

# SỬ DỤNG PROTEIN ĐỂ TỔNG HỢP CHẤT CHỐNG CHÁY

Những chất chống cháy dựa trên các hợp chất chứa halogen từ lâu đã được sử dụng để bảo vệ các bề mặt polymer như vải cotton chống cháy. Tuy nhiên, do thành phần chứa nhiều hợp chất độc hại, chúng cần được thay thế bởi các hợp chất khác, có nguồn gốc tự nhiên và không độc hại. Trước nhu cầu đó, nhóm các nhà khoa học thuộc Đại học Bách khoa Torino, Ý đã đề nghị sử dụng casein và hydrophobin, hai loại protein có thể được tìm thấy trong sữa và nấm sợi, tẩm lên vải cotton nhằm tạo ra một lớp phủ vừa có khả năng làm chậm quá trình cháy trên vải, vừa không gây hại cho môi trường và sức khỏe con người.

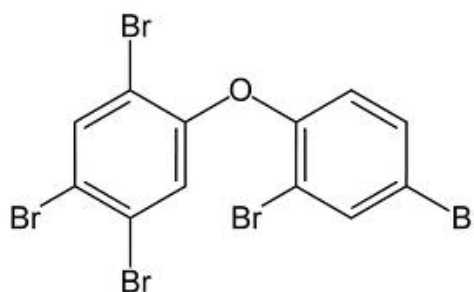
## Chất chống cháy polymer

Trong suốt 4 thập kỷ qua, những nhà nghiên cứu vật liệu đã có nhiều nỗ lực trong việc tìm ra những hợp chất có khả năng bảo vệ polymer, cụ thể là các sản phẩm vải sợi cotton chống cháy hoặc ít nhất làm chậm quá trình lan rộng của ngọn lửa sau khi vải đã bốc cháy. Một cách tổng quát, khi vải cotton bị đốt cháy hoặc đón nhận một dòng nhiệt lượng lớn, hiện tượng phân hủy sẽ diễn ra, bao gồm 2 quá trình: (1) cấu trúc polymer của vải cotton bao gồm các đơn vị glycosyl lần lượt bị cắt đứt, tạo thành các tiểu phân dễ bay hơi, thúc đẩy quá trình cháy, đồng thời (2) quá trình dehydrate hóa của các đơn vị này cũng sẽ diễn ra, hình thành một cấu trúc carbon ổn định, được gọi là than [1]. Như vậy, để hạn chế quá trình phân hủy của vải sợi, một giải pháp được đề nghị là sử dụng các tiểu phân có khả năng can thiệp vào quá trình phân hủy nhằm thúc đẩy quá trình dehydrate hóa thay vì quá trình cắt đứt chuỗi polymer của vải cotton.



Hình 1: tìm kiếm chất chống cháy bảo vệ sợi vải luôn là nhu cầu lớn của con người

Từ đó, một lượng lớn các sản phẩm chống cháy với thành phần chính là các chất chứa halogen hoặc dẫn xuất halogen đã lần lượt được tổng hợp thành công [2]. Tuy nhiên, bên cạnh mức độ hiệu quả và quy mô sử dụng rộng rãi, một số phân tử có trong thành phần các chất chống cháy này như pentabromodiphenyl ether (hình 2), decabromodiphenyl ether (hoặc oxide) và polychlorinated biphenyls được nhận thấy có khả năng tương tác sinh học và độc hại không chỉ đối với môi trường mà còn đối với sức khỏe con người [3]. Chính vì vậy, các chất chống cháy có thành phần halogen dần được thay thế trên thị trường bằng các hợp chất chống cháy khác, chẳng hạn các hợp chất dựa trên nền tảng photpho (muối hydroxymethylphosphonium hoặc dẫn xuất của N-methylol phosphonopropionamide) [4].



