

NGHIÊN CỨU SỰ PHÂN HỦY CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP POLYLACTIC AXIT/CHITOSAN CÓ VÀ KHÔNG CÓ POLYCAPROLACTON

Nguyễn Thị Thu Trang*, Nguyễn Thúy Chinh, Thái Hoàng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 22-12-2014; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

Polylactic acid (PLA) and chitosan (CS) are two natural resource polymers which have been applied widely into different fields. Polylactic acid (PLA) and chitosan (CS) has been attracted by many researcher due to their good adhesion, biodegradability and biocompatibility. This study expresses hydrolysis of PLA/CS composite with and without polycaprolactones (PCL) as a compatibilizer in acid environment and phosphate buffer solution. The PLA/CS composites were characterized by Fourier Infrared Spectra (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The hydrolysis of PLA/CS/PCL composites in acid solution (0.1 N) and phosphate buffer solution (pH = 7.4) for different times was also investigated. The content PCL of 6- 8 %wt. is suitable for preparing PLA/CS nanocomposites.

Keywords. Polylactic acid, chitosan, polycaprolacton, hydrolysis, weight loss.

1. MỞ ĐẦU

Polyme phân hủy sinh học là các polyme bị biến đổi thành các hợp chất có khối lượng phân tử (KLPT) thấp hơn, trong đó có ít nhất một giai đoạn phân hủy là sự chuyển hóa do tác động của các vi sinh vật [1]. Các loại polyme phân hủy sinh học bao gồm: polyme phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên và nguồn gốc tổng hợp. Trong số các polyme có khả năng phân hủy sinh học, poly(axit lactic) (PLA) được nghiên cứu nhiều nhất do có nhiều tính chất giống một số polyme nhiệt dẻo (polyetylen, polypropylen, polyvinyl clorua...) như độ bền kéo, modul lớn, độ bền nhiệt [2]. Ngoài ra, PLA còn có khả năng chống cháy, chống bức xạ từ ngoại... [3], đặc biệt là khả năng phân hủy sinh học.

Chitosan (CS) là một trong số các polyme sinh học có nguồn gốc thiên nhiên phổ biến nhất, chỉ đứng sau xelluloza [4, 5]. Nó được chế tạo từ vỏ của các loại hải sản như vỏ tôm, cua, mai mực... Chitosan và dẫn xuất đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [5, 6]. Trong y sinh và hóa dược, chitosan được sử dụng làm màng chữa vết thương, chất giúp tái tạo mô xương, thuốc chữa bệnh và bao gói thực phẩm...[7, 8]. Theo các nghiên cứu của M.V. Inez và cộng sự về các loại thuốc theo đường mũi và đường miệng, các loại thuốc có KLPT lớn có thể vận chuyển tốt sau khi phối hợp với chitosan [9]. Chitosan có hoạt tính kháng khuẩn cao, an toàn với cơ thể người và hoạt tính kháng khuẩn phụ thuộc

vào nồng độ của chitosan và khối lượng phân tử của chúng [10, 11].

Vật liệu tổ hợp trên cơ sở PLA và chitin, chitosan đang được quan tâm nghiên cứu và chế tạo. Vật liệu tổ hợp này có thể kết hợp được những ưu điểm nổi trội của PLA như độ bền cơ học, khả năng thủy phân và phân hủy sinh học, với ưu điểm của chitosan như khả năng tương thích sinh học, phân hủy sinh học và kháng khuẩn, đặc biệt nó cải thiện được tính kỵ nước của chitosan và tăng độ bền nhiệt cho PLA [12-16]. Vì PLA rất khác với chitosan về bản chất, công thức cấu tạo, cấu trúc, tính chất hóa học, về các đặc trưng vật lý như tỷ trọng, kích thước hạt, tính ưa nước... gây khó khăn cho việc phân tán chitosan trong PLA. Để tăng cường sự phân tán và trộn lẫn pha CS với pha nền PLA, cần phải sử dụng các chất tương hợp và hóa dẻo như polycaprolacton (PCL)... Trong nghiên cứu này, các đặc trưng của vật liệu tổ hợp PLA/CS có và không có PCL đã được khảo sát. Sự phân hủy vật liệu tổ hợp PLA/CS nêu trên trong môi trường axit HCl 0,1 N và đệm photphat (pH = 7,4) cũng đã được khảo sát, thảo luận và đánh giá.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu và hóa chất

Polyaxit lactic (PLA) ở dạng hạt do hãng Nature Works LLC (Hoa Kỳ) sản xuất có khối lượng riêng

1,24 g/cm³. Chitosan (CS) dạng bột do hãng Aldrich sản xuất. Axit axetic, cloroform loại tinh khiết do Trung Quốc sản xuất. Polycaprolacton (PCL) do hãng Aldrich sản xuất. Axit HCl: tinh khiết do hãng Merck sản xuất.

