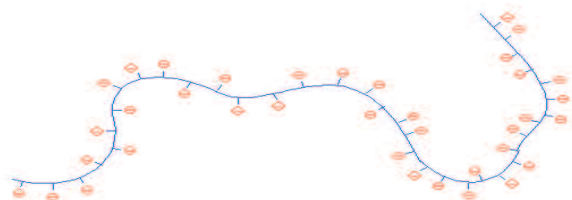


TỔNG HỢP MÀNG POLYMER TỰ HỒI PHỤC DỰA TRÊN PROTEIN RĂNG MỰC

Vật liệu polymer tự hồi phục đang thu hút sự quan tâm của giới khoa học nhờ vào khả năng tự sửa chữa các khuyết tật vi mô bên trong cấu trúc của vật liệu. Tuy nhiên, tính chất cơ lý kém của các hệ thống polymer này đã hạn chế khả năng ứng dụng vào thực tế. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Giáo sư M.C. Demirel thuộc Khoa Khoa học công nghệ và cơ học, Trường Đại học Bang Pennsylvania (Hoa Kỳ) đã đề nghị sử dụng protein chiết xuất từ răng mực để kết hợp với các polymer điện giải nhằm tạo ra một lớp màng mới vừa có khả năng tự hồi phục, vừa có tính chất cơ lý bền vững, phù hợp với yêu cầu của các ứng dụng trong cuộc sống.

Vật liệu tự hồi phục dựa trên polymer điện giải

Ngày nay, nhu cầu về vật liệu tự hồi phục đang ngày càng phát triển, đặc biệt đối với các lĩnh vực sản xuất liên quan đến sản phẩm sử dụng dài hạn như vải sợi, vật liệu y sinh... Nhiều nỗ lực nghiên cứu đã được tiến hành trong suốt thời gian dài nhằm tìm kiếm và tổng hợp thành công vật liệu tự hồi phục. Trong nhiều loại vật liệu khác nhau được đề nghị, màng composite đa lớp dựa trên các hợp chất điện giải cao phân tử (còn gọi là polymer điện giải) đã và đang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. Đây là những vật liệu polymer có chứa nhóm chức điện ly (hình 1), có khả năng tạo ra một lớp phủ tự hồi phục và sửa chữa những khuyết tật vi mô và vi mô trên các chất nền dễ bị thiệt hại, như các bộ phận cấy ghép y sinh [1], bề mặt kim loại [2], các loại trang phục chuyên dùng để chống lại vũ khí hóa học và sinh học [3]... Loại vật liệu này thường được tổng hợp theo mô hình lớp chồng lớp (layer by layer, LbL) thông qua quá trình xử lý xen kẽ chất nền với các dung dịch polycation và polyanion riêng biệt [4]. Chúng thể hiện nhiều ưu điểm hấp dẫn như: quá trình tổng hợp được thực hiện ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng, trong những dung môi an toàn (nước) và trong các hệ thống máy móc đơn giản, giúp hạ giá thành sản phẩm và nâng cao quy mô sản xuất. Hơn nữa thành phần lớp màng mỏng có thể thay đổi bằng cách đưa vào những tiểu phân mang điện khác nhau, dao động từ các hạt nano [5, 6] cho đến các phân tử phẩm nhuộm [7] và các hợp chất cao phân tử [8]. Điều này đem đến nhiều tính chất hữu ích cho vật liệu, giúp chúng có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, như đầu dò hóa học [9], xúc tác [10] hay hệ chất mang vận chuyển thuốc [11].



Hình 1: hình minh họa cho polymer điện giải tích điện âm

Về mặt cấu tạo, những vật liệu màng đa lớp tự hồi phục dựa trên hợp chất điện giải cao phân tử thường có chứa ít nhất một thành phần cao phân tử điện ly yếu có khả năng phân tán bên trong màng mỏng trong suốt quá trình chế tạo. Sự phân tán này có thể được điều khiển thông qua nhiều thông số khác nhau, ví dụ như khối lượng phân tử của polymer, lực ion của dung dịch, pH của dung dịch [12, 13]. Khi thành phần điện ly yếu khuếch tán bên trong lớp màng, quá trình phát triển màng sẽ được thúc đẩy, trong đó một lượng lớn polymer điện giải sẽ được dẫn nhập vào màng, tạo ra một lớp màng dày. Chính tính chất đặc biệt này đã giúp vật liệu có khả năng tự hồi phục. Bất cứ khi nào lớp màng bị trầy xước hoặc tổn hại, sự khuếch tán của các polymer điện giải từ bên trong lớp màng ra đến các khuyết tật có thể dẫn đến quá trình sửa chữa khuyết tật. Vì vậy, đối với hệ vật liệu này, người ta thường đặt những lớp màng bị trầy xước vào môi trường nước hoặc nước muối để gia tăng tiến trình khuếch tán polymer điện giải, từ đó tăng cường tốc độ hồi phục của vật liệu [14].

