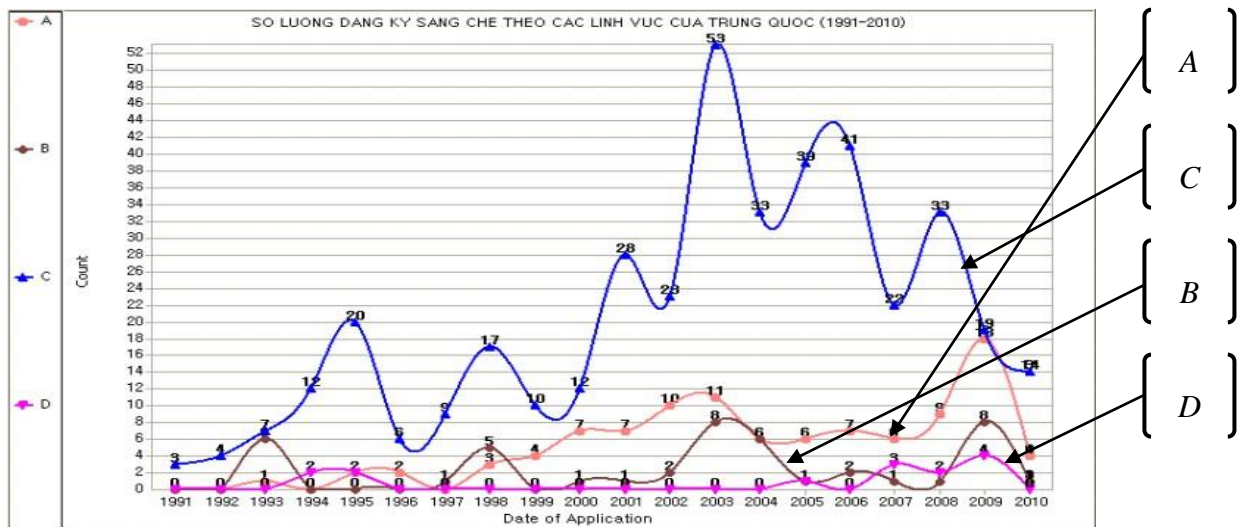


Hình 12: Diễn biến sáng chế nhựa PHSH tại Hàn quốc, giai đoạn 1991-2010  
 Nguồn WipsGlobal

Số lượng sáng chế về sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSH tại Hàn quốc phát triển sau Mỹ và Nhật nhiều năm, nhưng lại gia tăng mạnh mẽ vào những năm cuối kỳ (năm 2008 với 65 sáng chế).

Các lĩnh vực sáng chế chiếm ưu thế cũng là sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSH, kế tiếp là nghiên cứu cải tiến các quy trình công nghệ sản xuất.

### 9. Sáng chế về nhựa PHSH tại Trung quốc



Hình 13: Diễn biến sáng chế nhựa PHSH tại Trung quốc, giai đoạn 1991-2010  
 Nguồn WipsGlobal

Giống như Hàn quốc, số lượng sáng chế về sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSH tại Trung quốc cũng phát triển sau Mỹ và Nhật nhiều năm, nhưng lại gia tăng mạnh mẽ vào những năm gần cuối (năm 2003 với 53 sáng chế).

Các lĩnh vực sáng chế chiếm ưu thế cũng là sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSH, kế tiếp là nghiên cứu cải tiến các quy trình công nghệ sản xuất.

### **Nhận xét chung:**

Xu hướng chính trong nghiên cứu và ứng dụng nhựa PHSH là sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa PHSH và tạo ra các sản phẩm phục vụ đời sống con người.

- Trong lĩnh vực sản xuất, tổng hợp vật liệu nhựa phân hủy sinh học:
  - o *Có sự chuyển tiếp giữa Đức, Mỹ, Nhật và các nước khác:*
    - 1994-1995: Đức là nước có số lượng sáng chế được bảo hộ nhiều nhất (43).
    - 1996-1998: Mỹ có số lượng sáng chế được bảo hộ cao nhất (87).
    - 2002-2003: Nhật bản có số lượng sáng chế được bảo hộ nhiều nhất (hơn 100).

Khi lượng sáng chế giảm ở Mỹ, Đức, Nhật thì bắt đầu có sự gia tăng đáng kể tại Hàn quốc và Trung quốc.

- o *Có sự phát triển rõ rệt theo từng giai đoạn:*
  - Trong 20 năm (1973-1993): số sáng chế chỉ khoảng 500.
  - 10 năm cuối của TK 20 (1993-2003): số lượng sáng chế là 4.100, tăng 8 lần.
  - Chỉ 05 năm gần đây (2004-2010): số lượng sáng chế đạt gần 3.500.
- Trong lĩnh vực phục vụ đời sống con người:

Tại Mỹ, số lượng sáng chế về nhựa PHSH vượt xa các nước và tăng đều từ 2005 đến 2010 với số lượng gần 350 sáng chế.

## V. MỘT SỐ SÁNG CHẾ ĐIỂN HÌNH VỀ NHỰA PSHH, PHÙ HỢP VỚI ĐIỀU KIỆN THỰC TIỄN TẠI VIỆT NAM

### 1. Nhóm sáng chế nghiên cứu nhựa PSHH từ tinh bột

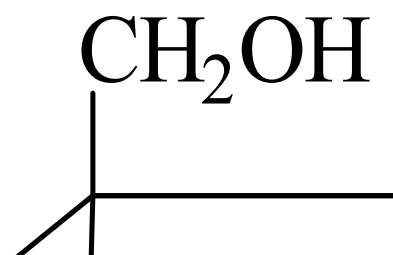
Tinh bột, công thức phân tử  $(C_6H_{10}O_5)_n$  là nguồn nguyên liệu vô tận cho ngành hóa học. Tinh bột được sử dụng ở dạng nguyên thủy hay biến tính. Nó được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp như công nghiệp giấy, dệt, kỹ nghệ chế tạo vật liệu bán mỏng và sóng, kỹ nghệ keo dán, bao bì,...Tinh bột còn được ứng dụng trong các ngành kỹ nghệ như mỏ luyện kim, amiăng, bản thạch cao. Hai sản phẩm từ tinh bột có tên thương phẩm là Impermex và Mylogel được dùng trong ngành khoan giếng dầu. Trong công nghiệp thực phẩm, người ta dùng tinh bột để tạo kết cấu, trạng thái, dáng bề ngoài, độ ẩm, độ chắc và độ bền cho sản phẩm. Ngoài ra, trong những năm gần đây, tinh bột là một trong những thành phần quan trọng để tạo ra màng polymer tự phân hủy làm màng bao không thấm dầu...

Ở trạng thái tự nhiên, tinh bột có rất nhiều trong các loại hạt như gạo, mì, ngô, kê...trong các loại củ như khoai lang, khoai tây, khoai mì,...và trong các loại quả như chuối xanh, táo...Gạo chứa nhiều tinh bột nhất, khoảng 80%, mì chứa khoảng 70%, khoai và các loại củ khác chứa ít tinh bột hơn.