2.2. Chế tạo màng vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL

Hòa tan 0,4 g PLA trong 20 ml dung môi cloroform. Lấy 0,1 g CS hòa tan trong 12,5 ml dung môi axit axetic 1 %. PCL đóng vai trò là chất tương hợp, hoá dẻo được thêm vào dung dịch PLA với các tỉ lệ khác nhau (0, 2, 4, 6, 8, 10 %kl. PCL so với PLA). Sau đó, cả hai dung dịch chứa PLA và CS (tỷ lệ 80/20) được trộn lẫn với nhau trong 5 phút bằng máy khuấy siêu âm để thu được dung dịch đồng nhất. Đổ dung dịch lên đĩa petri và sấy ở 30-35 °C trong 2 ngày thu được màng vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL với hàm lượng PCL thay đổi từ 0-10 %kl với kí hiệu các mẫu tương ứng là PCL0, PCL2, PCL4, PCL6, PCL8, PCL10.

2.3. Phân hủy vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL trong dung dịch axit HCl 0,1 N và đệm photphat (pH = 7,4)

Sự phân hủy của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL được đánh giá theo sự thay đổi khối lượng mẫu sau khi thủy phân. Quá trình thủy phân xảy ra cắt mạch các polyeste (chủ yếu của PLA) tạo thành các sản phẩm có thể hòa tan trong nước, do đó giảm khối lượng của mẫu.

Trong môi trường axit, đệm photphat: Sự suy giảm khối lượng của vật liệu tổ hợp chủ yếu là do mất PLA. Lọc phần mẫu còn lại chưa bị thủy phân để xác định % khối lượng mẫu phân hủy theo công thức:

$$m = ((m_0 - m_d) / m_0) \cdot 100\%$$

Trong đó: m: lượng mẫu bị mất (%)

m_b: khối lượng mẫu ban đầu (g)

m_s: khối lượng mẫu sau thủy phân (g).

2.4. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

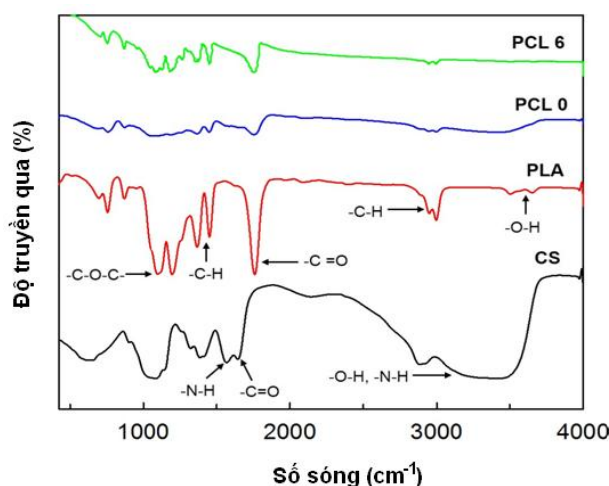
Ghi phổ hồng ngoại (IR) của các màng tổ hợp PLA/CS có và không có PCL bằng máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Nexus (Mỹ): quét phổ ở vùng 400-4000 cm⁻¹, độ phân giải 8 cm⁻¹, số lần quét 32 lần ở điều kiện chuẩn tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của vật liệu tổ hợp được chụp trên máy S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu. Đặc trưng nhiệt của vật liệu tổ hợp được xác định trên máy DSC-60 của hãng Shimadzu (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư

phạm Hà Nội ở điều kiện: gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 200 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường khí argon.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL

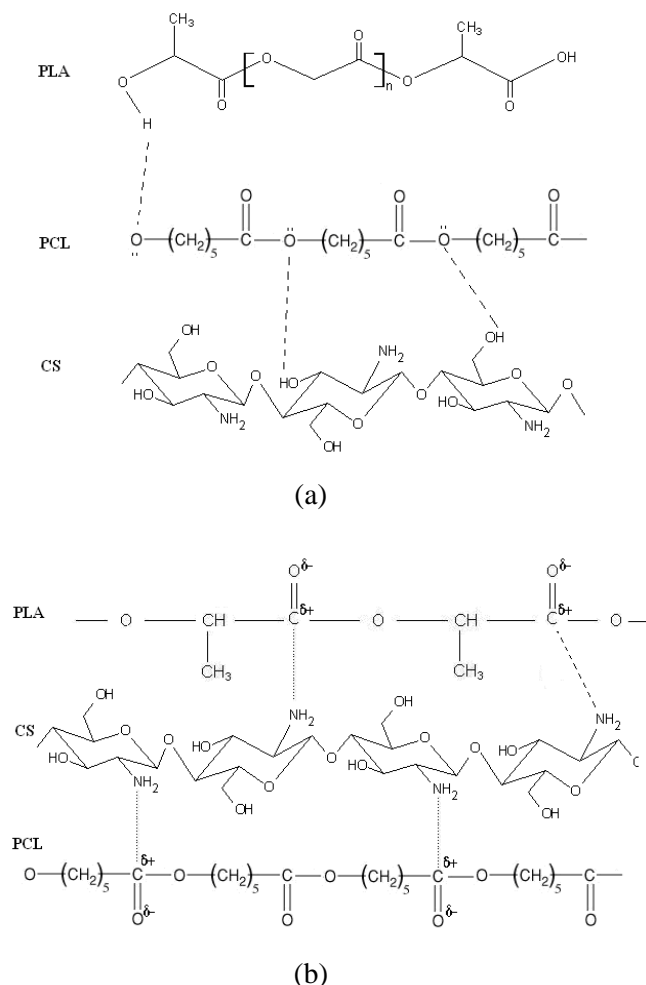
Hình 1 biểu diễn phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của PLA, CS, PCL0 and PCL6. Trên phổ FTIR của CS, dải rộng ở 3426 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm NH₂ và OH, pic ở 2888 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn -CH, nhóm cacbonyl (C=O) của amin bậc 2 ở 1670 cm⁻¹ và dao động N-H ở 1581 cm⁻¹. Các pic ở 1081 cm⁻¹ và 955 cm⁻¹ đặc trưng cho cấu trúc sacarit. Các dải dao động đặc trưng của PLA ở 697 cm⁻¹ (753 cm⁻¹ và 866 cm⁻¹ tương ứng dao động CH andehit); 1193 cm⁻¹ và 1101 cm⁻¹ (tương ứng cho dao động C-O của ancol); 1452 cm⁻¹ và 1368 cm⁻¹ (dao động dải CH và CH₃ tương ứng cho ankan và anken); 2991 cm⁻¹ (tương ứng dao động kéo CH₃); và 3499 cm⁻¹ (dao động -OH).



Hình 1: Phổ FTIR của PLA, CS, PCL0 và PCL6

So với phổ của PLA và CS, có thể thấy có sự thay đổi ở phổ FTIR của PCL0 và PCL6. Cường độ hấp thụ của pic ở 3426 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm OH và nhóm NH₂ giảm rõ ràng trong PCL. Ngoài ra, sự dịch chuyển mạnh hơn (5-20 cm⁻¹) của một số pic đặc trưng như nhóm C=O, NH₂ và nhóm OH trong phổ FTIR của PCL6 so với mẫu PCL0, PLA và CS. Rõ ràng là có sự tương tác như liên kết hydro và tương tác lưỡng cực giữa nhóm amin và hydroxyl (trong CS), nhóm cacbonyl và hydroxyl (trong PCL) và nhóm cacboxyl (trong PLA) của vật liệu tổ hợp PLA/CS với sự có mặt của PCL. Các nghiên cứu tương tự của các tác giả D. Jeevitha [17] và M. Rajan [18] cũng đã chỉ ra sự tồn tại của các tương

tác này. Phổ FTIR của PCL2, PCL4, PCL8 và PCL10 tương tự phổ FTIR của mẫu PCL0 và PCL6.

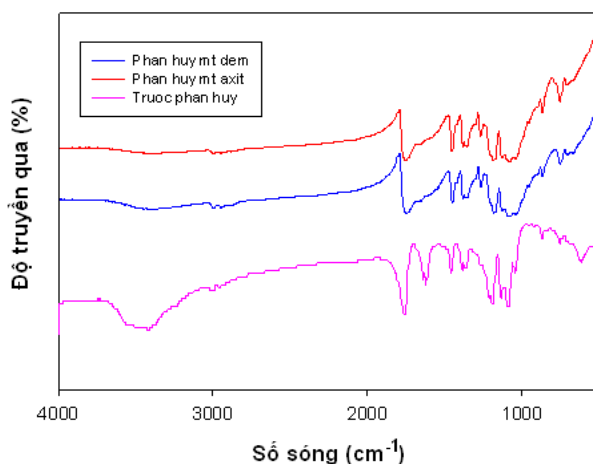


Hình 2: Liên kết hidro giữa PLA với PCL và CS (a) và tương tác lưỡng cực của PLA với CS và PCL (b)

Hình 3 biểu diễn phổ FTIR của vật liệu tổ hợp PCL6 trước và sau khi phân hủy 28 ngày trong môi trường axit HCl 0,1 N và đệm photphat (pH = 7,4). Trên phổ FTIR của vật liệu tổ hợp PCL6 ban đầu xuất hiện pic dao động các nhóm đặc trưng: nhóm C=O ở 1754 cm⁻¹, nhóm -OH ở 3368 cm⁻¹, nhóm C-O-C ở 1086 cm⁻¹, nhóm -CH₃ ở 2944 cm⁻¹. Ngoài ra, còn xuất hiện các pic dao động biến dạng của nhóm -CH₃ ở 1381 cm⁻¹ và nhóm -NH₂ ở 1559 cm⁻¹.

