

# NGHIÊN CỨU ĐỒNG TRÙNG HỢP GHÉP AXIT ACRYLIC LÊN TINH BỘT SẴN DÂY VÀ TINH BỘT BÌNH TINH KHƠI MÀO BẰNG $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

## GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO PUERUARIA THOMSONI BENTH ROOT STARCH AND ARROWROOT (MARANTA ARUNDINACEAE L.) STARCH INITIATED BY $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Trần Mạnh Lực<sup>1</sup>, Trần Thị Ngọt<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; tranmanhluc56@gmail.com

<sup>2</sup>Học viên Cao học K19, Chuyên ngành Hóa Hữu cơ, Đại học Đà Nẵng

**Tóm tắt** - Đồng trùng hợp ghép axit acrylic (AA) lên tinh bột sắn dây và tinh bột bình tinh trong môi trường nước và trong khí quyển nitơ được nghiên cứu với việc sử dụng chất khơi mào amonipersulfat (APS). Điều kiện tối ưu của quá trình đồng trùng hợp ghép là: thời gian = 60 phút; nhiệt độ 50°C; thể tích H<sub>2</sub>O 50ml; nồng độ dung dịch amonipersulfat = 0,1%; pH = 3; lượng axit acrylic/tinh bột = 1,5ml/3,0g; tinh bột sắn dây qua hồ hóa trong thời gian 5 phút ở 70°C. Các thông số của quá trình ghép đối với tinh bột sắn dây là: hiệu suất ghép (%GY) = 8,90%; hiệu quả ghép (%GE) = 18,77% và phần trăm chuyển hóa (%TC) = 91,52%, còn đối với tinh bột bình tinh là: hiệu suất ghép (%GY) = 7,34%; hiệu quả ghép (%GE) = 14,05% và phần trăm chuyển hóa (%TC) = 90,30%. Đặc tính hóa lý của các mẫu tinh bột và của copolyme ghép được đánh giá qua ảnh SEM, phổ IR và phổ DTA/TG.

**Từ khóa** - đồng trùng hợp ghép; axit acrylic; tinh bột sắn dây; tinh bột bình tinh; copolyme ghép.

**Abstract** - Graft copolymerization of acrylic acid (AA) onto *Pueraria Thomsoni* Benth root starch and arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch initiated by ammonium persulfate (APS) in aqueous medium and in nitrogen atmosphere has been studied. The optimal conditions for graft copolymerization are: duration 60 minutes; temperature = 50°C; H<sub>2</sub>O volume = 50 ml; ammonium persulfate concentration = 0.1%; pH = 3; rate acrylic acid /starch = 1,5ml/3,0g; pasted starch for 5 minutes at the temperature of 70°C. Optimizing the necessary parameters can attain *Pueraria Thomsoni* Benth with percentage of graft yield (%GY) of = 8.90%, graft efficiency (%GE) = 18.77%; percentage of total conversion (%TC) = 91.52%. For starch of *Maranta arundinaceae* L. the percentage of graft yield (%GY) is = 7.34%, graft efficiency (%GE) is = 14.05% and the percentage of total conversion (%TC) is = 90.30%. The chemical and physical characteristics of the starches and of graftcopolymers are shown in the SEM image, IR spectrum, and spectrum DTA/TG.

**Key words** - graft copolymerization; acrylic acid; *Pueraria Thomsoni* Benth root starch; *Maranta arundinaceae* L.) starch; graft copolymers.

### 1. Đặt vấn đề

Tinh bột là một polysaccarit rất phổ biến trong tự nhiên, là chất dinh dưỡng dự trữ của thực vật, do cây xanh quang hợp tạo nên. Tinh bột được thực vật tích trữ trong các mô thực vật dưới dạng không hòa tan trong nước ở các bộ phận của cây như hạt, củ và quả [1], [5]. Mặc dù có vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực, nhưng ở dạng tự nhiên, tinh bột vẫn còn một số nhược điểm làm hạn chế khả năng ứng dụng của nó. Đã có nhiều công trình nghiên cứu biến tính tinh bột nhằm nâng cao khả năng sử dụng của chúng [2], [3], [4], [7], [10], [11]. Trong công trình này, chúng tôi trình bày một số kết quả thu được khi nghiên cứu phản ứng đồng trùng hợp ghép axit acrylic (AA) lên tinh bột sắn dây và tinh bột bình tinh, sử dụng tác nhân khơi mào  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  nhằm tìm ra các điều kiện thích hợp cho quá trình ghép, góp phần tạo ra vật liệu với các đặc tính mới từ các loại tinh bột này.

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Nguyên liệu, hóa chất, thiết bị

##### 2.1.1. Nguyên liệu

Tinh bột sắn dây và tinh bột bình tinh được cung cấp bởi cơ sở chế biến và sản xuất tinh bột tại Kim Môn - Hải Dương có các đặc tính hóa lý sau:

Tinh bột sắn dây: Độ ẩm: max 12,91%; Tro: max 0,13%; Độ axit: 1,06 ml/100 g mẫu; Tạp chất – xơ: 0,04%; Protein: max 0,26%; Hàm lượng kim loại nặng: không có;

Tinh bột bình tinh: Độ ẩm: max 12,86%; Tro : max 0,14%; Độ axit: 0,68 ml/100 g mẫu; Tạp chất – xơ: 0,06%; Protein: max 0,22%; Hàm lượng kim loại nặng: không có.