Về mặt cấu tạo, tinh bột đều ở dạng hạt có kích thước khác nhau và khác nhau không lớn lắm về thành phần, tùy thuộc loại cây. Tinh bột cấu thành từ hai cấu tử chính là: amylose phần lớn là  $\alpha$ -D-(1-4)- glucan mạch thẳng, có khối lượng phân tử trong khoảng 40.000 đến 340.000 tương ứng với mạch chứa 250 - 2000 đơn vị monomer glucose; và amylopectin là phân tử rất lớn  $\alpha$ -D-(1-4)-glucan có liên kết  $\alpha$ -D-(1-6).

Các phương pháp biến tính tinh bột: **H**

○ Phương pháp vật lý:





- *Biến tính bằng hồ hóa sơ bộ*: dưới tác dụng của nhiệt độ, đúng hơn là tác dụng nhiệt ẩm sẽ làm đứt các liên kết giữa các phân tử, làm hủy cấu trúc của hạt tinh bột khi hồ hóa, cũng như sẽ tái liên hợp một phần nào đó các phân tử khi sấy sau này.
- *Tinh bột hồ hóa có tính chất sau*: trương nhanh trong nước, ít biến đổi trong quá trình bảo quản, bền ở nhiệt độ thấp, độ nhớt cao, có độ đặc, khả năng giữ nước và khí tốt.

○ Phương pháp hóa học.

○ Phương pháp enzyme.

Một số sáng chế nhựa PHSH điển hình từ tinh bột:

### **1.1. Nhựa phân hủy sinh học chứa tinh bột và phương pháp sản xuất (EP0535994) [10]**

Sáng chế này giới thiệu phương pháp sản xuất một loại nhựa nền PHSH trên cơ sở polyester béo có điểm nóng chảy từ 45-130°C và tinh bột hồ hóa. Điểm đặc biệt của patent này là sử dụng dung môi là nước. Hàm lượng tinh bột trong nhựa nền có thể đạt đến 45%. Loại nhựa này sử dụng để sản xuất các sản phẩm có khuôn đúc.

*Phương pháp thực hiện*: cho 9.217g tinh bột ngô có độ ẩm 13,2% vào máy trộn với 783g nước. Sau khi nhào trộn được khoảng 1 giờ, cho thêm 2.000g polycaprolactone (PCL) và tiếp tục trộn trong khoảng 30 phút. Hỗn hợp sau đó được nén qua một phễu đùn hai thông chữ T với vận tốc 10kg/giờ. Dòng vật liệu được ép trong máy ép trục vít có đường kính 1mm (để hạn chế việc tạo thành bọt khí) trong vùng nhiệt độ tăng dần từ 30°C lên 80°C và 95°C. Các giá trị độ nhớt  $n_e$  và  $n_s$  đo được tại 95°C là 113.000 poises và 1.600.000 poises, tương ứng với độ tương hợp  $n_s/n_e$  là 14,2.

### **1.2. Vật liệu polymer phân hủy sinh học gồm tinh bột và polysaccharide dialdehyde (WO 2004/029147) [11]**

Sáng chế giới thiệu vật liệu polymer PHSH được tổng hợp trên cơ sở tinh bột và dialdehyde polysaccharide.

Nội dung chính liên quan đến một công thức tinh bột thúc đẩy quá trình keo hóa (gelatinisation) bằng cách xử lý cơ nhiệt. Tinh bột nhiệt dẻo đã được chứng minh

là một loại vật liệu phù hợp để sản xuất vật liệu phân huỷ sinh học, chẳng hạn như vật liệu đóng gói. Ngoài khả năng phân huỷ sinh học, tinh bột có lợi thế là nó có sẵn từ một nguồn vô tận và phổ biến, tương tự như những vật liệu dựa trên hydrocarbon hóa thạch.

Polysaccharide dialdehyde (DAP) có thể được bắt nguồn từ bất kỳ một nguồn polysaccharide nào đó, chẳng hạn như tinh bột, cellulose, hay một dạng glucans khác. Polysaccharide dialdehyde (DAP) được thu nhận từ quá trình oxy hóa với, ví dụ, 1,2 periodate dihydroxyethylene. Nhóm được oxy hóa thành hai nhóm aldehyde với sự phân tách của vòng monose.

Bằng cách sử dụng một máy trộn (Hobart N-50), 1.205g tinh bột khoai tây bản địa (độ ẩm 10%) được trộn lẫn với 753g dialdehyde tinh bột (DAS) (độ ẩm 64%) và 542g glycerol. Tỷ lệ trong hỗn hợp là tinh bột:DAS:nước:glycerol = 80:20:45:40. Hỗn hợp được xử lý bằng cách sử dụng máy đun vít quay (L/D=11) là 80 và 200 v/phút. Vận tốc ra của sản phẩm trong máy đun là 3,2 kg/h. Polymer tạo thành đồng nhất, linh hoạt và 100% vô định hình.

Tính chất sản phẩm được mô tả trong bảng dưới đây:

TABLE 1

Sam- ple num- ber	Degree of oxidation DAS	Composition of premix (pph)				Gelati- nation (%)	Dimensional stability in water*
		Starch	DAS	Wa- ter	Glyc- erol		
1	5	90	10	40	40	100	+
2	5	95	5	40	40	100	+
3	5	80	20	40	40	100	+

**Bảng 4: Thuộc tính sản phẩm polymer PSHH**

TABLE 1-continued

Sam- ple num- ber	Degree of oxidation DAS	Composition of premix (pph)				Gelati- nation (%)	Dimensional stability in water*
		Starch	DAS	Wa- ter	Glyc- erol		
4	5	90	10	40	45	100	+
5	10	90	10	40	40	100	+
6	10	90	10	40	45	100	+
7	20	90	10	40	40	100	+
8	20	50	50	40	40	100	+
9	30	90	10	40	40	100	+
10	30	90	10	45	40	100	+

\*+ = samples still completely dimensionally stable after 5 hours in water (20° C.)

**Bảng 5: Thuộc tính sản phẩm polymer PHSH (tt)**

### 1.3. Vật liệu nhiệt dẻo phân hủy sinh học trên cơ sở polysaccharide (US5459258) [12]

Vật liệu nhiệt dẻo phân hủy sinh học được tổng hợp theo các giai đoạn:

- Polysaccharide kỵ nước liên tục.
- Polysaccharide phân tán.

Sau khi đã biến tính, vật liệu có thể dễ dàng chế biến thành nhiều loại sản phẩm có đặc tính vật lý cho mục đích sử dụng. Khi chưa phân hủy, vật liệu không độc hại cho môi trường (trong thời gian lưu trong bãi rác hoặc ở những nơi khác).

#### \* Phương thức thực hiện:

##### 1-Tổng hợp Butyrate tinh bột:

Phản ứng este hóa tinh bột tinh khiết có hàm lượng amylose cao (bao gồm khoảng 70% hàm lượng amylose và amylopectin 30%) được thực hiện như sau:

- Tinh bột (0,1 mol để khô qua đêm trong lò chân không ở mức khoảng 80°C để giảm thiểu độ ẩm của nó) được đặt trong một bình Erlenmeyer và 200 ml Dioxane và 50 ml Pyridin được thêm vào. Bình này sau đó được đặt trong một bếp dầu có nhiệt độ là 100°C với một máy khuấy từ được sử dụng liên tục để pha trộn. Toluene (200ml) và 0,45 mol Clorua butyryl\_sau đó được thêm vào bình. Phản ứng tiến hành trong sáu giờ ở nhiệt độ không đổi.