Quan sát phổ FTIR của vật liệu tổ hợp PCL6 sau khi ngâm 28 ngày trong môi trường axit HCl 0,1 N và trong môi trường đệm photphat (pH = 7,4) ta thấy sự dịch chuyển số sóng của các nhóm đặc trưng so với vật liệu tổ hợp ban đầu. Chẳng hạn, số sóng ứng với pic hấp thụ đặc trưng của nhóm -OH dịch chuyển từ 3368,22 cm⁻¹ lên 3364 cm⁻¹ và 3358 cm⁻¹ với chân pic rộng và tù, pic hấp thụ đặc trưng của nhóm CH₃ dịch chuyển từ 1381 cm⁻¹ xuống 1380 cm⁻¹ với cường độ yếu hơn. Tương tự, pic hấp thụ

đặc trưng của nhóm C=O dịch chuyển từ 1754 cm⁻¹ xuống 1747 cm⁻¹ và 1743 cm⁻¹ (bảng 1). Sự dịch chuyển số sóng của các nhóm đặc trưng trong vật liệu tổ hợp sau 28 ngày ngâm trong dung dịch axit HCl 0,1 N và dung dịch đệm photphat (pH = 7,4) được giải thích bởi PLA trong vật liệu tổ hợp bị thủy phân và các liên kết este bị đứt gãy cắt mạch PLA, tạo ra các đoạn mạch PLA ngắn hơn, các oligome LA tách ra khỏi PLA trong vật liệu tổ hợp. Do đó, các tương tác giữa PLA và CS sẽ bị ảnh hưởng vì hàm lượng của PLA trong vật liệu tổ hợp giảm, vị trí số sóng của các nhóm đặc trưng cũng sẽ bị chuyển dịch.



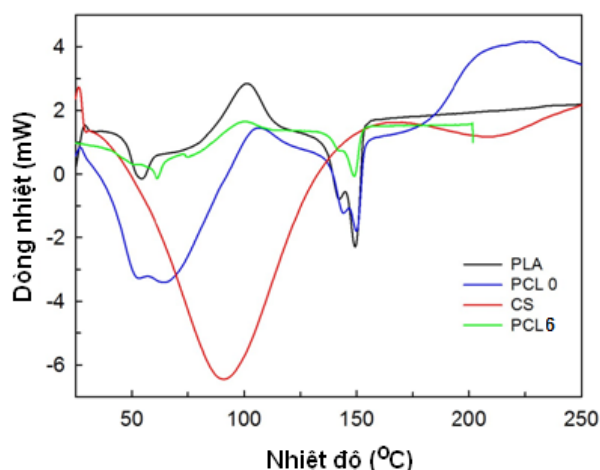
Hình 3: Phổ FTIR của PCL6 trước và sau phân hủy 28 ngày trong môi trường axit 0,1 N và đệm photphat (pH = 7,4)

Bảng 1: Vị trí các nhóm đặc trưng trong vật liệu tổ hợp PCL6 trước và sau khi ngâm 28 ngày trong dung dịch axit HCl 0,1 N và dung dịch đệm photphat (pH = 7,4)

Mẫu Dao động	PCL6 ban đầu	PCL6 ngâm 28 ngày trong dung dịch axit HCl 0,1N	PCL6 ngâm 28 ngày trong dung dịch đệm photphat (pH = 7,4)
$\nu_{C=O}$	1754; mạnh	1743	1747
ν_{CH}	2878	2939	-
ν_{-NH_2}	1559	1448; yếu	1451; yếu
ν_{C-O-C}	1086	1078	1078
δ_{CH_3}	1381	1380; yếu	1381; yếu
δ_{-CH_2}	750	710; yếu	705; yếu
ν_{OH}	3368	3363; rộng và tù	3358; rộng và tù