##### 2.1.2. Hóa chất

Axit acrylic (Merck), KI (Merck), I<sub>2</sub> (Merck), hydroquinol (Merck), HgCl<sub>2</sub> (Merck), Epichlorhydrin (TQ),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (TQ), NaOH (TQ); Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TQ), khí N<sub>2</sub> (Nhà máy dưỡng khí Đà Nẵng, Việt Nam).

##### 2.1.3. Thiết bị

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy JSM 6409-JEOL-Japan.

Phổ hồng ngoại (IR) được ghi trên máy GX-PerkinElmer-USA trong vùng 4000 - 600 cm<sup>-1</sup>.

Phổ phân tích nhiệt vi phân (DGA/TG) được ghi trên máy Shimadzu TGA-50 từ nhiệt độ phòng đến 800°C trong khí quyển N<sub>2</sub>, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

#### 2.2. Quá trình đồng trùng hợp ghép

Quá trình đồng trùng hợp ghép được tiến hành trong bình cầu loại 250ml. Cho một lượng tinh bột và một thể tích H<sub>2</sub>O ứng với điều kiện đang khảo sát, nâng nhiệt độ lên 70°C (giữ trong 5 phút) để hồ hóa hoàn toàn tinh bột. Sau đó, giảm nhiệt độ xuống nhiệt độ phản ứng và giữ không đổi. Sục khí N<sub>2</sub> vào hỗn hợp phản ứng để đuổi lượng oxy hòa tan. Tiếp tục cho  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  và axit acrylic vào. Hỗn hợp được khuấy đều để các chất phản ứng tiếp xúc tốt. Dừng

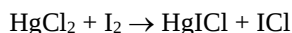
phản ứng lại bằng cách thêm 1ml hydroquinol 1% và để nguội về nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sau phản ứng được rót vào 300ml etanol, lọc lấy kết tủa và tiếp tục đem chiết soxhlet với etanol trong 24h để loại bỏ homopolyme ra khỏi sản phẩm ghép. Cuối cùng đem sấy ở 60°C đến khối lượng không đổi thu được copolyme ghép [2], [7].

### 2.3. Xác định lượng axit acrylic chưa phản ứng

#### 2.3.1. Chuẩn bị dung dịch ICl

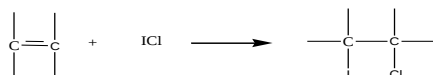
Dung dịch ICl được chuẩn bị theo phương pháp Hip (Hubl):

Phản ứng trong dung dịch phương pháp Hip:



ICl có màu đỏ thẫm, dưới tác dụng của không khí ẩm bị thủy phân tạo ra  $\text{I}_2\text{O}_5$  bám trên thành bình.

Phản ứng vào liên kết đôi:



#### 2.3.2. Chuẩn bị dung dịch Hip

Hòa tan 25g  $\text{I}_2$  trong etanol, 30g  $\text{HgCl}_2$  trong 500ml etanol. Hai dung dịch này 500ml giữ riêng trong 2 bình thủy tinh sẫm màu có nút nhám. Trước khi tiến hành thử 48h trộn lẫn hai dung dịch trên với thể tích bằng nhau, trường hợp có lắng phải lọc.

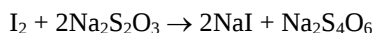
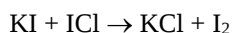
#### 2.3.3. Chuẩn bị dung dịch KI 10%

Cân 2g KI trên cân phân tích, cho vào cốc thủy tinh 150ml, sau đó cho 18ml nước cất khuấy đều, ta được dung dịch KI 10%. Dung dịch KI phải trong suốt, không màu, nếu có màu hơi vàng thì thêm từng giọt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,001N cho đến khi mất màu hoàn toàn.

#### 2.3.4. Phương pháp chuẩn độ nổi đôi xác định lượng axit acrylic dư

Lấy 5ml mẫu (hỗn hợp sản phẩm phản ứng) vào bình tam giác 250ml nút nhám có tấm dung dịch KI, sau đó cho vào bình 15ml dung dịch Hip, đậy kín, để trong bóng tối khoảng 1 giờ và cứ khoảng 15 phút lắc một lần. Tiếp theo cho thêm vào bình 25ml KI 10%, lắc đều và lại để trong bóng tối khoảng 10 phút. Sau đó mang ra chuẩn độ với  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N đến khi dung dịch không màu thì dừng. Ghi thể tích  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  đã dùng.

Phản ứng chuẩn độ:



Mẫu trắng không có sản phẩm phản ứng làm tương tự như trên. Ghi thể tích  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N đã dùng.

Khối lượng axit acrylic chưa phản ứng trong 5ml mẫu được tính theo công thức (1):

$$m = \frac{(V_0 - V) \cdot N \cdot 72}{1000 \cdot 2} \quad (1)$$

N: nồng độ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$V_0$ : thể tích (ml)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dùng trong mẫu trắng.

V: thể tích (ml)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dùng trong mẫu phân tích.

### 2.4. Xác định các thông số đồng trùng hợp ghép

Các thông số đánh giá quá trình đồng hợp ghép bao gồm hiệu suất ghép GY (%), hiệu quả ghép GE (%) và độ chuyển hóa TC (%) được tính theo các công thức (2), (3), (4).