- Tributirrate tinh bột tinh khiết sau đó được tách ra từ hỗn hợp phản ứng. Kết quả cho 100% tinh bột đã chuyển đổi.

### 2-Polysaccharide ái nước:

Giai đoạn polysaccharide thấm nước tốt nhất bao gồm một hoặc nhiều polysaccharides chưa biến tính, tốt nhất là tinh bột. Tài liệu này cho thấy thành phần tinh bột giúp tăng tốc độ phân hủy sinh học, vì nó cho phép vật liệu trương lên khi có sự hiện diện của nước trong môi trường, tạo điều kiện cho sự phân hủy của sản phẩm và giảm thiểu chi phí của sản phẩm. Với một tỷ lệ thích hợp, từ 30 đến 50% tính theo trọng lượng, của một polysaccharide có thể được đúc là một polysaccharide chưa biến tính ưa nước. Số lượng polysaccharide sử dụng sẽ ảnh hưởng đến các tính chất vật lý của vật liệu, polysaccharide chưa biến tính có tính chất khác với một polysaccharide biến tính để làm cho nó kỵ nước. Thường không sử dụng hơn 50% trọng lượng polysaccharide chưa biến tính trong vật liệu đúc.

### 3-Chuẩn bị vật liệu đúc (Moldable):

Vật liệu đúc được chuẩn bị bằng cách trộn các polysaccharide kỵ nước được lựa chọn với các polysaccharide thấm nước được lựa chọn trong tỷ lệ trọng lượng mong muốn, và sau đó pha trộn các vật liệu với nhau cùng với các phụ gia khác bằng cách sử dụng bất kỳ phương pháp được biết đến, bao gồm cả máy đùn vít đơn hoặc đôi. Trong một polysaccharide kỵ nước bột được trộn với polysaccharide thấm nước, và hỗn hợp khô chảy đùn ở nhiệt độ đủ cao.

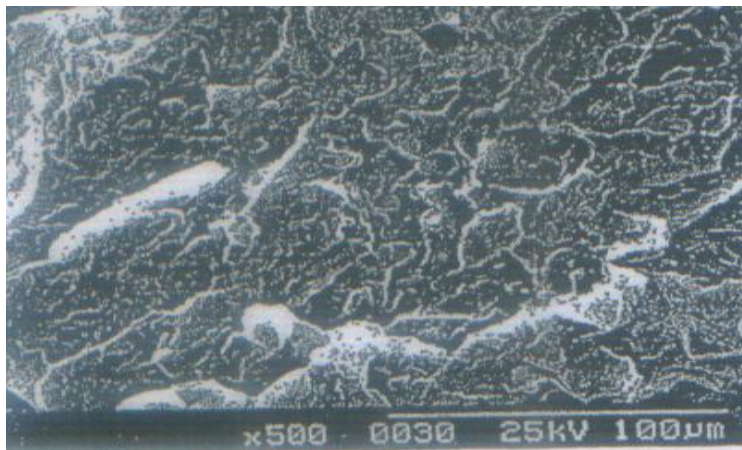
Mặt khác, polysaccharide kỵ nước được làm mềm hoặc nấu chảy được trộn với polysaccharide thấm nước, và hỗn hợp được làm chảy đùn. Mức độ chênh lệch của các giai đoạn không liên kế nhau sẽ được xác định bởi kích thước của các hạt bột được sử dụng và hiệu quả của quá trình trộn. Nếu muốn, các vật liệu hỗn hợp có thể được ép đùn thêm một hoặc nhiều lần để làm cho vật liệu đồng nhất hơn.

### **1.4. Vật liệu phân hủy sinh học từ tinh bột ghép polymer (WO2003/074604) [13]:**

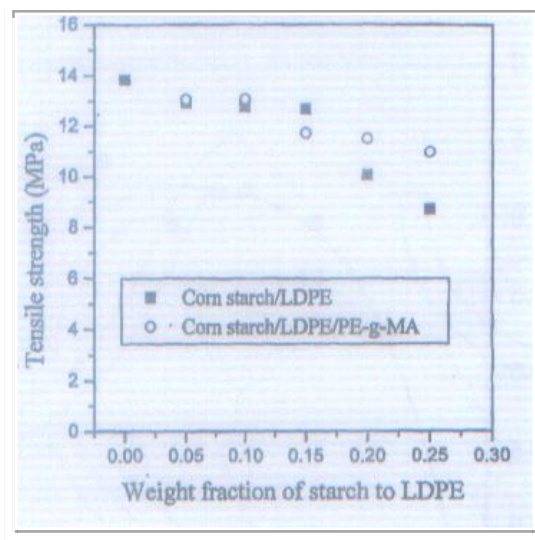
Tinh bột dạng hạt được thêm vào polymer để hạ giá thành của nó. Hỗn hợp tạo thành có tính chất tương tự như polymer tinh khiết. Điểm mấu chốt của sáng chế

này là sự hiện diện của một chất tương hợp giữa hai bề mặt (compatibilizer interfacial) của tinh bột và polyethylene.

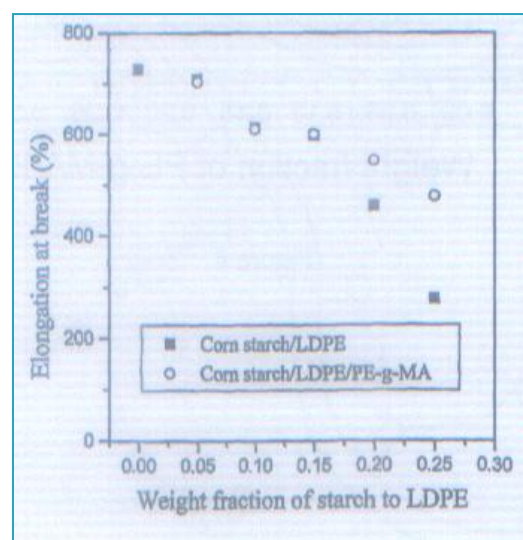
Nếu trước đây, cần phải hồ hóa tinh bột hay chuyển tinh bột sang dạng ester trước khi phối trộn thì nay chỉ cần thêm loại phụ gia này có thể sử dụng tinh bột thường để tạo ra một polymer mới tương tự như polymer tinh khiết. Với phụ gia này, có thể phối trộn tinh bột với polyethylene (PE) polypropylene (PP), polystyrene (PS), polybutylene (PB), polyvinylfloride (PVF), polyvinylchloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET) và nhiều loại polymer thông thường khác. Các loại polymer này có nguồn gốc từ hóa dầu và không phân hủy sinh học.



