

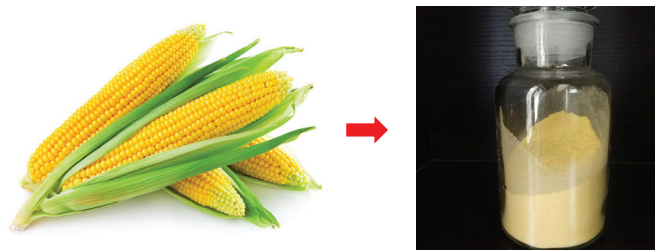
CHẾ TẠO KEO DÁN SINH HỌC TỪ CÁC HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN

Hầu hết những loại keo dán đang được thương mại hóa trên thị trường hiện nay đều không được phép sử dụng cho những mục đích y học vì nguy cơ gây nhiễm độc từ thành phần hóa học của chúng. Chính vì vậy, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng các loại keo dán có nguồn gốc thiên nhiên không độc hại để có thể bảo vệ môi trường cũng như sức khỏe người dùng. Lấy cảm hứng từ cách các con trai biển tạo ra lớp kết dính vào đá, nhóm nghiên cứu của GS Jonathan J. Wilker (Khoa Hóa học và Công nghệ vật liệu, Đại học Purdue, Hoa Kỳ) đã phát triển một quy trình đơn giản, kết hợp protein zein chiết xuất từ ngô với catechol chiết xuất từ hạt của cây argan để tạo ra một loại keo dán mới vừa an toàn, vừa có khả năng kết dính mạnh và đặc biệt có độ bền cao trong môi trường nước.

Chất kết dính có nguồn gốc sinh học

Hiện nay, gần như tất cả những loại keo dán được ưa chuộng nhất trên thị trường như epoxy, urethane, acrylate và cyanoacrylate đều được tổng hợp từ polymer hoặc tiền chất polymer có nguồn gốc từ dầu mỏ [1]. Dù có hiệu năng cao cùng với giá cả phải chăng song nhiều nhà khoa học nhận định các loại keo dán này luôn tồn tại nguy cơ chiết những chất độc từ thành phần hóa học của chúng ra môi trường, không chỉ gây ô nhiễm mà còn nguy hiểm đối với sức khỏe của con người [2]. Vì vậy, cho đến thời điểm hiện tại, không có bất cứ một chất kết dính thương mại nào được chấp thuận sử dụng trong lĩnh vực y sinh hoặc y tế. Ngay cả trong sinh hoạt đời thường, quá trình tiếp xúc lâu dài với các sản phẩm sử dụng keo dán thương mại vẫn được khuyến cáo là không nên.

Để khắc phục vấn đề trên, một trong những giải pháp được đề nghị là phát triển các loại keo dán có nguồn gốc sinh học [3], vừa an toàn, vừa tạo thêm giá trị cho các sản phẩm có giá trị thấp như polymer tái chế [4], chất thải thực vật [5], phụ phẩm từ nhiên liệu sinh học [6]. Chẳng hạn, một vài nghiên cứu trong thời gian gần đây đã thử nghiệm sử dụng protein zein chiết xuất từ ngô (hình 1), vốn là một sản phẩm phụ của quá trình sản xuất ethanol từ sinh khối, để làm keo dán cho các loại gỗ ép [7]. Loại keo này không độc hại, lại có thể phân hủy sinh học nên đã ngay lập tức thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học. Protein zein còn được kết hợp với epoxy để tạo thành lớp kết dính ở đáy lon kim loại hoặc lớp keo dán cho nắp chai composite, giúp ức chế sự phát triển của nấm mốc trong nhiều năm. Tuy nhiên, hạn chế chính của những công thức keo dán sử dụng protein zein nằm ở tính chất chịu nước kém và chi phí cao [7], khiến chúng vẫn chưa hấp dẫn đối với người tiêu dùng. Một số keo dán có nguồn gốc protein khác, với giá thành thấp hơn cũng đã được đề nghị, chẳng hạn như



Hình 1. Bột protein zein chiết xuất từ ngô.

keo dán làm từ đậu nành. Đậu nành khi được kết hợp với tannin, lignin hoặc đất sét có thể giúp gia tăng độ kết dính và cải thiện khả năng chịu nước của keo dán [8, 9]. Nhờ vậy, keo dán đậu nành có thể được sử dụng làm chất kết dính không formaldehyde cho gỗ và ván ép.

Biến tính protein zein

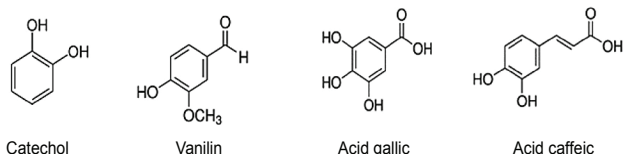
Gần đây, nhiều nhà khoa học cho rằng nếu được biến tính phù hợp, protein zein có thể được ứng dụng cho những sản phẩm cao cấp. Cụ thể, với tính chất lưỡng tính (vừa thân nước, vừa kỵ nước) vốn có, khi được bổ sung thêm khả năng kháng khuẩn, protein zein tỏ ra rất hữu ích trong việc chế tạo chất mang vận chuyển thuốc [10], bao bì đóng gói thực phẩm [11] và cả cho những ứng dụng trong hóa học xanh [12]. Tuy nhiên, độ bền trong nước kém của zein vẫn là trở ngại lớn để có thể sử dụng protein zein trong việc chế tạo keo dán sinh học.