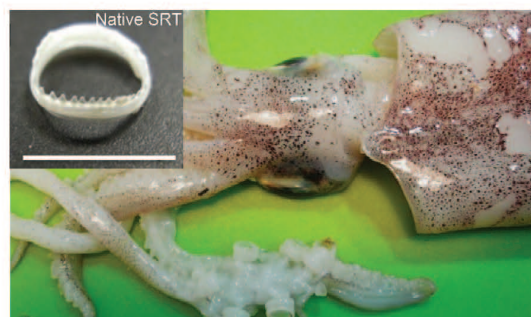
Tính chất của màng polymer điện giải

Cho đến nay, lớp màng polymer điện giải LbL tự hồi phục được sử dụng phổ biến nhất là các hệ thống chứa đồng thời polyethylenimine phân nhánh

(b-PEI) và acid polyacrylic (PAA) mặc dù nhiều hệ thống khác cũng đã được công bố [15]. Nghiên cứu chỉ ra rằng, các khuyết tật với bán kính khoảng 10 μm của lớp màng b-PEI/PAA cần từ 1-2 giờ để tự hồi phục trong không khí ẩm (độ ẩm 100%), tuy nhiên chúng chỉ cần 5-30 phút để tự hồi phục trong nước hoặc trong dung dịch nước muối [15]. Quá trình hồi phục thậm chí còn diễn ra nhanh hơn trong nước khi lớp màng chứa thêm các hạt nano Ag và graphene, những thành phần được tin là có vai trò giúp tăng khả năng nổi trên nước và độ dẻo hóa của vật liệu [16].

Bên cạnh khả năng tự hồi phục vốn là một ưu điểm lớn, để có thể ứng dụng vào thực tế, vật liệu màng này còn cần phải sở hữu độ bền cơ học cao. Đáng tiếc, những hệ thống polymer điện giải thường có tính chất cơ lý thấp. Chẳng hạn, màng b-PEI/PAA có khuynh hướng bị đứt gãy khi được đặt trong môi trường ẩm, khô trong thời gian dài [17] mặc dù về mặt lý thuyết khi ngâm vào trong nước, các lớp màng có thể tự hồi phục. Những đường đứt gãy này dần dần sẽ hủy hoại khả năng bảo vệ các lớp nền bên dưới của màng. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng việc pha tạp các hạt nano thích hợp có thể ngăn chặn đứt gãy và giảm tính giòn mà không làm thay đổi khả năng tự hồi phục của vật liệu [18]. Tuy nhiên, giải pháp này vẫn còn nhiều hạn chế, đặc biệt là chi phí sản xuất cao, khiến cho khả năng áp dụng vào thực tế rất thấp.

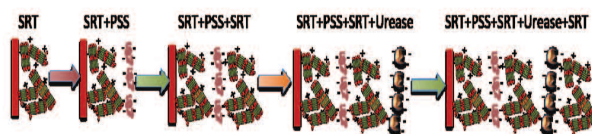
Tự nhiên cung cấp cho con người rất nhiều vật liệu kỹ thuật dưới dạng protein với các tính chất cơ lý đa dạng. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Giáo sư M.C. Demirel (Khoa Khoa học công nghệ và cơ học, Trường Đại học Bang Pennsylvania, Hoa Kỳ) đã tiến hành nghiên cứu tính chất cơ học của các protein xuất phát từ răng mực (hình 2). Những protein này được chiết xuất từ vòm miệng của mực với khối lượng dao động khoảng vài gam, thích hợp cho các ứng dụng sản xuất vật liệu trên quy mô công nghiệp [19]. Nhóm nghiên cứu nhận ra rằng, các protein từ răng mực sở hữu đồng thời độ cứng và tính dẻo dai trong cả hai trạng thái ướt và khô. Chính từ kết quả này, nhóm nghiên cứu đã đề nghị ý tưởng kết hợp protein răng mực vào các lớp màng đa lớp tự hồi phục nhằm tạo ra khả năng chống đứt gãy, tăng tính chất cơ lý của vật liệu màng mà vẫn đảm bảo chi phí sản xuất không quá cao [20].