Hiệu suất ghép GY (%): là phần trăm khối lượng axit acrylic ghép vào tinh bột so với lượng tinh bột ban đầu.

$$\text{Công thức tính: } \text{GY} (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Hiệu quả ghép GE (%): là phần trăm khối lượng axit acrylic được ghép vào tinh bột so với tổng lượng axit acrylic đã phản ứng. Công thức tính:  $\text{GE} (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \cdot 100$

$$\quad (3)$$

Độ chuyển hóa TC (%): là phần trăm lượng axit acrylic đã phản ứng so với lượng axit acrylic ban đầu. Công thức

$$\text{tính: } \text{TC} (\%) = \frac{m_4 - m_3}{m_4} \cdot 100 \quad (4)$$

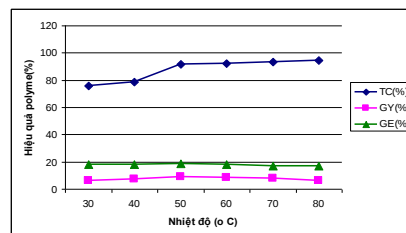
Trong đó:  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$  lần lượt là khối lượng tinh bột, khối lượng copolyme ghép, khối lượng axit acrylic dư và khối lượng axit acrylic ban đầu.

## 3. Kết quả và thảo luận

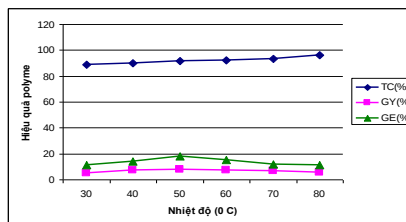
### 3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ghép.

#### 3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3g;  $\text{H}_2\text{O}$ : 50ml;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,1%: 2,5ml; AA: 1,5ml; pH = 3; thời gian: 60 phút; nhiệt độ thay đổi từ 30°C đến 80°C. Kết quả được trình bày trong các hình 1 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 2 (đối với tinh bột bình tinh).



Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh

Về cơ bản, khi nhiệt độ tăng thì tốc độ của các phản ứng hóa học tăng theo quy luật mô tả bởi phương trình Arrhenius. Trong quá trình ghép, xảy ra sự cạnh tranh để có được gốc tự do giữa mạch polyme ghép đang phát triển với monome, homopolyme của monome, dung môi và những tác nhân khác. Để đặc trưng cho sự cạnh tranh này

người ta dùng hằng số chuyển mạch  $C$  và được xác định bằng tỷ số:  $C = k_c/k_p$ .

$k_c$ : hằng số tốc độ của quá trình chuyển mạch.

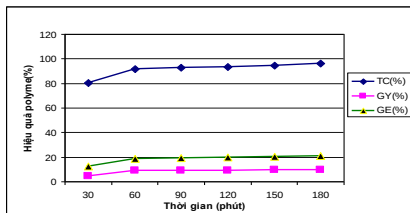
$k_p$ : hằng số tốc độ của phát triển mạch.

Quá trình chuyển mạch từ gốc tự do lên polyme ảnh hưởng lớn đến hiệu suất ghép. Nó thể hiện ở bản chất của chất khơi mào và độ hoạt động của gốc tạo thành.

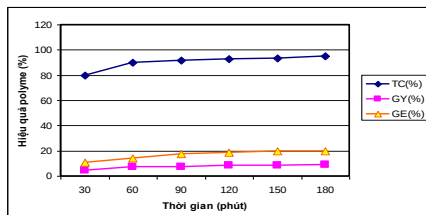
Khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất ghép tăng do năng lượng hoạt hóa của phản ứng chuyển mạch cao hơn so với phản ứng ngắt mạch. Hiệu suất còn tăng khi tăng tốc độ phản ứng phân hủy của chất khơi mào, và giảm nồng độ tác nhân chuyển mạch trọng lượng phân tử thấp do có sự cạnh tranh gốc tự do với nhau. Trong trường hợp đang xét, hiệu suất ghép tăng khi tăng nhiệt độ là do các gốc tự do được tạo thành nhiều hơn và năng lượng hoạt hóa của phản ứng chuyển mạch cao hơn so với phản ứng ngắt mạch. Đây có thể là nguyên nhân chính thúc đẩy quá trình phản ứng làm tăng hiệu suất ghép. Tuy nhiên, hiệu suất ghép chỉ tăng đến một giới hạn nhất định ( $50^\circ\text{C}$ ) bởi sau đó thì tốc độ phản ứng ngắt mạch trở nên ngang bằng với tốc độ phản ứng phát triển mạch, dẫn đến hiệu suất ghép tăng không đáng kể.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian, phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3g;  $\text{H}_2\text{O}$ : 50ml;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,1%; 2,5ml; AA: 1,5ml; pH = 3; nhiệt độ:  $50^\circ\text{C}$ ; thời gian thay đổi từ 30 đến 180 phút. Kết quả được trình bày trong các hình 3 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 4 (đối với tinh bột bình tinh).



**Hình 3.** Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây



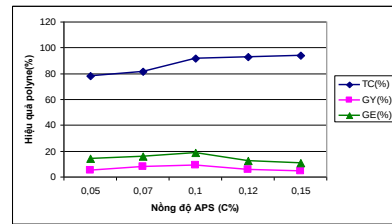
**Hình 4.** Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh

Thời gian đầu, hiệu suất ghép tăng nhanh theo thời gian phản ứng bởi sự gia tăng quá trình phân hủy của chất xúc tác, tạo ra nhiều gốc tự do thúc đẩy quá trình phản ứng. Quá trình này tiếp tục đến 60 phút và sau đó là sự cạn kiệt của các tác nhân tham gia phản ứng nên phản ứng tăng thêm không đáng kể.