3.2. Tính chất nhiệt của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL

Giản đồ DSC của PLA, CS, PCL0 và PCL6 được biểu diễn trên hình 4. Các đặc trưng DSC như nhiệt độ thủy tinh hoá (T_g), nhiệt độ nóng chảy (T_m) và độ kết tinh (χ_c) của PLA, CS và các vật liệu tổ hợp được tổng hợp trong bảng 2. Nhiệt độ thủy tinh hoá (T_g) của PLA ở 54,7 °C đặc trưng cho PLA bán tinh thể và nhiệt độ nóng chảy ở 150,5 °C (T_m) được thể hiện trên giản đồ phân tích nhiệt của PLA. T_g của CS là 90,5 °C. Với sự có mặt của CS và PCL trong PLA, pic T_g trở nên rộng hơn và chuyển dịch về phía nhiệt độ cao hơn so với PLA. Mẫu PCL0 có 2 giá trị T_g (55,6 °C và 64,3 °C), có nghĩa rằng PLA và CS tương hợp và trộn lẫn kém với nhau. Tuy nhiên, xuất hiện 1 pic T_g với cường độ dịch chuyển từ 2 đến 12 °C so với pic T_g của PLA. Các giá trị T_g của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL được vẽ và lập thành bảng cho các mẫu ký hiệu PCL2, PCL4, PCL6, PCL8, PCL10 và PCL6 trước và sau khi ngâm trong môi trường axit và đệm photphat (hình 4, 5 và bảng 2). Quá trình chuyển thủy tinh là một hiện tượng phức tạp mà nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố bao gồm tương tác nội phân tử, hiệu ứng không gian, khối lượng phân tử, mật độ liên kết. Dưới đây có sự tương tác mạnh giữa PCL và PLA, CS, dẫn đến sự sắp xếp lại cấu trúc tinh thể trong PLA. Mặt khác, pic toả nhiệt của tất cả các mẫu sử dụng PCL xuất hiện ở nhiệt độ cao hơn khi CS ảnh hưởng tới độ kết tinh của PLA. Điều này chỉ ra rằng khả năng tương hợp đã xảy ra giữa 2 pha polyme khi sử dụng PCL là chất tương hợp. Hiện tượng trên dẫn đến sự tăng độ kết tinh (χ_c) đối với tất cả các mẫu sử dụng PCL (bảng 2).



Hình 4: Giản đồ DSC của PLA, CS, PCL0 và PCL6

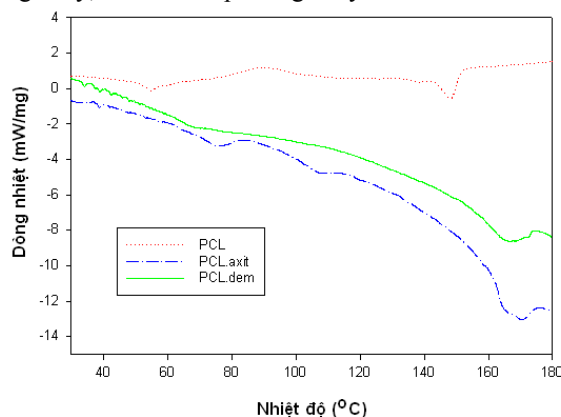
Sau khi ngâm 28 ngày trong dung dịch axit HCl 0,1N và đệm photphat, độ kết tinh của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL lớn hơn so với các mẫu trước khi

ngâm. Có thể phân vô định hình của PLA trong vật liệu tổ hợp đã bị thủy phân, dẫn đến phần trăm tinh thể của PLA tăng lên. Trong số các mẫu được ngâm 28 ngày trong dung dịch axit HCl 0,1 N, mẫu PCL6 có độ kết tinh lớn hơn các mẫu còn lại.

Bảng 2: Các đặc trưng DSC và độ kết tinh (χ_c) của PLA, CS và vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL

Mẫu	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c^* (%)
PLA	54,7	150,5	8,5	9,1
CS	90,5	205,3	18,5	-
PCL0	55,6 64,3	157,3	10,8	11,6
PCL2	56,0	148,1	11,8	12,7
PCL4	61,4	148,9	12,5	13,4
PCL6	56,5	177,9	16,7	17,9
PCL8	57,3	148,9	16,0	17,2
PCL10	66,2	150,7	15,9	17,1

Trong đó: độ kết tinh χ_c (%) = $\Delta H_m \times 100 / \Delta H_m^*$, với $\Delta H_m^* = 93,1$ J/g (PLA); T_g : nhiệt độ thủy tinh hoá; T_m : nhiệt độ nóng chảy; ΔH_m : entanpi nóng chảy.