**Hình 14: Một số đặc trưng bề mặt của sản phẩm**



**Hình 15: Độ dai của sản phẩm**



**Hình 16: Độ giãn dài của sản phẩm**

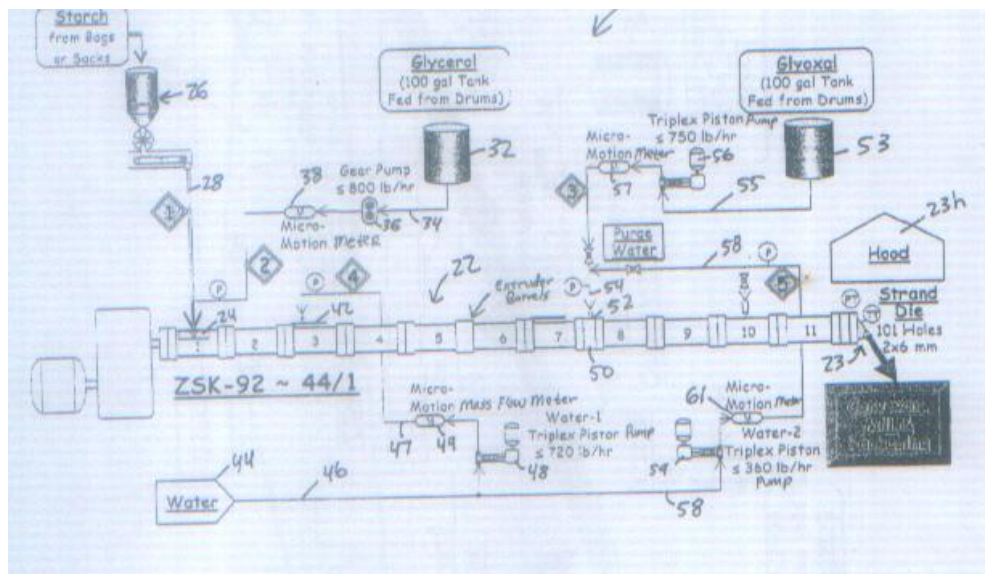
## 2. Nhóm sáng chế nghiên cứu nhựa PHSH bằng các phương pháp khác

### 2.1. Phương pháp tổng hợp và các sản phẩm polymer phân hủy sinh học với cacbonat canxi (US2011/0172326) [14]:

Giới thiệu phương pháp tổng hợp loại vật liệu có khả năng phân hủy sinh học, trong thành phần có chứa từ 25-85% cacbonat canxi với một ma trận biopolymer PHSH như axit polylactic (PLA), protein đậu nành, polyhydroxyalkanoate ("PHA"), polyhydroxybutyrate (PHB), và/hoặc tinh bột từ ngô, lúa mì, khoai mì, khoai tây, hoặc các sản phẩm có thể tái tạo khác.

### 2.2. Qui trình sản xuất hạt nano biopolymer (US2011/00428410) [15]:

Giới thiệu phương pháp sản xuất sản phẩm hạt nano biopolymer. Trong quá trình này, biopolymer nguyên liệu và một chất làm dẻo được cho vào một máy đùn có một cấu hình trục vít. Biopolymer nguyên liệu và chất làm dẻo tốt nhất là thêm một cách riêng biệt vào máy đùn.



Hình 17: Sơ đồ qui trình sản xuất sản phẩm

### 2.3. Phương pháp tổng hợp stent có khả năng phân hủy sinh học từ Polymer-bio composite hạt nano ceramic (US2011/0118827) [16]:

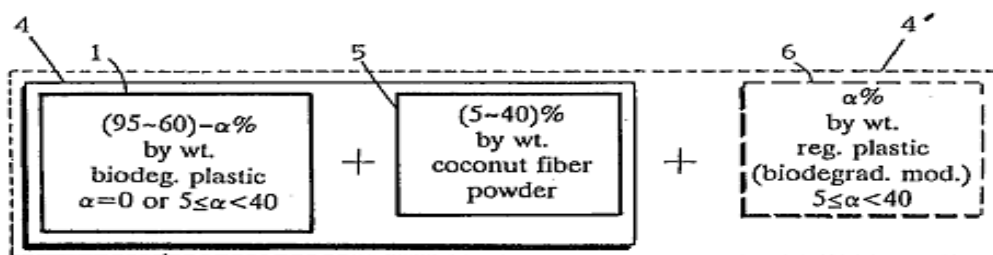
Giới thiệu phương pháp sản xuất stent cho động mạch dùng trong y tế từ vật liệu tổng hợp hạt nano có khả năng phân hủy sinh học cao phân tử-bioceramic.

Nguyên lý là bioceramic dạng hạt nano phân tán trong một polymer phân hủy sinh học, bao gồm các polyeste phân hủy sinh học. Các bioceramic hạt nano bao gồm calcium phosphate vô định hình (ACP), dicalcium phosphate (DCP), Tricalcium phosphate (TCP), Apatit pentacalcium hydroxyl (HAP) tetracalcium phosphate monoxide (TTCP) và sự kết hợp hoặc tương tự của chúng.

Theo phương pháp này, tất cả các viên PLGA lần đầu tiên được nghiền đến kích thước hạt của 200 nm với một máy xay điện tại 25.000 v/phút. 4g Photphat vô định hình (ACP) (kích thước: 100-150nm) được trộn với 200g hạt nano PLGA nghiền và liên tục pha trộn trong khoảng 10 phút. Cả PLGA và hỗn hợp PLGA/ACP tổng hợp sau đó được ép đùn qua một máy đùn vít twin ở 200°C. Ống ép đùn có đường kính ngoài là 1,8 mm và độ dày tường là 150  $\mu$ m. Kính hiển vi quan sát cho thấy các ống ép đùn với PLGA chất liệu duy nhất là rõ ràng, không màu, trong khi ống ép đùn với PLGA/ACP composite (ACP:PLGA = 2:98) đục trắng và hạt ACP đã được thông nhất phân tán giữa các polyme PLGA.

#### 2.4. Nhựa phân hủy sinh học từ hỗn hợp bột sợi vỏ dừa (EP 0786496) [17]:

Sáng chế giới thiệu phương pháp sản xuất nhựa PSHH mới bằng cách phối trộn bột xơ dừa với vật liệu nhựa PSHH, cho phép sản phẩm cuối cùng có độ phân hủy nhanh hơn nhiều so với vật liệu ban đầu.