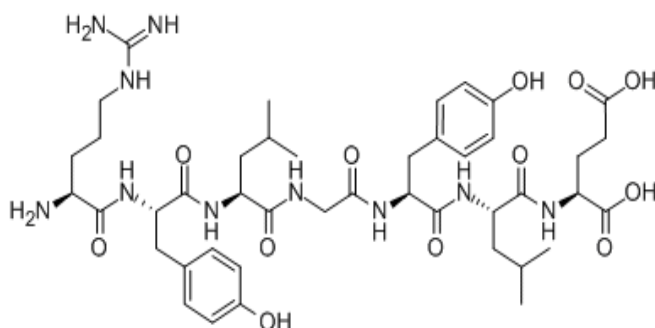
Hình 2: pentabromodiphenyl ether, hợp chất độc hại có trong thành phần chất chống cháy

Giữa các nỗ lực tìm kiếm một chất chống cháy mới vừa rẻ tiền vừa thân thiện hơn với môi trường, nhiều nhà nghiên cứu đã đề nghị sử dụng các hợp chất có nguồn gốc sinh học như protein và acid

nucleic như một giải pháp thay thế hiệu quả các sản phẩm truyền thống. Nhóm nghiên cứu của Giulio Malucelli đến từ Đại học Bách khoa Torino, Ý đã thử nghiệm kết hợp chất lỏng cô lập từ protein và DNA tinh trùng của cá trích để phủ lên trên các lớp vải cotton nhằm đạt độ che phủ đồng nhất [5]. Các phân tử DNA này đóng vai trò như những chất ức chế sự cháy, khiến cho lớp vải cotton sau khi xử lý cho thời gian cháy dài hơn trước khi xử lý, đồng nghĩa với việc làm chậm tốc độ cháy [6, 7]. Kết quả này cho thấy những phân tử hữu cơ sinh học rất có thể sẽ trở thành một giải pháp hóa học xanh, mới và sáng tạo cho nhu cầu tìm kiếm các chất chống cháy phù hợp mà vẫn đảm bảo tính thân thiện môi trường.

### Ứng dụng casein và hydrophobin làm chất chống cháy

Trong nhiều loại protein chiết xuất từ động vật hoặc nguồn vi khuẩn, casein và hydrophobin với thành phần chứa các nguyên tố photpho và lưu huỳnh đang trở thành một nguồn nguyên liệu hứa hẹn cho việc tạo ra các chất chống cháy bảo vệ vải sợi. Casein là protein chính có trong sữa (chiếm khoảng 80%), thường thu được như một loại đồng sản phẩm trong quá trình sản xuất sữa không béo. Casein được cấu thành bởi nhiều thành phần, trong đó  $\alpha$ s 1-casein (hình 3),  $\alpha$ s2-casein,  $\beta$ -casein và  $\kappa$ -casein là phổ biến nhất ( $\alpha$ s-casein chiếm phần lớn hàm lượng protein, chứa khoảng 8-10 nhóm serylphosphate, trong khi  $\beta$ -casein chỉ chứa khoảng 5 gốc phosphoserine) [8]. Mặc dù bản chất vốn là một thành phần trong các loại sản phẩm dinh dưỡng, casein cũng được sử dụng trong một thời gian dài với nhiều mục đích ứng dụng khác nhau, như làm vật liệu kết dính cho nhựa, sợi nhân tạo, lớp phủ và thuốc nhuộm [9]. Gần đây, casein còn được khai thác để chế tạo các tấm phim mỏng cấu thành các màng mô sinh học nhân tạo [10].



Hình 3: cấu trúc phân tử  $\alpha$ s1-casein

Hydrophobin được sản xuất từ nấm sợi và chứa một lượng lớn các protein nhỏ giàu cysteine với phân tử lượng khoảng 10 kDa [11]. Những protein này có đặc điểm chung là thường chứa khoảng 8 nhóm cysteine hình thành các liên kết dạng disulphite không liên tục để ổn định cấu trúc bậc ba của phân tử. Tương tự như casein, hydrophobin có khả năng kết dính ngay lập tức các chất nền nhờ vào khả năng tự sắp xếp các nhóm thân nước và kỵ nước [12]. Do đó, hydrophobin được sử dụng như những chất hoạt động bề mặt đặc biệt, hoặc như những tác nhân tạo bọt để cố định protein trong công nghiệp thực phẩm, trong lĩnh vực cảm biến sinh học và trong công nghệ dược phẩm [13].

Gần đây, nhóm nghiên cứu của Giulio Malucelli đã tiếp tục tiến hành tổng hợp chất chống cháy với thành phần chứa casein hoặc hydrophobin [14]. Khi vải sợi bị cháy, các nhóm phosphate của casein và các liên kết disulphide của hydrophobin được cho rằng có thể thúc đẩy đến quá trình chuyển hóa một phần cellulose nhất định thành than, thay vì tạo ra các sản phẩm cháy dễ bay hơi. Nhờ đó casein và hydrophobin có thể ngăn cản sự cháy hoặc ít nhất ngăn không cho sự cháy lan rộng.