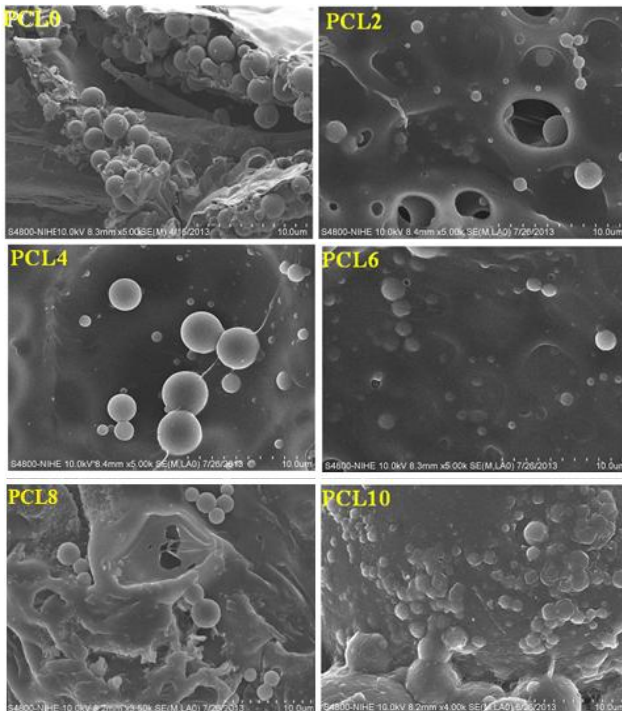


Hình 5: Giản đồ DSC của vật liệu tổ hợp PCL6 trước và sau khi ngâm 28 ngày trong dung dịch axit HCl 0,1 N và đệm photphat (pH = 7,4)

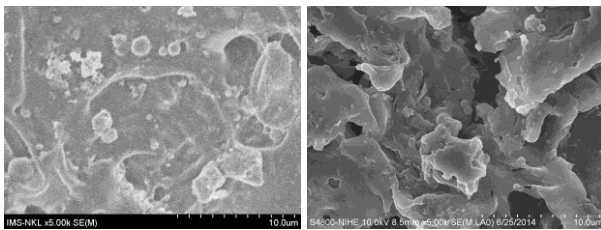
3.3. Hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL

Hình 6 là ảnh SEM của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL. Rõ ràng CS đã phân tán không đồng đều trong nền PLA với kích thước hạt trong khoảng từ 50 nm đến 300 nm. Khi tăng hàm lượng PCL, ta thấy PLA và CS tương hợp tốt hơn (phân tách pha giữa PLA và CS giảm và sự kết tụ của các hạt CS trong nền PLA giảm đáng kể). Điều này giải thích bởi sự hình thành tương tác nội phân tử giữa PLA và CS trong vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL.

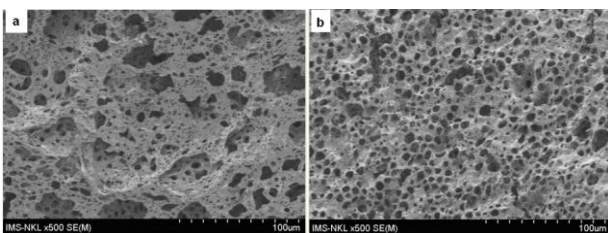
Hình 7 và 8 là ảnh SEM của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL sau 28 ngày ngâm trong môi trường axit và đệm photphat



Hình 6: Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL với các hàm lượng PCL khác nhau



Hình 7: Ảnh FESEM của vật liệu tổ hợp PCL0 (a) và PCL6 (b) sau 28 ngày ngâm trong dung dịch đệm phot phat (pH = 7,4)



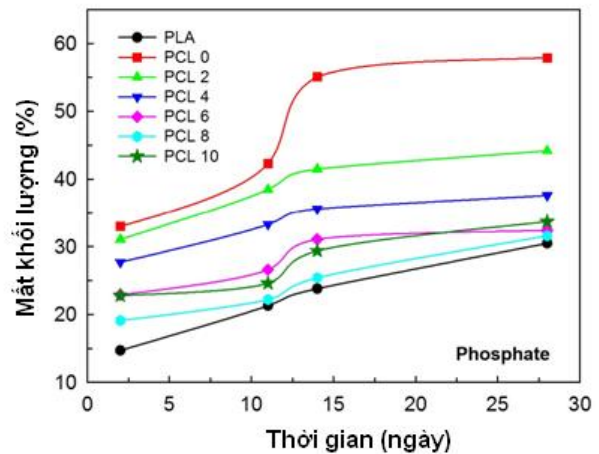
Hình 8: Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp PCL0 (a) và PCL6 (b) sau 28 ngày phân hủy trong dung dịch axit HCl 0,1 N

Có thể quan sát rõ hình thái cấu trúc của các vật liệu tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/PCL ban đầu và sau 28 ngày ngâm trong dung dịch HCl 0,1 N và dung dịch đệm photphat (pH = 7,4) trên ảnh SEM ở hình 8. Rõ ràng là trong môi trường axit HCl 0,1 N và dung dịch đệm photphat (pH = 7,4), cấu trúc vật liệu tổ hợp PLA/CS bị phá hủy mạnh hơn so với tổ hợp

PLA/CS/PCL mặc dù phần PLA trong các loại vật liệu tổ hợp đều bị thủy phân hình thành các lỗ rỗng bên trong vật liệu (màu đen). Vật liệu tổ hợp PLA/CS bị thủy phân mạnh hơn và mất khối lượng lớn hơn so với các vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL có cấu trúc chặt chẽ hơn, do đó, trên bề mặt và bên trong vật liệu tổ hợp PLA/CS xuất hiện nhiều lỗ rỗng và kích thước lỗ rỗng lớn hơn. Do vật liệu tổ hợp PCL6 có các pha PLA và CS tương hợp tốt với nhau nên có cấu trúc đồng đều và chặt chẽ hơn.