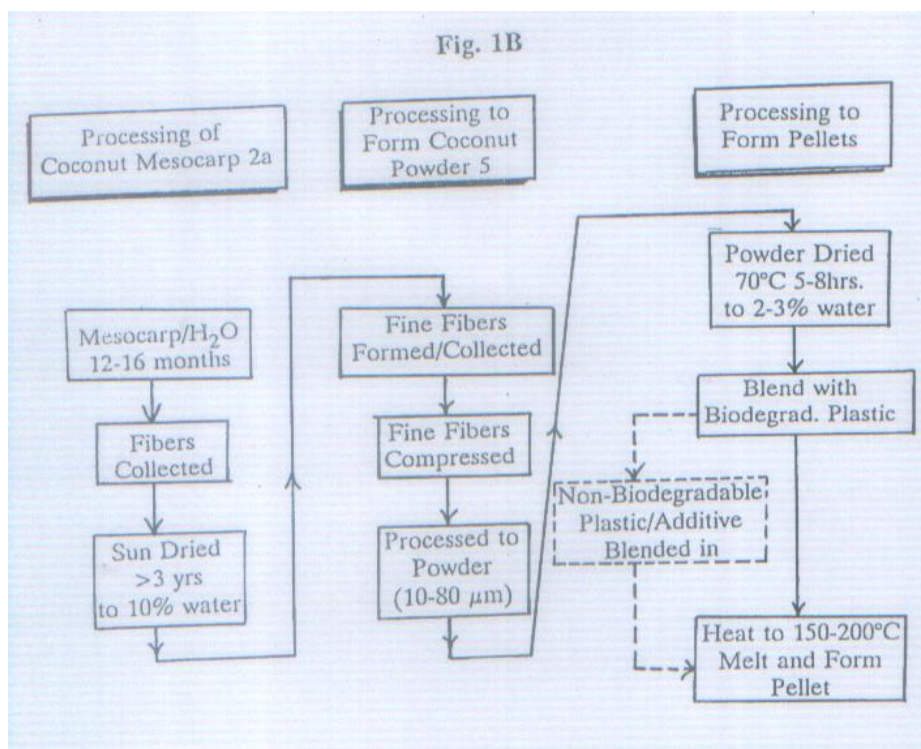


Hình 18: Tỷ lệ phối trộn nguyên liệu

Quy trình sản xuất sản phẩm bao gồm 3 công đoạn:

- Tách xơ dừa thành sợi.
- Xử lý sợi xơ dừa thành bột.
- Trộn bột xơ dừa với chất dẻo để tạo hạt.





**Hình 19: Quy trình sản xuất sản phẩm**

Trong phương pháp này, một polyeste béo được sử dụng để đối chứng với các tính chất của sản phẩm PHSH được tạo ra:

Table 1

	Embodiments			Comparative Embodiment
	1	2	3	1
a) Amount of coconut powder by weight percent	10	20	40	---
b) Consistency (Comparative Embodiment as standard)	1	1	somewhat hard	Standard=1
c) Melting Pt (°C)	120	120	130	120
d) Ease of Molding	A	A	A	A
e) Biodegradability (#Months for 80%degradation)	2.6	3	2.1	8
f) Improvement of Soil	A	A	A	C
g) Overall assessment	A	A	A	B

1. Code for assessment, A: excellent, B: good, C: no change, normal  
 2. Category e is the number of months it takes a seedling pot of 0.5mm to be degraded.  
 3. Category f is the improvement of the soil for the growing of plants after the breakdown of the product.

**Bảng 6: Một số tính chất của sản phẩm**



Bảng 6 cho thấy khả năng phân hủy sinh học của sản phẩm PHSH tạo ra được cải thiện rất nhiều so với vật đối chứng. Hơn thế, sản phẩm còn có thêm tác dụng cải tạo chất lượng của đất.

Trong trường hợp thí nghiệm mô tả trong Bảng 7, sản phẩm nhựa PHSH tạo ra được so sánh tính chất với các sản phẩm không có thành phần PHSH (nhóm polyethylene).

Table 2

	Embodiments (Soil: Black Soil)									
	Biodegradable Product				Product with Non-Biodegradable Component					
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
a) thickness of molded product (mm)	0.1	0.003	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	0.03
b) coconut powder (wt.%)	10	10	20	20	10	10	10	10	10	10
c) biodegradable plastic (wt.%)	90	90	80	80	80	80	70	70	60	60
d) non-biodegradable plastic (wt.%)	---	---	---	---	10	10	20	20	30	30
e) rate of biodegradation (#days to 80% degradation)	50	14	40	10	60	20	80	30	110	40

**Bảng 7: Một số tính chất của sản phẩm sau phối trộn**

## VI. TÌNH HÌNH SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG NHỰA PHSH TẠI VIỆT NAM

### 1. Khái quát các nghiên cứu về polymer PHSH tại Việt Nam

Ở Việt nam, trong mười năm trở lại đây, các nhà khoa học tại các viện nghiên cứu hoặc các trường đại học đã ít nhiều có những nghiên cứu theo hướng tạo ra các sản phẩm nhựa có đặc tính phân hủy sinh học, đó là:

- Nhóm tác giả Lê Thị Thu Hà, Mai Văn Tiến, Phạm Thế Trinh thuộc Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã đăng ký và được công bố đơn sáng chế số 2-2009-00081 “Chế phẩm nhựa tự hủy trên cơ sở polylactit và nhựa hạt được sản xuất từ chế phẩm này” (27/12/2010). Nội dung đề cập đến chế phẩm nhựa tự phân hủy bao gồm polylactit (PLA) với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 70% trọng lượng, polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 60% trọng lượng, polycaprolacton (PCL) với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng; polyetylen-ghép-anhydrit maleic (PE-g-MA) với lượng nằm

trong khoảng từ 1 đến 4% trọng lượng, axit stearic với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 2 % trọng lượng và chất quang hóa với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,1% trọng lượng. Chế phẩm này có độ bền cơ lý cao, có khả năng tự phân hủy dễ dàng. Ngoài ra, giải pháp cũng đề cập đến nhựa hạt được sản xuất từ chế phẩm nhựa này. Nhựa hạt này có thể gia công thành màng mỏng, bao bì, và túi đựng tự phân hủy v.v.. kết quả sử dụng thử nghiệm màng polyme tự hủy để phủ luống cây cho kết quả tự phân hủy hoàn toàn trong khoảng 165-170 ngày. Màng polyme làm bầu ươm cây được thử nghiệm cho kết quả tự hủy sau 9 - 10 tháng.

- Nhóm tác giả Trần Vĩnh Diệu; Đoàn Thị Yên Oanh; Nguyễn Phạm Duy Linh; Lê Đức Lượng thuộc Trung tâm nghiên cứu Vật liệu Polymer – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội [18], năm 2008 đã báo cáo tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu PHSH trên cơ sở nhựa polylactic axit gia cường bằng sợi nứa. Theo đó, sợi nứa được xử lý bằng dung dịch NaOH, sau đó tạo màng. Vật liệu composite được sản xuất bằng cách sắp xếp xen kẽ các tấm nhựa PLA và màng nứa, gia nhiệt trong điều kiện tác động lực. Vật liệu tạo ra có hàm lượng sợi lên đến 40%.