#### Gắn kết casein và hydrophobin lên vải cotton

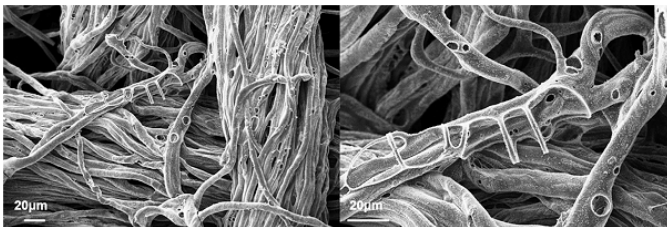
Quá trình tổng hợp chất chống cháy dựa trên nền tảng casein tẩm trên vải cotton của Giulio Malucelli có thể được miêu tả tóm tắt như sau: bột casein (5% khối lượng) được hòa tan trong nước cất, ủ ở 80°C trong bể ủ nhiệt (pH của huyền phù được giữ ở khoảng 8,5), rồi để nguội đến 30°C. Sau đó, dung dịch huyền phù này được trải đều lên một lớp vải cotton, phần dư được loại bỏ bằng cách quay nhẹ tấm vải trên một trục quay. Vải sẽ được để khô đến khi khối lượng không đổi.

Song song với quá trình trên, một mẫu vải khác sẽ được gắn kết với hydrophobin bằng phương pháp ngâm tẩm đơn giản. Cụ thể, vải cotton sẽ được xử lý với dung dịch hydrophobin trong một buồng kín có độ ẩm được duy trì 30% ở 30°C. Mẫu vải cotton được nhúng vào trong dung dịch hydrophobin trong 1 phút, rồi được lấy ra, loại bỏ phần dung dịch dư bằng cách quay nhẹ mẫu vải trên và để khô đến khi khối lượng không đổi.

#### Cơ chế chống cháy

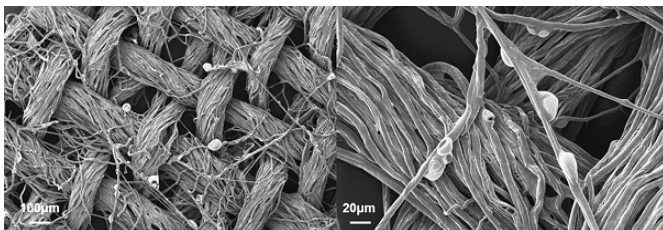
Khả năng chống cháy của các loại vải sản phẩm này được đánh giá thông qua thử nghiệm đốt cháy với ngọn lửa methane. Mỗi mẫu vải với diện tích 50x100 mm<sup>2</sup> được đặt thẳng góc với ngọn lửa trong thời gian

3 giây, sau đó ngưng đốt để ngọn lửa trên vải tự lan rộng ra. Thời gian cháy hoàn toàn và tốc độ cháy được xác định để so sánh khả năng chống cháy giữa các mẫu khác nhau. Kết quả cho thấy, đối với mẫu vải cotton không xử lý, tổng thời gian cần để cháy hoàn toàn là 72 giây, với tốc độ cháy lan là 1,5 mm/s. Ngược lại, với mẫu vải cotton tẩm casein, thời gian đốt cháy là 100 giây, tốc độ cháy là 1,0 mm/s, tương tự, mẫu cotton tẩm hydrophobin cũng có thời gian đốt cháy là 104 giây, tốc độ cháy là 1,1 mm/s. Như vậy, casein hay hydrophobin khi được tẩm lên vải có khả năng làm chậm sự cháy một cách rõ ràng.