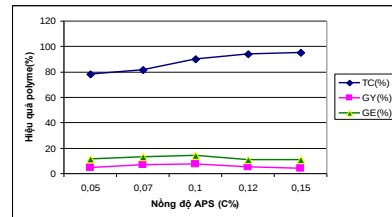
### 3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào, phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3g;  $\text{H}_2\text{O}$ : 50ml; AA: 1,5ml; pH = 3; thời gian: 60 phút; nhiệt độ:

$50^\circ\text{C}$ ; nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  thay đổi từ 0,05% đến 0,15%. Kết quả được trình bày trong các hình 5 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 6 (đối với tinh bột bình tinh).



**Hình 5.** Ảnh hưởng của nồng độ APS đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây.

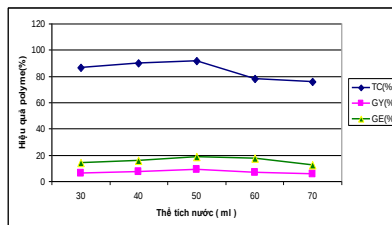


**Hình 6.** Ảnh hưởng của nồng độ APS đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh.

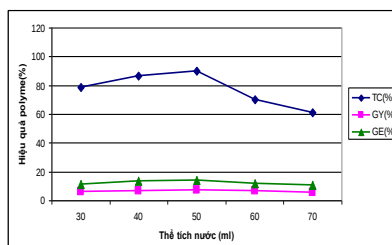
Khi tăng nồng độ APS, quá trình tạo gốc tự do trên đại phân tử tinh bột tăng làm tăng cường quá trình ghép. Hiệu suất ghép giảm khi tiếp tục tăng nồng độ APS trên 0,1% có thể do sự giảm sút của bản thân các gốc đại phân tử tinh bột bởi phản ứng của chúng với chất khơi mào. Sau quá trình ngắt mạch các gốc đại phân tử trên tinh bột, tác nhân khơi mào làm tăng sự hình thành homopolyme do lượng monome sẵn có trong hệ phản ứng. Điều này được khẳng định bởi kết quả trên đồ thị cho thấy ở nồng độ APS lớn hơn 0,1%, mặc dù hiệu suất ghép giảm nhưng phần trăm chuyển hóa vẫn tăng.

### 3.1.4. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của lượng dung môi (nước), phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3 g;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,1%; 2,5 ml; AA: 1,5 ml; pH = 3; thời gian: 60 phút; nhiệt độ:  $50^\circ\text{C}$ ; thể tích  $\text{H}_2\text{O}$  thay đổi từ 30 đến 70 ml. Kết quả được trình bày trong các hình 7 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 8 (đối với tinh bột bình tinh).



**Hình 7.** Ảnh hưởng của thể tích  $\text{H}_2\text{O}$  đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây

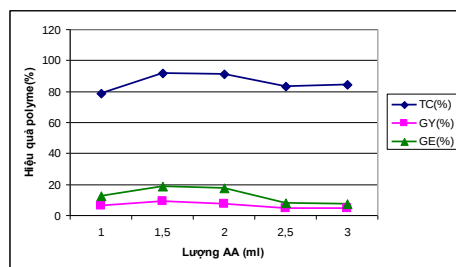


**Hình 8.** Ảnh hưởng của thể tích  $\text{H}_2\text{O}$  đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh

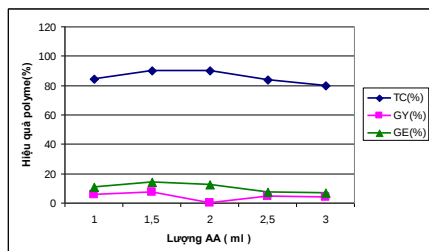
Khi tăng lượng nước từ 30ml đến 50ml thì hiệu suất ghép tăng, và khi tăng lượng nước hơn nữa thì lượng nước lại giảm. Điều này có thể là do ban đầu khi tăng lượng nước thì tạo được môi trường thuận lợi cho phản ứng, làm tăng khả năng linh động, khả năng va chạm với tinh bột, gốc tự do trên tinh bột của các chất tham gia phản ứng như monome, chất khơi mào, do vậy tăng hiệu suất ghép. Còn khi tăng lượng nước lên quá 50ml thì làm loãng hỗn hợp phản ứng, giảm khả năng va chạm dẫn đến giảm hiệu suất ghép.

### 3.1.5. Ảnh hưởng của lượng monome đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ tinh bột/AA, phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3g; H<sub>2</sub>O: 50ml; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1%: 2,5ml; pH = 3; thời gian: 60 phút; nhiệt độ: 50°C; lượng AA thay đổi từ 1,0 đến 3,0ml. Kết quả được trình bày trong các hình 9 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 10 (đối với tinh bột bình tinh).



**Hình 9.** Ảnh hưởng của lượng AA đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây



**Hình 10.** Ảnh hưởng của lượng AA đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh

Qua kết quả ở hình 9 và hình 10 cho thấy hiệu suất ghép tăng khi tăng tỷ lệ tinh bột/AA đến 2, sau đó lại giảm. Quá trình khơi mào đồng trùng hợp ghép liên quan đến sự tương tác giữa chất khơi mào, tinh bột và monome. Hiệu quả của quá trình này phụ thuộc vào nồng độ của monome có mặt trong hệ, khi nồng độ monome càng lớn thì sự tạo phức càng thuận lợi, hiệu suất ghép tăng. Khi đánh giá ảnh hưởng của nồng độ monome tới quá trình ghép thì có thể thông qua hiệu ứng gel, xuất hiện do độ tan của polyme đồng nhất trong bản thân monome. Đóng góp của hiệu ứng này sẽ là, khi nồng độ monome cao hơn rõ rệt, kết quả là tốc độ ngắt mạch sẽ giảm. Mặt khác, hiệu ứng gel giúp làm trương tinh bột, thuận lợi cho quá trình khuếch tán của monome vào các trung tâm hoạt động trên bộ khung tinh bột, hiệu suất ghép tăng.