- Nhóm tác giả Phạm Thị Thu Hồng; Đặng Văn Phú; Đoàn Bình; Trần Tích Cảnh tại Trung tâm nghiên cứu và triển khai bức xạ [19], năm 2004 đã thực hiện các nghiên cứu biến tính tinh bột bằng kỹ thuật ghép bức xạ nhằm tạo ra vật liệu PHSH. Nghiên cứu được thực hiện với việc ghép bức xạ axit acrylic (Aac) lên tinh bột lúa mì bằng kỹ thuật chiếu xạ Gamma đồng thời. Kết quả cho thấy tỉ lệ tinh bột/Aac với quá trình ghép đạt 1:1. Tinh bột ghép axit acrylic đã este hóa được điều chế bằng cách este hóa tinh bột ghép axit acrylic với polyethylene glycol 4000. Sau đó tinh bột ghép axit acrylic đã este hóa được ete hóa với cloro-1 butan để giảm nhóm hydroxyl và kéo dài chuỗi tinh bột đã axit acrylic. Biến tính tinh bột bằng cách ghép bức xạ với Aac và kết hợp quá trình este hóa, ete hóa đã thay đổi cấu trúc và thành phần hóa học của tinh bột theo hướng giảm tính ưa nước, tăng độ tương hợp, giúp làm cơ sở cho việc đưa tinh bột vào công nghệ sản xuất bao bì PHSH hiệu quả hơn. Nội dung này chung hướng với đề tài nghiên cứu cấp Bộ năm 2002 “Nghiên cứu áp dụng năng lượng bức xạ biến tính tinh bột nhằm tạo vật liệu PHSH” của Viện Năng lượng nguyên tử Việt nam (VAEC).

- Tuyển tập các công trình và báo cáo khoa học của Phân viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng tại TP.HCM năm 2001 [20] đã có đề cập đến polymer tự phân hủy trên cơ sở acid lactic chuyển hoá thành lactide và polylactide. Các tác giả đã khảo sát khả năng tự phân hủy của mẫu polymer tổng hợp được. Kết quả cho thấy mẫu polymer có khả năng phân hủy hoàn toàn khi chôn trong đất sau thời gian 30 ngày. Gần đây, nhóm tác giả của phân viện này cũng đã công bố một số kết quả khảo sát quá trình tổng hợp polyanhydric succinic trên một số xúc tác khác nhau [21] hay tổng hợp màng polymer composite trên cơ sở polyvinylalcohol và sợi lignocellulosic [22].

- Công trình của nhóm nghiên cứu Nguyễn Công Trán ở Trường ĐH Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia TP.HCM [23] đã giới thiệu phản ứng trùng hợp polymer sồng metyl metacrylat bằng hệ xúc tác oxy hoá khử, cho phép chế tạo thành công loại vật liệu sản xuất bao bì tự hủy 100%, giá thành rẻ. Dù còn ở quy mô phòng thí nghiệm nhưng vật liệu này hứa hẹn lật đổ bao nilông trong tương lai gần.

- Nhiều công trình nghiên cứu chế tạo polymer PHSH theo các hướng khác nhau như nghiên cứu về chitin và chitosan tạo ra các màng bọc dùng trong thực phẩm [24], nghiên cứu biến tính polymer truyền thống bằng một số acetat kim loại [25,26], nghiên cứu cấu trúc của vật liệu nanocomposite PHSH trên cơ sở hỗn hợp tinh bột và poly (vinyl alcohol) [27] bước đầu cũng đã thu được những kết quả tốt.









- Ngoài ra còn có một số công trình tổng hợp polymer [28,29,30,31,32] nhưng nhìn chung chưa đi sâu vào khả năng tự phân hủy và chưa trở thành xu hướng chính trong nghiên cứu.

## **2. Giới thiệu polymer PHSH phục vụ nông nghiệp đăng ký sáng chế của Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng [33]**

### **2.1. Khả năng phân hủy của màng bằng phương pháp chôn trong đất**

Các mẫu có tốc độ phân huỷ nhanh. Sau 7 ngày, các mẫu có sự thay đổi rõ về hình dạng so với ban đầu, các mẫu đều có hiện tượng trương lên, nhăn lại. Sau 10 đến 30 ngày chôn trong đất, các mẫu bắt đầu xuất hiện nấm mốc trên bề mặt và

chúng bắt đầu phân hủy hoàn toàn sau 45 đến 60 ngày tùy thuộc vào thành phần cũng như tỷ lệ các nguyên liệu tạo màng.

			
<b>Mẫu 1</b> (ngày đầu tiên)	<b>Mẫu 1</b> (sau 14 ngày)	<b>Mẫu 2</b> (ngày đầu tiên)	<b>Mẫu 2</b> (sau 14 ngày)
			
<b>Mẫu 3</b> (ngày đầu tiên)	<b>Mẫu 3</b> (sau 23 ngày)	<b>Mẫu 4</b> (ngày đầu tiên)	<b>Mẫu 4</b> (sau 23 ngày)

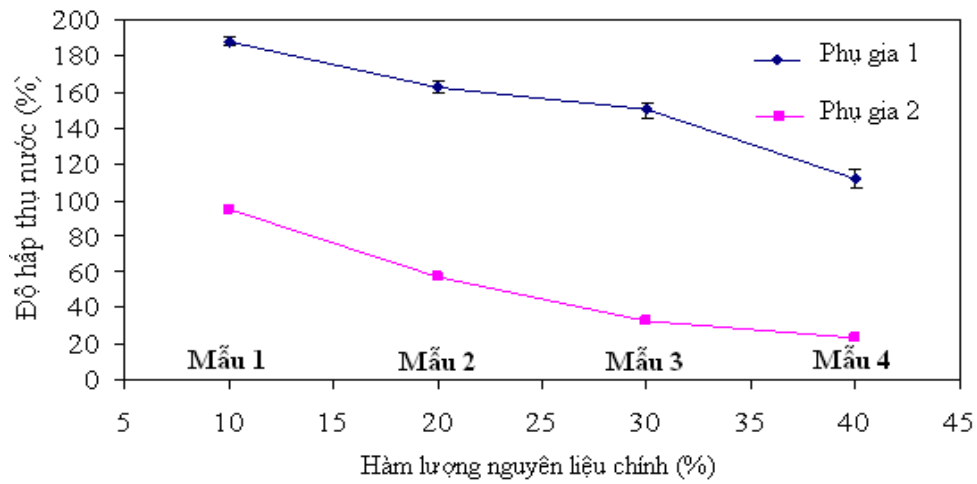
Quá trình phân hủy trên là do có sự tấn công của vi sinh vật trong môi trường sống làm bẻ gãy các liên kết hóa học trong cấu trúc màng, dẫn đến kết quả là màng có khả năng phân hủy.

## 2.2. Khả năng hấp thụ nước của polymer PHSH

Khi hàm lượng nguyên liệu chính tăng dần thì khả năng hấp thụ nước của màng giảm.

Mặt khác, chất phụ gia cũng có ảnh hưởng rõ rệt đến độ hấp thụ nước của màng. Với chất phụ gia 1, độ hấp thụ nước của các mẫu đều cao hơn so với chất phụ gia 2.