Hình 2: vòng răng mực được lấy từ xúc tu

Tổng hợp polymer điện giải gia cường bởi protein mực

Để tổng hợp vật liệu màng có chức năng như mong muốn, Giáo sư Demirel sử dụng quy trình điều chế 2 giai đoạn (hình 3). Ở giai đoạn đầu tiên, mực châu Âu (có tên khoa học là *Loligo vulgaris*) được đánh bắt từ đảo Tarragona (Tây Ban Nha). Răng mực (SRT) được lấy ra khỏi các xúc tu rồi ngâm trong hỗn hợp dung dịch nước cất và ethanol (tỷ lệ thể tích 70:30) suốt đêm. Sản phẩm được sấy chân không và nghiền thành bột bằng cối chày ceramic trong nĩa lỏng. Sau đó, 60 mg bột rắn SRT được phân tán trong 60 ml dung dịch HCl (pH 3), lắc trong 5 phút và đánh siêu âm trong 10 phút.



Hình 3: quy trình tổng hợp màng đa lớp dựa trên PSS - SRT - Urease

Song song với quá trình trên, 20 mg polystyrenesulfonate (PSS) được hòa tan trong 10 ml dung dịch NaCl 1M đã được chỉnh đến pH 3 bằng HCl. Hai dung dịch này sẽ lần lượt được dùng để tạo ra lớp màng phủ lên các chất nền vải khác nhau (vải bông cotton, vải lanh và vải len). Cụ thể, các mẫu vải được ngâm trong dung dịch PSS trong 20 phút trước khi được rửa 3 lần với nước cất. Tiếp theo, mẫu được đặt trong dung dịch SRT trong 20 phút và rửa lại thêm 1 lần.

Ở giai đoạn thứ hai, nhóm nghiên cứu chuẩn bị một dung dịch urease (2 mg urease/ml) ở pH 6 bằng cách hòa 10 mg urease (UE) trong 5 ml nước cất và dùng HCl để điều chỉnh pH. Dung dịch này sẽ được dùng kết hợp với dung dịch SRT nhằm tạo ra các lớp đôi UE-SRT phủ lên vải. Cụ thể, các mẫu vải được

ability". *Colloids Surf., A* **476**, pp.48-56.

[3] A. Singh, Y. Lee, W.J. Dressick (2014), "Self-cleaning fabrics for decontamination of organophosphorous pesticides and related chemical agents", *Adv. Mater.*, **16**, pp.2112-2115.

[4] G. Decher (1997), "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites", *Science*, **277**, pp.1232-1237.

[5] N.D. Bassim, W.J. Dressick, K.P. Fears, R.M. Stroud, T.D. Clark, D.Y. Petrovykh (2012), "Layer-by-layer assembly of heterogeneous modular nanocomposites", *J. Phys. Chem. C* **116**, pp.1694-1701.

[6] A. Zhuk, S.A. Sukhishvili (2013), "Stimuli-responsive layer-by-layer nanocomposites", *Soft Matter*, **9**, pp.5149-5154.

[7] A. Saydjari, J.P. Long, W.J. Dressick, B.S. Simpkins (2014), "Optical interference effect corrections for absorbance spectra of layer-by-layer thin films bearing covalently bound dye", *Chem. Phys. Lett.*, **608**, pp.328-333.

[8] L. Richert, P. Lavalle, E. Payan, X.Z. Shu, G.D. Prestwich, J.F. Stoltz, P. Schaaf, J.C. Voegel, C. Picart (2004), "Layer by layer buildup of polysaccharide films: physical chemistry and cellular adhesion aspects", *Langmuir*, **20**, pp.448-458.

[9] D.E. Gaddes, M.C. Demirel, W.B. Reeves, S. Tadigadapa (2015), "Remote calorimetric detection of urea via flow injection analysis", *Analyst*, **140**, pp.8033-8040.

[10] J. Yuan, Z. Wang, Y. Zhang, Y. Shen, D. Han, Q. Zhang, X. Xu, L. Niu (2008), "Electrostatic layer-by-layer assembly of platinum-loaded multiwall carbon nanotube multilayer: A tunable catalyst film for anodic methanol oxidation", *Thin Solid Films*, **516**, pp.6531-6535.

[11] K.C. Wood, J.Q. Boedicker, D.M. Lynn, P.T. Hammond (2005), "Tunable drug release from hydrolytically degradable layer-by-layer thin films", *Langmuir*, **21**, pp.1603-1609.

[12] C. Porcel, P. Lavalle, G. Decher, B. Senger, J.C. Voegel, P. Schaaf (2007), "Influence of the polyelectrolyte molecular weight on exponentially

growing multilayer films in the linear regime", *Langmuir*, **23**, pp.1898-1904.