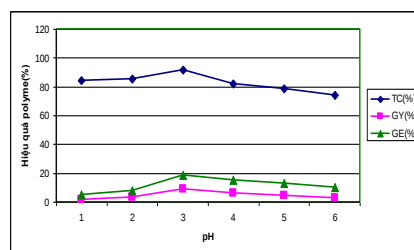
Tại một số điều kiện nhất định, trong hệ xuất hiện chất “bắt gốc”. Chất này bắt gốc đại phân tử được hình thành trên bộ khung tinh bột gây ức chế quá trình ghép. Trong trường hợp đó, quá trình ghép sẽ được xác định nhờ sự cạnh tranh giữa sự tiếp cận của chất bắt gốc và monome với các trung tâm gốc tự do của bộ khung. Về bản chất, trong quá trình

cạnh tranh này nồng độ monome cao giúp monome khuếch tán tốt hơn vào gốc đại phân tử, hiệu suất ghép tăng.

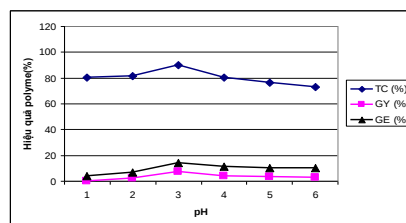
Quá trình ghép tăng khi tăng nồng độ của monome, nhưng có một giới hạn, vượt quá giới hạn này thì quá trình ghép không thuận lợi, do quá trình tạo homopolyme tăng. Khi nồng độ monome quá cao sẽ làm tăng vận tốc phản ứng chuyển mạch sang monome, tạo homopolyme làm cản trở sự khuếch tán của monome lên bề mặt tinh bột.

### 3.1.6. Ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của độ axit, phản ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3g; H<sub>2</sub>O: 50ml; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1%: 2,5ml; AA: 1,5ml; thời gian: 60 phút; nhiệt độ: 50°C; pH thay đổi từ 1 đến 6. Kết quả được trình bày trong các hình 11 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 12 (đối với tinh bột bình tinh).



**Hình 11.** Ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây



**Hình 12.** Ảnh hưởng của pH đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh

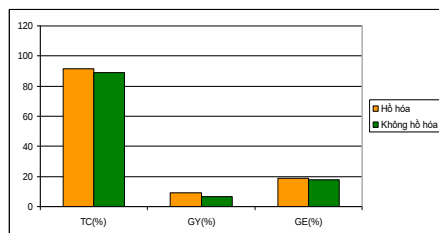
Quá trình đồng trùng hợp ghép các vinyl monome lên các vật liệu polysaccharit phụ thuộc rất lớn vào pH của môi trường phản ứng. Ảnh hưởng này không chỉ phụ thuộc nồng độ axit mà còn phụ thuộc bản chất của axit được sử dụng. Tùy thuộc vào bản chất của chất khơi mào, monome mà pH làm tăng hoặc giảm quá trình ghép. Ngoài ra, bản chất axit ảnh hưởng rất lớn đến quá trình ghép. Các axit có tính oxy hóa mạnh có thể làm giảm quá trình ghép bởi chúng có thể oxy hóa chất khơi mào, biến chất khơi mào thành chất khác và không còn vai trò khơi mào cho phản ứng ghép.

Các kết quả thu được ở các hình 11 và hình 12 cho thấy hiệu suất ghép tăng khi tăng pH và đạt cực đại tại pH = 3, sau đó giảm khi tiếp tục tăng pH. Điều này là do pH thấp, quá trình tạo gốc đại phân tử tinh bột tăng do đó làm tăng hiệu suất ghép. Khi pH cao hơn làm giảm số lượng gốc tự do hydroxyl nên phản ứng đồng trùng hợp ghép diễn ra khó khăn hơn. Khi pH quá thấp thì ion S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> bền nên phản ứng tạo gốc tự do hydroxyl khó xảy ra hơn, do đó hiệu suất ghép cũng không cao.

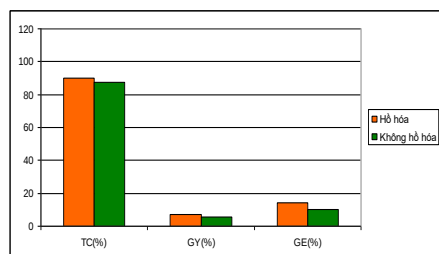
### 3.1.7. Ảnh hưởng trạng thái ban đầu của tinh bột đến quá trình ghép

Để nghiên cứu ảnh hưởng của trạng thái ban đầu, phản

ứng được tiến hành ở các điều kiện: tinh bột: 3g; H<sub>2</sub>O: 50ml; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1%: 2,5ml; AA: 1,5ml; pH = 3; thời gian: 60 phút; nhiệt độ: 50°C; thực hiện phản ứng với tinh bột hồ hóa và tinh bột không hồ hóa. Kết quả được trình bày trong các hình 13 (đối với tinh bột sắn dây) và hình 14 (đối với tinh bột bình tinh).