3.4. Sự phân hủy của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL

Hình 9 trình bày mất khối lượng của vật liệu tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/PCL trong dung dịch đệm phot phat (pH = 7,4) theo các thời gian ngâm khác nhau. Từ hình 8, cho thấy các mẫu PLA/CS và PLA/CS/PCL với các hàm lượng PCL khác nhau có sự giảm khối lượng lớn hơn so với PLA.



Hình 9: Đồ thị mất khối lượng của PLA trong các vật liệu tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/PCL theo thời gian ngâm trong dung dịch đệm phot phat (pH = 7,4)

Sau 2, 5, 7, 14, 28 ngày thử nghiệm, mẫu PLA/CS bị mất khối lượng lớn hơn so với các mẫu PLA/CS/PCL. Điều này có thể giải thích bởi PCL làm tăng khả năng tương hợp của PLA và CS, làm cho vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL có cấu trúc chặt chẽ hơn, ít khuyết tật và ít các lỗ rỗng hơn so với vật liệu PLA/CS. Do đó, dung dịch đệm photphat khó xâm nhập vào bên trong vật liệu PLA/CS/PCL hơn so với vật liệu PLA/CS, làm quá trình thủy phân PLA xảy ra chậm hơn. Vật liệu tổ hợp PCL8 mất khối lượng nhỏ hơn so với các vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL còn lại ở cùng thời gian ngâm. So sánh cùng loại vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL với các hàm lượng PCL khác nhau với cùng thời gian ngâm, có thể thấy với hàm lượng 8 %kl PCL, mất khối lượng của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL8 nhỏ nhất. Với hàm lượng 2 %kl PCL, mất khối lượng của vật

liệu tổ hợp PLA/CS/PCL2 lớn nhất.

Các phương trình hồi quy phản ánh mối quan hệ giữa mất khối lượng và thời gian ngâm khác nhau trong các môi trường axit và đệm photphat được thể hiện trong các bảng 3 và 4.

Bảng 3: Phương trình hồi quy mất khối lượng (Y-%) của các vật liệu tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/PCL theo thời gian ngâm (X-ngày) trong dung dịch đệm photphat

Mẫu	Phương trình hồi quy	R ²
PLA	$y = -0,009x^2 + 0,890x + 12,91$	0,998
PCL0	$y = -0,038x^2 + 2,157x + 28,05$	0,892
PCL2	$y = -0,022x^2 + 1,196x + 28,70$	0,993
PCL4	$y = -0,017x^2 + 0,909x + 25,87$	0,992
PCL6	$y = -0,014x^2 + 0,81x + 21,06$	0,911
PCL8	$y = 0,001x^2 + 0,443x + 18,05$	0,981
	$y = 0,490x + 17,82$	0,981
PCL10	$y = 0,435x + 21,63$	0,914

Bảng 4: Phương trình hồi quy mất khối lượng (Y-%) của các vật liệu tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/PCL theo thời gian ngâm (X-ngày) trong dung dịch HCl

Mẫu	Phương trình hồi quy	R ²
PCL0	$Y = 17,699 \ln(X) - 6,5076$	0,908
PCL2	$Y = 8,2457 \ln(X) + 4,1602$	0,944
PCL4	$Y = 15,527 \ln(X) - 2,6699$	0,903
	$Y = -0,1225X^2 + 5,0835X - 1,9384$	0,903
PCL6	$Y = 16,542 \ln(X) - 4,4575$	0,915
	$Y = -0,1186X^2 + 5,0853X - 2,506$	0,953
PCL8	$Y = 4,0891 \ln(X) + 3,5541$	0,952
PCL10	$Y = 8,35 \ln(X) + 1,5209$	0,872

Từ bảng 3 và 4 cho thấy các phương trình hồi quy nhận được phù hợp với đường cong bậc 2, với hệ số hồi quy khác nhau từ 0,892 đến 0,998. Hệ số hồi quy lớn nhất từ các phương trình hồi quy phản ánh sự mất khối lượng của PLA từ vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL thủy phân trong môi trường đệm photphat và môi trường axit lần lượt là 0,993 và 0,953, tương ứng với các mẫu PCL2 và PCL6.