[13] M. Schönhoff, V. Ball, A.R. Bausch, C. Dejuguat, N. Delorme, K. Glinel, R. von Klitzing, R. Steitz (2007), "Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers", *Colloids Surf., A* **303**, pp.14-29.

[14] X. Hu, S. Xu, S. Feng, J. Wang, J. Xu (2015), "Saline-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer films", *RSC Adv*, **5**, pp.8877-8881.

[15] X. Wang, Y. Wang, S. Bi, Y. Wang, X. Chen, L. Qiu, J. Sun (2014), "Optically transparent antibacterial films capable of healing multiple scratches", *Adv. Funct. Mater.*, **24**, pp.403-411.

[16] X. Huang, M.J. Bolen, N.S. Zacharia (2014), "Silver nanoparticle aided self-healing of polyelectrolyte multilayers", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, pp.10267-10273.

[17] Y. Zhu, C. Yao, J. Ren, C. Liu, L. Ge (2015), "Graphene improved electrochemical property in self-healing multilayer polyelectrolyte film", *Colloids Surf., A* **465**, pp.26-31.

[18] C.W. Park, A.B. South, X. Hu, C. Verdes, J.D. Kim, L.A. Lyon (2011), "Gold nanoparticles reinforce self-healing microgel multilayers", *Colloid Polym. Sci.*, **289**, pp.583-590.

[19] M.C. Demirel, M. Cetinkaya, A.H. Pena-Francesch, H. Jung (2014), "Recent advances in nanoscale bioinspired materials", *Macromol. Biosci.*, **15**, pp.300-311.

[20] D. Gaddes, H. Jung, A. Pena-Francesch, G. Dion, S. Tadigadapa, W.J. Dressick, M.C. Demirel (2016), "Self-healing textile: enzyme encapsulated layer-by-layer structural proteins", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, pp.20371-20378.

[21] A. Pena-Francesch, S. Florez, H. Jung, A. Sebastian, I. Albert, W. Curtis, M.C. Demirel, "Materials fabrication from native and recombinant thermoplastic squid proteins", *Adv. Funct. Mater.*, **24**, pp.7393-7401.

[22] M.C. Demirel, M. Cetinkaya, A. Pena-Francesch, H. Jung (2014), "Recent advances in nanoscale bioinspired materials. *Macromol*", *Biosci.*, **15**, pp.300-311.

Ý nghĩa của việc xây dựng môi trường làm việc không khói thuốc lá

☞ Môi trường làm việc không khói thuốc lá giúp giảm nguy cơ bệnh tật và tử vong do tiếp xúc thụ động với khói thuốc của người lao động, qua đó giúp giảm các chi phí y tế trực tiếp và gián tiếp của người lao động và người sử dụng lao động cho việc khám chữa các bệnh liên quan đến sử dụng thuốc lá.

☞ Môi trường làm việc không khói thuốc lá sẽ giúp cho người không hút thuốc giảm được nguy cơ tiếp xúc thụ động với khói thuốc, vì vậy sẽ giảm được nguy cơ bệnh tật và tử vong có liên quan đến sử dụng thuốc lá. Điều này đồng nghĩa với việc giúp họ tiết kiệm được chi phí khám chữa bệnh và giảm số ngày nghỉ ốm do các căn bệnh liên quan đến thuốc lá.

☞ Môi trường làm việc không khói



thuốc lá là một biện pháp hữu hiệu để thực hiện quyền của người không hút thuốc được hít thở bầu không khí trong lành không có khói thuốc lá.

☞ Môi trường làm việc không khói thuốc lá sẽ giúp những người nghiện thuốc lá có thêm quyết tâm để bỏ thuốc hoặc giảm mức độ hút thuốc lá. Chi tiêu cho thuốc lá sẽ dành cho các

chi tiêu có lợi hơn như: thực phẩm, giáo dục, chăm sóc sức khỏe, nâng cao đời sống văn hóa...

☞ Môi trường làm việc không khói thuốc lá sẽ hạn chế được các nguy cơ cháy nổ do việc hút thuốc, tàn thuốc... giảm bớt được những chi phí cho vệ sinh môi trường, phòng chống cháy nổ.

☞ Môi trường làm việc không khói thuốc góp phần tạo ra nếp sống văn minh, lịch sự cho cán bộ, công chức, viên chức, nêu cao tinh thần giữ gìn sức khỏe, duy trì sống lành mạnh không khói thuốc lá.

(Theo Sổ tay Phòng chống tác hại của thuốc lá của Ban chỉ đạo Phòng chống tác hại của thuốc lá Bộ KH&CN).