**Hình 13.** Ảnh hưởng của trạng thái ban đầu của tinh bột đến quá trình ghép AA lên tinh bột sắn dây



**Hình 14.** Ảnh hưởng của trạng thái tinh bột đến quá trình ghép AA lên tinh bột bình tinh

Qua kết quả ở hình 13 và hình 14 cho thấy, trong hai trường hợp tiên hành phản ứng đồng trùng hợp ghép thì với tinh bột hồ hóa cho hiệu suất ghép cao hơn. Khi hồ hóa, các liên kết hydro giữa các phân tử amylozo và amylopectin bị phá vỡ, tạo điều kiện tốt cho các phân tử monome tiếp xúc tốt hơn với các phân tử này, còn trong trường hợp không hồ hóa thì các phân tử monome chỉ tiếp xúc trên bề mặt hạt tinh bột, diện tích tiếp xúc nhỏ hơn nhiều. Hơn nữa, lúc này hệ trở thành hệ dị thể, nên tiếp xúc giữa các pha không tốt bằng hệ đồng thể như trong trường hợp có hồ hóa nên hiệu suất ghép giảm.

Tóm lại: Các điều kiện thích hợp cho quá trình ghép đối với cả hai loại tinh bột sắn dây và tinh bột bình tinh có sự tương đồng nhau, cụ thể là: tinh bột = 3g; AA = 1,5ml, thể tích H<sub>2</sub>O = 50ml; tinh bột đã được hồ hóa (70°C trong 5 phút) trước khi ghép; nồng độ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 0,1%; pH = 3; thời gian = 60 phút; nhiệt độ = 50°C.

Các thông số của quá trình ghép khi tiến hành phản ứng ở các điều kiện vừa nêu được trình bày trên bảng 1.

**Bảng 1.** Các thông số đánh giá quá trình ghép axit acrylic lên tinh bột sắn dây và tinh bột bình tinh

| Thông số ghép | Tinh bột sắn dây | Tinh bột bình tinh |
|---------------|------------------|--------------------|
| GE (%)        | 18,77%           | 14,05%             |
| GY (%)        | 8,90%            | 7,34%              |
| TC (%)        | 91,52%           | 90,23%             |

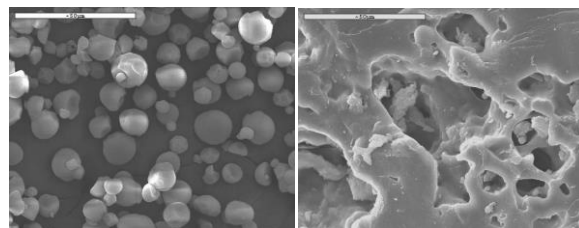
Quá trình đồng trùng hợp ghép axit acrylic lên tinh bột sắn dây cho kết quả tốt hơn tinh bột bình tinh, điều này được quyết định chủ yếu bởi sự khác biệt về thành phần (tỷ lệ amylozo và amylopectin) và hình thái cấu trúc hạt giữa hai loại tinh bột này.

### 3.2. Đặc tính hóa lý của tinh bột và của copolyme ghép

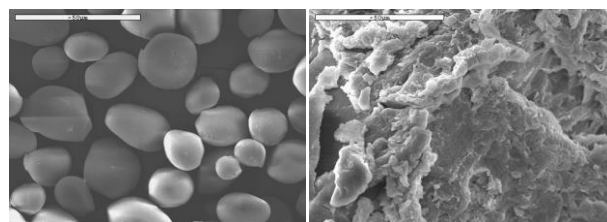
Một số đặc tính hóa lý của các mẫu tinh bột ban đầu và của copolyme ghép được đánh giá bằng cách chụp ảnh SEM, ghi phổ IR và phổ DTA/TG.

#### 3.2.1. Ảnh SEM của tinh bột và của copolyme ghép

Hình thái học bề mặt của các mẫu tinh bột và của copolyme ghép được quan sát bằng cách chụp ảnh SEM. Kết quả được thể hiện trên các hình 15 và hình 16.



**Hình 15.** Ảnh SEM của tinh bột sắn dây ban đầu và của sản phẩm ghép AA lên tinh bột sắn dây



**Hình 16.** Ảnh SEM của tinh bột bình tinh ban đầu và sản phẩm ghép AA lên tinh bột bình tinh

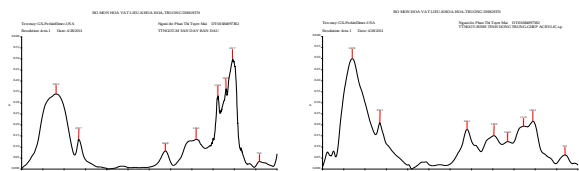
Tinh bột dự trữ trong cây dưới dạng hạt. Phụ thuộc vào loại cây trồng, điều kiện canh tác, quá trình sinh trưởng của cây mà hạt tinh bột thu được có hình dáng, kích thước và cấu tạo khác nhau. Hạt tinh bột có dạng hình tròn, hình bầu dục hay hình đa giác. Cùng một hệ thống tinh bột, hình dáng và kích thước của tất cả các hạt cũng không phải giống nhau. Kích thước khác nhau ứng với các loại hạt khác nhau ngay trên cả một loại hạt [1]. Kích thước các hạt khác nhau cũng sẽ dẫn đến những tính chất cơ lý khác nhau như: nhiệt độ hồ hóa, khả năng hấp thụ xanh metylen.