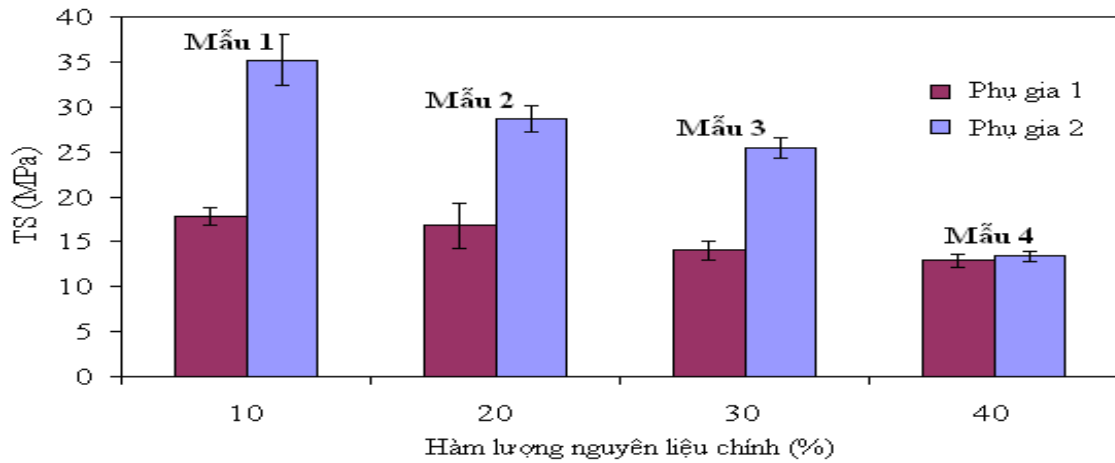
Điều này có thể được giải thích là do có sự hình thành các liên kết hydrogen liên phân tử, sẽ ngăn cản sự thâm nhập của nước vào màng làm cho độ hấp thụ nước của màng giảm dần.



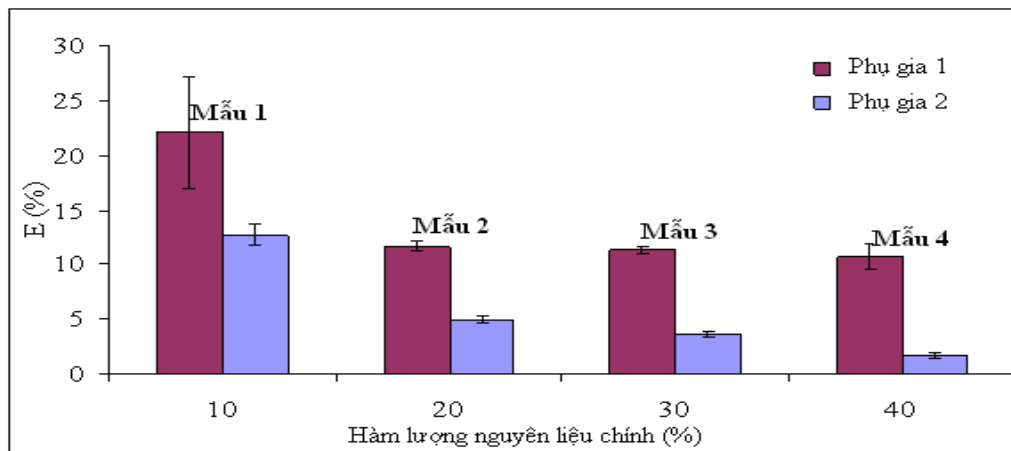
**Hình 20: Độ hấp thụ nước của màng**

### 2.3. Tính chất cơ học của polymer PSHH

Độ bền kéo đứt (TS – MPa) và Độ giãn dài (E- %)



**Hình 21: So sánh ảnh hưởng của phụ gia 1 và phụ gia 2 đến độ bền kéo đứt của màng**



**Hình 22: So sánh ảnh hưởng của phụ gia 1 và phụ gia 2 đến độ giãn dài của màng**

Hàm lượng nguyên liệu chính cũng như chất phụ gia đã ảnh hưởng đến TS và E của màng.

TS của màng càng lớn chứng tỏ màng có cấu trúc càng chặt chẽ và ngược lại.

Điều này có thể được giải thích dựa vào liên kết giữa các thành phần trong cấu trúc màng, đặc biệt là liên kết hydrogen.

#### **2.4. Ứng dụng của polymer PSHH**

Làm bầu ươm cây: giúp cây giữ ẩm, chống hạn; đồng thời trong quá trình phân hủy tạo ra các chất mùn, khoáng chất làm tăng dinh dưỡng cho đất, giúp cây phát triển tốt.



**Hình 23: Ớt trồng trong màng polymer thông thường**



**Hình 24: Ớt trồng trong màng polymer PSHH**

Bọc phân bón NPK: khả năng tan trong nước rất chậm, sau 7 ngày mới bắt đầu có hiện tượng phân rã màng, khi dùng bón cây thì sau 1 tháng phân vẫn còn.



**Hình 25: NPK thông thường**



**Hình 26: NPK được bọc polymer PSHH**



Làm màng bọc bảo quản trái cây: thí nghiệm với cà chua cho thấy tác dụng giúp bảo quản tươi lâu hơn và có chất lượng tốt hơn so với không bọc hoặc bọc bằng các vật liệu khác.



*Hình 27: Mẫu trước khi bọc*



*Hình 28: Mẫu không bọc gì sau 1 tuần*



*Hình 29: Mẫu bọc giấy báo sau 1 tuần*



*Hình 30: Mẫu bọc nylon thường sau 1 tuần*



*Hình 31: Mẫu bọc màng PHSH sau 1 tuần*

## **VII. MỘT SỐ KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ**

### **1. Năng lực công nghệ**

- Nguyên liệu chính để sản xuất polymer phân hủy sinh học là sinh khối, với phương pháp phối trộn với polymer truyền thống là chủ yếu. Công nghệ sản xuất đơn giản, có thể áp dụng ở Việt nam trên các dây chuyền và thiết bị hiện có.

- Polymer phân hủy sinh học hiện đã và đang được nhiều trường Đại học và Viện nghiên cứu tiến hành nghiên cứu theo nhiều hướng, với các trang thiết bị khá hiện đại.

- Các hướng nghiên cứu của các Trường Đại học và Viện nghiên cứu nhìn chung phù hợp với xu thế của thế giới.

*Các nhà khoa học Việt nam hoàn toàn có thể triển khai các vấn đề đã nêu và bước đầu đã tổng hợp thành công một số mẫu polymer phân hủy sinh học.*

## **2. Sự hợp tác gắn kết giữa các khối nghiên cứu và sản xuất**

- Các kết quả nghiên cứu của các Viện nghiên cứu, Trường Đại học chủ yếu nhằm phục vụ công tác giảng dạy, đào tạo mà chưa có sự gắn kết giữa nghiên cứu và triển khai, đặc biệt là giữa các khối nghiên cứu và sản xuất kinh doanh.

- Các doanh nghiệp vẫn còn chưa có thói quen đầu tư cho nghiên cứu, việc sẵn sàng và mạnh dạn đầu tư cho nghiên cứu để thay đổi sản phẩm cho phù hợp với xu thế thời đại của doanh nghiệp vẫn còn hạn chế.

- Do kinh phí nghiên cứu ở khối nghiên cứu còn hạn chế, điều kiện sản xuất thử nghiệm qui mô lớn không có, nên cần có sự hợp tác của các đơn vị sản xuất cùng tham gia. Cần có những biện pháp tuyên truyền phổ biến gắn kết các khối nghiên cứu và ứng dụng để đưa các thành quả nghiên cứu trở thành các sản phẩm tốt, có ý nghĩa thiết thực về mặt kinh tế (có thể cạnh tranh được).