4. KẾT LUẬN

Phổ FTIR của PLA, CS, vật liệu tổ hợp PLA/CS (80/20) và PLA/CS/PCL với các hàm lượng PCL khác nhau cho thấy sự có mặt của PCL đã tạo ra sự dịch chuyển đáng kể vị trí các pic dao động của các nhóm chức đặc trưng so với vị trí các pic của các nhóm chức đặc trưng trong PLA, CS ban đầu, như vậy, PLA, CS và PCL đã tương tác với nhau. Ảnh FESEM của các vật liệu tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/PCL cho thấy khi có PCL, CS phân tán vào

nền PLA đồng đều hơn và tương tác tốt hơn so với vật liệu tổ hợp PLA/CS. Trong môi trường axit HCl 0,1N và đệm photphat (pH = 7,4), vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL bị mất khối lượng nhỏ hơn so với vật liệu tổ hợp PLA/CS. Đã xây dựng được các phương trình hồi quy thích hợp phản ánh sự phụ thuộc mất khối lượng (Y) mẫu theo thời gian thử nghiệm (X) ở môi trường axit, đệm photphat. Hệ số hồi quy lớn nhất của vật liệu tổ hợp PLA/CS/PCL thủy phân trong môi trường đệm photphat và môi trường axit là 0,993 và 0,953, tương ứng với các mẫu PCL2 và PCL6. Hàm lượng PCL thích hợp cho vật liệu tổ hợp PLA/CS là 6-8 %.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (Đề tài nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng, mã số ĐT.NCCB-ĐHƯD.2012-G/09).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Ngọc Lân. *Vật liệu polyme phân hủy sinh học*, Nxb. Bách khoa Hà Nội (2006).
2. Marle, Amelle Paul, Michael Alexandre et al. *New Biodegradable materials based on poly(L,L-lactide)*, Polymer, **44**, 443 (2003).
3. Keith A. Porter. *Ring opening polymerization of lactic for the synthesis of poly(lactic acid)*, Report (2006).
4. R. A. A. Muzzarelli. *Chitin*, Pergamon Oxford (1997).
5. R. Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa. *Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives*, Chem. Rev., **104**, 6017-6084 (2004).
6. S. Hirano, Economic perspectives of chitin and chitosan, *The Proceedings of the Second Asia Pacific Chitin Symposium*, Bangkok, November 1996, 22-25 (1996).
7. R. A. A. Muzzarelli. *The biological significance of N-carboxybutyl chitosan in wound repair*, Carbohydrate Polymers, **20**, 7-16 (1993).
8. D. K. Singh, A. R. Ray. *Biomedical applications of chitin, chitosan, and their derivatives*, J. M. S- Rev. Macromol. Chem. Phys., **C40(1)**, 69-83 (2000).
9. M. V. Inez, G. Kersten, M. F. Marjan, C. Beuvery, J. C. Verhoef, H. E. Junginger. *Chitosan microparticles for mucosal vaccination against diphtheria: Oral and nasal efficacy studies in mice*, Vaccine, **21**, 13-14 (2003).
10. H. K. No, N. Y. Park, S. H. Lee, S. P. Meyers. *Antibacterial activity of chitosans and chitosans oligomers with different molecular weights*, International Journal of Food Microbiology, 65-72 (2000).

11. R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, R. Tarsi et al. *Fungi static activity of modified chitosans against Saprolegina Parasitica*, *Biomacromolecules*, **2**(1), 165-169, American Chemical Society (2001).
12. Ashish Dev, N. S. Binulal, A. Anitha, S. V. Nair, T. Fruike, H. Tamura, R. Jayakumar. *Preparation of poly(lactic acid)/chitosan nanoparticles for anti-HIV drug delivery applications*, *Carbohydrate Polymers*, **80**, 833-838 (2010).
13. Fimbeau Sebastien, Grelier Stephane, Alain Copinet, Varonique Coma. *Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains*, *Carbohydrate Polymers*, **65**, 185-193 (2006).
14. Hong Sun Kim, Jong Tae Kim, Yong Jin Jung, Dae Youn Hwang and Hong Joo Sun. *Preparation and characterization of nanofibrous Membranes of Poly(D,L-lactic acid)/chitin Blend for Guided Tissue Regenerative Barrier*, *Macromolecular Research*, **17**, 9, 682-687 (2009).
15. M. Prabakaran, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, J. F. Mano. *Preparation and characterization of Poly(D,L-lactic acid)/chitosan hybrid scaffold with drug release capability*, *J. Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, **81**(2), 427-434 (2007).
16. R. Nanda, A. Sasmal, P. L. Nayak. *Preparation and characterization of chitosan-poly lactide composites blended with Cloisite 30B for control release of the anticancer drug Paclitaxel*, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 988-994 (2011).
17. Jeevitha D., Kanchana Amarnath. *Chitosan/PLA nanoparticles as a novel carrier for the delivery of anthraquinone: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity evaluation*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **101**, 126-134 (2013).
18. Rajan M., Raj V. *Formation and characterization of chitosan-poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-gelatin nanoparticles. A novel biosystem for controlled drug delivery*, *Carbohydrate Polymers* Inpress (2013).

Liên hệ: **Nguyễn Thị Thu Trang**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: trangvktnd@gmail.com.