Sự khác nhau về hình dạng và kích thước hạt tinh bột sắn dây (hình 15) và hạt tinh bột bình tinh (hình 16) cho thấy hạt tinh bột sắn dây có kích thước nhỏ hơn (2 - 10μm), bề mặt hạt lồi lõm và dễ vỡ, trong khi đó các hạt tinh bột bình tinh có kích thước lớn hơn (15 - 30μm), bề mặt trơn láng và hầu như không bị vỡ, mẻ. Điều này được giải thích bởi trong thành phần của tinh bột bình tinh có hàm lượng amylozo cao (tức là số mạch thẳng nhiều) nên có khả năng tạo sợi tạo màng bao tốt hơn so với tinh bột sắn dây. Tỷ lệ amylozo cao nên có khả năng liên kết chặt chẽ với nhau bên trong cấu trúc hạt. Hơn nữa amylozo sắp xếp thành chùm song song được định hướng chặt chẽ hơn amylopectin nên các hạt ít bị phá vỡ, đồng thời điều này cũng làm cho nhiệt độ hồ hóa của tinh bột bình tinh cao hơn của tinh bột sắn dây.

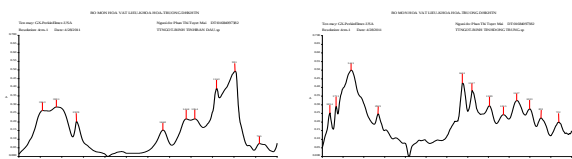
Ảnh SEM của tinh bột sau khi ghép là một khối hình thái cấu trúc, khác hẳn với tinh bột lúc ban đầu là những hạt rời rạc, chứng tỏ trong sản phẩm ghép tồn tại các liên kết ngang giữa các phân tử, làm tăng độ trùng hợp và tạo ra cấu trúc bề mặt lồi lõm, cấu trúc mao quản [2], [10].

### 3.2.2. Phổ IR của tinh bột và của copolyme ghép

Phổ IR của tinh bột và của copolyme ghép được thể hiện trên các hình 17 và hình 18.



**Hình 17.** Phổ IR của tinh bột sản dây ban đầu và của sản phẩm ghép AA lên tinh bột sản dây



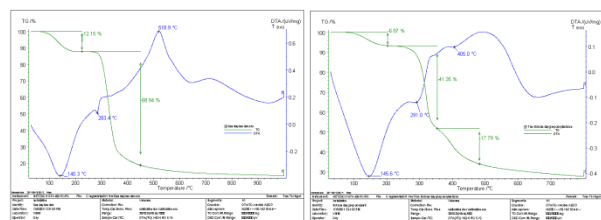
**Hình 18.** Phổ IR của tinh bột bình tinh ban đầu của sản phẩm ghép AA lên tinh bột bình tinh

Trên các phổ IR ta thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong tinh bột, chẳng hạn như: pic vùng  $3120 - 3353\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của nhóm OH trong  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ; pic  $2927\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H trong  $\text{CH-OH}$ ; các pic ở  $1360\text{cm}^{-1}$  và  $1364\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của liên kết C-C của vòng benzen; các pic  $1022\text{cm}^{-1} - 1163\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của liên kết C-OH; pic  $1017\text{cm}^{-1}$  ứng với C-C ht; pic ở  $991\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động biến dạng của liên kết C-H và pic  $765\text{cm}^{-1}$  dao động biến dạng của liên kết C-H của vòng benzen. Ta thấy vùng pic đặc trưng cho dao động hóa trị ứng với OH trong  $\text{CH}_2\text{-OH}$  của tinh bột dịch chuyển về tần số thấp và tù hơn so với OH tự do, là do giữa các nhóm OH trong tinh bột có liên kết hydro liên phân tử [6], [9].

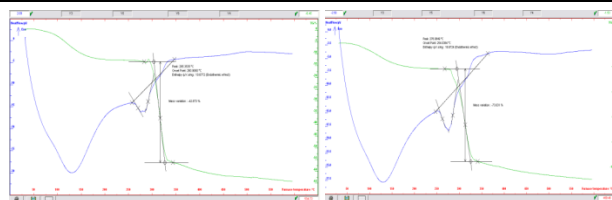
Về cơ bản, phổ hồng ngoại của tinh bột trước và sau khi ghép không khác nhau nhiều. Tuy nhiên trên phổ hồng ngoại của tinh bột sau khi ghép xuất hiện một pic nhỏ có tần số khoảng  $1641\text{cm}^{-1}$  (tinh bột sản dây) và  $1651\text{cm}^{-1}$  (tinh bột bình tinh) là đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O trong axit acrylic. Điều đó chứng tỏ có tồn tại sản phẩm ghép.

### 3.2.3. Phổ DTA/TG của tinh bột và của copolyme ghép

Phổ TGA/TG của các mẫu được ghi từ nhiệt độ phòng đến  $800^\circ\text{C}$  trong khí quyển  $\text{N}_2$ , tốc độ gia nhiệt  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Kết quả được trình bày trong các hình 19 (tinh bột sản dây và copolyme ghép với axit acrylic) và hình 20 (tinh bột bình tinh và copolyme ghép với axit acrylic).