Hình 4: ảnh kính hiển vi điện tử quét của các sợi vải cotton tẩm casein sau khi đốt cháy

Để tìm hiểu một phần cơ chế chống cháy của hai loại protein trên, Giulio Malucelli đã tiến hành khảo sát hình thái bề mặt của mẫu vải cotton phủ casein và cotton phủ hydrophobin sau khi đã đốt cháy bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét. Hình 4 thể hiện bề mặt của vải cotton phủ casein sau khi thử nghiệm đốt bằng methane, cho thấy casein bám dính trên bề mặt vải có khả năng tạo ra các cấu trúc hình cầu như những bong bóng lớn giàu photpho. Những bong bóng này sẽ vỡ ra khi vải bị đốt cháy, thay vì quá trình cắt đứt chuỗi polymer của cotton. Ngược lại, sau khi đốt cháy vải cotton đã được xử lý với hydrophobin (hình 5), bề mặt các sợi vải có chứa những cấu trúc hạt ngọc như bong bóng nhỏ không bị vỡ ra. Đây được xem là bằng chứng cho quá trình cắt đứt các liên kết disulphite của hydrophobin và thúc đẩy sự tạo nối giữa các nhóm amide [15,16]. Tuy nhiên, mối liên hệ giữa những cấu trúc mới này với khả năng chống cháy của casein và hydrophobin vẫn chưa được làm rõ, cần những nghiên cứu sâu hơn về bản chất quá trình cháy của vải cotton.



Hình 5: ảnh kính hiển vi điện tử quét của các sợi vải cotton được tẩm hydrophobin sau khi bị đốt cháy

Mặc dù vậy, nghiên cứu của Giulio Malucelli và các đồng nghiệp tại Đại học Bách khoa Torino, Ý đã cụ thể hóa hướng nghiên cứu sử dụng các chất có nguồn gốc thiên nhiên để tổng hợp chất chống cháy cho vật liệu polymer. Đây là hướng nghiên cứu thân thiện với môi trường, hứa hẹn sẽ còn được phát triển mạnh trong tương lai ■

LTK (tổng hợp)

## Tài liệu tham khảo

- [1] Price D, Horrocks A.R, Akalin M, Farooq A.A. Influence of flame retardants on the mechanism of pyrolysis of cotton (cellulose) fabrics in air. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997; 40-41: 511-24.
- [2] Horrocks A.R, Price D, editors. *Advances in fire retardant materials*. Cambridge: CRC Press LLC; 2009.
- [3] Van der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 2012; 88(10): 1119-53.
- [4] Horrocks A.R. Flame retardant challenges for textiles and fibres: new chemistry versus innovative solutions. *Polym Degrad Stab* 2011; 96(3): 377-92.
- [5] Bosco F, Carletto R.A, Alongi J, Marmo L, Di Blasio A, Malucelli G. Thermal stability and flame resistance of cotton fabrics treated with whey proteins. *Carbohydr Polym* 2013; 94(1): 372-7.
- [6] Alongi J, Carletto R.A, Di Blasio A, Carosio F, Bosco F, Malucelli G. Intrinsic intumescent-like flame retardant properties of DNA-treated cotton fabrics. *Carbohydr Polym* 2013; 96(1): 296-304.
- [7] Alongi J, Carletto R.A, Di Blasio A, Carosio F, Bosco F, Malucelli G. DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton. *J Mater Chem A* 2013; 1(15): 4779-85.
- [8] Phadungath C. Casein micelle structure: a concise review. *J Sci Technol* 2005; 27(1): 201-12.
- [9] Purevsuren B, Davaajav Y. Thermal analysis of casein. *J Therm Anal Calorim* 2001; 65(1): 147-52.
- [10] Yang Y, Reddy N. Properties and potential medical applications of regenerated casein fibers crosslinked with citric acid. *Int J Biol Macromol* 2012; 51(1e2): 37-44.
- [11] Linder M.B. Hydrophobins: proteins that self-assemble at interface. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2009; 14(5): 356-63.
- [12] Hektor H.J, Scholtmeijer K. Hydrophobins: proteins with potential. *Curr Opin Biotechnol* 2005; 16(4): 434-9.
- [13] Opwis K, Gutmann J.S. Surface modification of textile materials with hydrophobins. *Text Res J* 2011; 81(15): 1594-602.
- [14] Alongi J, Carletto R.A, Bosco F, Carosio F, Blasio A.D, Cuttita F, Antonucci V, Giordano M, Malucelli G. Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. *Polym Degrad Stab* (2013); 1: 1-7.
- [15] Menefee E, Yee G. Thermally-induced structural changes in wool. *Text Res J* 1965; 35(9): 801-12.
- [16] Tian C.M, Li Z, Guo H.Z, Xu J.Z. Study on the thermal degradation of flame retardant wools. *J Fire Sci* 2003; 21(2): 155-62.