## **3. Thể chế chính sách**

- Nhìn chung, xét về mặt sản xuất công nghiệp, tại Việt nam vẫn chưa có các cơ sở sản xuất sản phẩm nhựa PHSB, rải rác chỉ có một số công ty nhập nguyên liệu để sản xuất bao bì PHSB. Chúng ta chưa có chiến lược sản xuất nguyên liệu nhựa PHSB ở qui mô quốc gia. Vì vậy, Nhà nước cần có qui hoạch, định hướng rõ ràng cho việc phát triển nhựa PHSB trong cơ cấu phát triển ngành nhựa Việt nam để tránh các đầu tư không hợp lý mang tính nhất thời, khó xử lý các hậu quả lâu dài trong tương lai

- Hệ thống tiêu chuẩn chất lượng cho sản phẩm nhựa PHSB có tính thân thiện với môi trường của Việt nam cần sớm được xây dựng và ban hành.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Huangand SJ,Edelman PG. In: Scott G, Gilead D, editors. *Degradable polymers.Principle and application*. London Chapman&Hall, 1995.
- [2] Masahiko Okada. *Chemical syntheses of biodegradable polymers*. Prog.Polym.Sci.27 p87-133, 2002.
- [3] W.H.Wong, D.J.Mooney. In: *Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds*. Atala, Mooney (Eds) Bircauser Boston, 1997.
- [4] A.J.Domb *Biodegradable polymers derived from aminoacids*. Biomaterials 11.p.689, 1990.
- [5] D.Teomim, A.J.Domb. *Fatty acid terminated polyanhydrides*. J.Polym.Sci. Polym. Chem. 37 P 3337-3344, 1999.
- [6] Severian Dumitriu. *Polymeric Biomaterials*. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel DekkerInc. New York-Basel.
- [7] Enpol. *Biodegradable Thermoplastic Resins*. Irè Chemical L.t.d Korea, 2002.
- [8] S.Facco. *Bioplastics Conference*, Alessandria – Italy, 06/28/2007.
- [9] Website [www.wipsglobal.com](http://www.wipsglobal.com)
- [10] *Starch-containing biodegradable plastic and method of producing same*. EP0535994, 1992.
- [11] *Biodegradable polymer material consisting of starch and dialdehyde polysaccharide*. WO 2004/029147, 2004.
- [12] *Polysaccharide based biodegradable thermoplastic materials*. US5459258, 1995.
- [13] *Biodegradable materials from starch-grafted polymers*. WO 2003/074604, 2003.
- [14] *Biodegradable polymer composition with calcium carbonate and methods and products using same*. US2011/0172326, 2011.
- [15] *Process for producing biopolymer nanoparticles*. US2011/0042841, 2011.
- [16] *Biodegradable stent formed with polymer-bioceramic nanoparticle composite and method of making the same*. US2011/0118827, 2011.
- [17] *Biodegradable plastic product made from coconut husk fiber powder mixture*. EP 0786496, 1996.
- [18] Trần Vĩnh Diệu; Đoàn Thị Yến Oanh; Nguyễn Phạm Duy Linh; Lê Đức Lượng. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme phân hủy sinh học trên cơ sở nhựa polylactic axit gia cường bằng sợi nứa (Neohouzeaua dullôa)*. Tạp chí Hóa học, Số 3, trang 345-351, 2008.
- [19] Phạm Thị Thu Hồng; Đặng Văn Phú; Đoàn Bình; Trần Tích Cảnh; Trương Thị Hạnh; Võ Kim Lăng; Nguyễn Quốc Hiến. *Biến tính tinh bột bằng kỹ thuật*

*ghép bức xạ nhằm tạo vật liệu phân hủy sinh học*. Tuyển tập Báo cáo khoa học Hội nghị toàn quốc lần thứ V: Khoa học và công nghệ hạt nhân, Số 00, trang 112-116, 2004.

[20] Ho Son Lam et all. *Synthesis of biopolymer from acid lactic*. Report IMS HCM-CityBranch p25-33, 2001.

[21] Hồ Sơn Lâm và các cộng sự. *Nghiên cứu tổng hợp poly-(succinic anhydrite) và poly-(maleic anhydrite) trên xúc tác Axetat kim loại*. Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hoá hữu cơ toàn quốc lần 3, trang 490, 2005.

[22] Hồ Sơn Lâm và các cộng sự. *Tổng hợp màng polyme composite trên cơ sở polyvinylancohol và sợi lignocellulosic*. Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hoá hữu cơ toàn quốc lần 4, trang 840-845, 2007.

[23] Nguyễn Công Tránh và cộng sự. *Trùng hợp polymer sống Metyl metacrylat bằng hệ xúc tác oxy hoá khử*. Báo cáo nghiệm thu đề tài. ĐHKHTN-ĐHQG TPHCM

[24] Châu Văn Minh và các cộng sự. *Nghiên cứu sử dụng Chitosan trong nông nghiệp và bảo quản thực phẩm*. Tạp chí Hóa học 35, N3, trang 75-78, 1997.

[25] Nguyễn Thạc Kim, Heinz Zimmermann. *Ảnh hưởng của chất ổn định carboxylat kim loại đến quá trình phân hủy nhiệt, oxyhoá nhiệt PVC*. Tạp chí Hóa học T31.1, trang 41-46, 1993.

[26] Đỗ Quang Kháng, Nguyễn Văn Khôi, Đỗ Trường Thiện. *Biến tính polyetylen bằng polyetylen clo hoá elastomer*. Tạp chí Hóa học 34, N4, trang 45-48, 1996.

[27] Trương Phước Nghĩa. *Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu nanocomposite PHSH trên cơ sở hỗn hợp tinh bột và poly(vinyl alcohol)*. Tạp chí phát triển KH&CN, số 03/2009.

[28] Phùng Hà, Võ Phiên, J.P.Pillot. *Nhựa mới polysiloxan trên cơ sở cacdanol biến tính*. Tạp chí Hóa học 31, N4, trang 5-8, 1993.

[29] Thái Hoàng, Vũ Minh Đức. *Nghiên cứu một số tính chất của vật liệu tổ hợp trên cơ sở cao su thiên nhiên*. Tạp chí Hóa học T34, N4, trang 65-68, 1996.

[30] Nguyễn Thị Ngọc Tú. *Tổng hợp các polyme có hoạt tính sinh học-Khảo sát quá trình gắn thuốc bằng quy hoạch thực nghiệm*. Tạp chí Hóa học T34, N4, trang 76-79, 1996.

[31] Phạm Hữu Lý, Đỗ Bích Thanh. *Tổng hợp và nghiên cứu chất khơi mào cao phân tử mới poly(cis-1,4- isopren)azo bisxyanopentanoat*. Tạp chí Hóa học T41, N2, trang 66-70, 2003.

[32] Thái Hoàng, Jong-Gu Park. *Tổng hợp và tính chất của EPDM-g-Styren copolyme*. Tạp chí Hóa học T38, N2, trang 81-87, 2000.

[33] Nguyễn Thị Thu Thảo và các cộng sự: *Nghiên cứu tổng hợp polyme PHSH phục vụ nông nghiệp*. Báo cáo chuyên đề ngày 09/09/2011.