**Hình 19.** Phân tích nhiệt vi sai của tinh bột sản dây ban đầu và sản phẩm ghép AA lên tinh bột sản dây



**Hình 20.** Phổ phân tích nhiệt vi sai của tinh bột bình tinh ban đầu và của sản phẩm ghép AA lên tinh bột bình tinh

Trên phổ DTA/TG của tinh bột sản dây ngoài hiệu ứng mất nước hấp phụ tại  $143,3^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 12,15%) còn có hiệu ứng phân hủy cấu trúc tinh bột tại vùng  $283,4^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 68,94%). Trên phổ DTA/TG của tinh bột sản dây ghép axit acrylic, hiệu ứng mất nước hấp phụ chuyển dịch lên  $145,6^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng chỉ còn 6,87%); hiệu ứng phân hủy cấu trúc tinh bột tại vùng  $291,0^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 41,35%); hiệu ứng tại vùng  $405,0^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 17,17%) có thể là sự phân hủy cấu trúc của copolyme ghép.

Trên phổ DTA/TG của tinh bột bình tinh có hiệu ứng mất nước hấp phụ tại  $135,0^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 12,12%), hiệu ứng phân hủy cấu trúc tinh bột tại vùng  $261,0^\circ\text{C} - 288,3^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 42,87%). Trên phổ DTA/TG của tinh bột bình tinh ghép axit acrylic, hiệu ứng mất nước hấp phụ ở vùng  $135^\circ\text{C}$ ; hiệu ứng phân hủy cấu trúc tinh bột thu gọn lại tại vùng  $254,0^\circ\text{C} - 276,0^\circ\text{C}$  (độ giảm khối lượng 73,63%); ngoài ra, ta còn có thêm hiệu ứng về sự phân hủy cấu trúc của copolyme ghép tại vùng trên  $400,0^\circ\text{C}$  với cường độ yếu.

## 4. Kết luận

Đã tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đồng trùng hợp ghép axit acrylic lên tinh bột sản dây và tinh bột bình tinh trong môi trường nước và trong khí quyển nitơ với việc sử dụng tác nhân khơi mào amonipersulfat. Điều kiện thích hợp cho quá trình đồng trùng hợp ghép đối với cả hai loại tinh bột sản dây và bình tinh là: tinh bột = 3g; AA = 1,5ml, thể tích  $\text{H}_2\text{O} = 50\text{ml}$ ; tinh bột đã được hồ hóa ( $70^\circ\text{C}$  trong 5 phút) trước khi ghép; nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,1\%$ ; pH = 3; thời gian = 60 phút; nhiệt độ =  $50^\circ\text{C}$ .

Các thông số của quá trình ghép đối với tinh bột sản dây là: hiệu suất ghép (%GY) = 8,90%; hiệu quả ghép (%GE) = 18,77%; phần trăm chuyển hóa (%TC) = 91,52%. Các thông số của quá trình ghép đối với tinh bột bình tinh là: hiệu suất ghép (%GY) = 7,34%; hiệu quả ghép (%GE) = 14,05%; phần trăm chuyển hóa (%TC) = 90,30%.

Đặc tính hóa lý của các mẫu tinh bột và của copolyme ghép được đánh giá qua ảnh SEM, phổ IR và phổ DTA/TG. Tuy có sự khác biệt nhưng không lớn giữa quá trình đồng trùng hợp ghép axit acrylic lên tinh bột sản dây và tinh bột bình tinh.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Ngọc Tú, Lưu Duẩn, Đặng Thị Thu, Lê Thị Cúc, Lâm Xuân Thanh và Phạm Thu Thủy, *Biến hình sinh học: các sản phẩm từ hạt*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2000.
- [2] Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Trung Đức, Đỗ Công Hoan, "Tổng hợp polyme siêu hấp phụ nước trên cơ sở một số copolyme ghép tinh bột", *Tạp chí Hóa học*, 49(2), 177-180 (2011).

- [3] B.N. Vedhs Hari, T. Praneetha, T. Prathyusha, K. Mounika, D. Ramya Devi, "Development of starch – gelatin complex microspheres as sustained release delivery system", *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research*, 3(3), (2012).
- [4] Boonwatcharapan Y, Srisuk P, Palladino P, Sutthiparinyanont S, Chitropas P, "Preparation and evaluation of alcohol-alkaline-treated rice starch as a tablet disintegrant", *Trop J Pharm Res*, 15(2), 221-229 (2016).
- [5] Cui S. W., S. V. Xie and Q. Liu, Chapter 8. Starch Modoffication and application, Food carbohydrate: Chemistry, physical, properties and application, *CRC Press*, 2005.
- [6] Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K, "Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy", *J Agric Food Chem* 50(3): 3912-3918 (2002).
- [7] Yang Mingcheng, "Radiation synthesis and characteration of polyacrylic acid hydrogels", *Nuclear Science and techniques*, 18(2), 82-85 (2007).
- [8] Jaspreet Singh, Lovedeep Kaur and O.J. McCarthy, "Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application – A review", *Food Hydrocoloids*, 2007, 21: 1 – 22.
- [9] Jose mina, Alex valadez-gonzalez, Pedro Herreza-Franko, Fabio Zuluaga, Silvio Delvasto, "Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava sarch", *Dyna rev.fac.nac.minas*, 78(166), (2011).
- [10] Seung Hyun Koo, Kwang Yeon Lee and Hyeon Gyu Lee, "Effect of cross - linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch", *Food Hydrocolloid*, 2010, 24: 619 – 625.
- [11] Woo. K. S. and P. A. Seib, "Cross - linked resistant starch: Preparation and properties", *Cereal Chemistry*, 2002, 79: 819 - 825.

(BBT nhận bài: 03/03/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 28/03/2017)