Thực tế, tự nhiên đã cung cấp cho chúng ta rất nhiều vật liệu kết dính vừa mạnh, vừa không độc hại và tồn tại bền vững trong môi trường nước. Những con trai biển từ lâu đã được biết có khả năng bám dính vào đá thông qua cấu trúc protein ghép mạng với DOPA (3,4-dihydroxyphenylalanine), một dạng hợp chất phenolic [13].



Hình 2. Những con trai biển bám dính vào đá thông qua cấu trúc khâu mạng protein-DOPA.

Nhiều loại thực vật cũng được nhận thấy chứa các hợp chất phenolic (hình 3) mà mỗi khi muốn chiết xuất ra khỏi cây, các hợp chất phenolic này đều phải được cắt đứt khỏi khung mạng protein hoặc carbohydrate [14]. Nghiên cứu sâu hơn, các nhà khoa học phát hiện rất nhiều hợp chất phenolic có chứa từ một đến nhiều thành phần catechol mà trong đó hơn một nửa phân tử catechol được tìm thấy ở khu vực diễn ra sự kết dính [15]. Như vậy, nếu được trộn và ghép nối cộng hóa trị với các phân tử phenolic trong cây, những cấu trúc polymer thiên nhiên như protein zein hoàn toàn có thể trở thành những chất kết dính hiệu năng cao và bền vững trong môi trường nước.



Hình 3. Một số hợp chất phenolic thường được tìm thấy trong nhiều loại thực vật (cây argan, cây vani, cây cà phê...).

Xuất phát từ những nhận định trên, nhóm nghiên cứu của GS Jonathan J. Wilker thuộc Khoa Hóa học và Công nghệ vật liệu (Đại học Purdue, Hoa Kỳ) đã xây dựng một quy trình đơn giản nhằm biến tính protein zein với các phân tử catechol chiết xuất từ thực vật [16], từ đó đem đến tiềm năng ứng dụng protein zein vào các sản phẩm kết dính hiện đại.

Biến tính protein zein với catechol

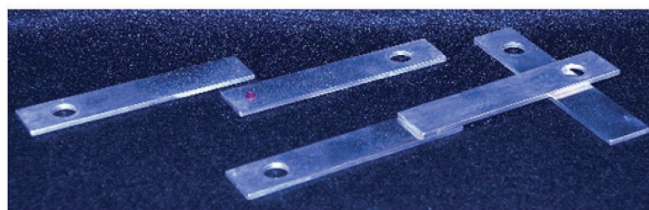
Để biến tính protein zein bằng catechol, đầu tiên, nhóm nghiên cứu của GS Wilker tiến hành chiết xuất tinh dầu từ hạt của cây argan (hình 4), một loại cây trồng phổ biến ở Marocco. Sau đó, dầu argan được chưng cất và sắc ký nhằm tách catechol ra khỏi các thành phần khác của dầu. Đồng thời, dung dịch polymer zein cũng được nhóm chuẩn bị từ bột zein, ethanol và nước khử ion với %



Hình 4. Quả và hạt của cây argan.

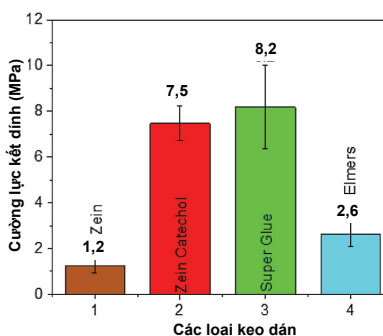
khối lượng lần lượt là 45%, 37% và 18%. Dung dịch được điều chỉnh đến pH 7 bằng NaOH và được để qua đêm nhằm thu được một hệ phân tán trong suốt có màu vàng nhạt. Hệ phân tán này sẽ được trộn với dung dịch catechol (84% khối lượng zein, 16% khối lượng catechol) rồi để dung môi bay hơi dần trong suốt đêm. Quá trình bay hơi chậm của dung môi sẽ giúp các phân tử catechol được phân bố đều trong các chuỗi polymer của protein zein, từ đó hình thành hệ tiền chất keo dán zein-catechol.

Để đánh giá khả năng kết dính của hệ keo zein-catechol, nhóm nghiên cứu của Giáo sư Wilker đã tiến hành phủ đều lớp keo tiền chất lên bề mặt hai tấm nhôm khô (hình 5).



Hình 5. Các tấm nhôm sử dụng trong thí nghiệm khảo sát cường độ bám dính của keo dán zein-catechol.

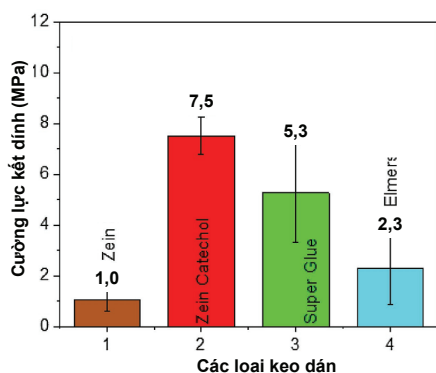
Sau đó, hai tấm nhôm được úp vào nhau, đặt trong tủ sấy ở 100°C trong vòng 24 giờ để quá trình kết dính diễn ra. Tiếp theo các tấm nhôm sẽ được đo cường độ kết dính trên máy đo Instron 5544, với buồng nạp tải 4000 N rồi so sánh với các loại keo dán thương mại như Super Glue và Elmers. Kết quả (hình 6) cho thấy, hệ tiền chất keo dán



Hình 6. So sánh cường độ kết dính của các loại keo dán trên bề mặt hai tấm nhôm khô.

zein-catechol có thể tạo ra lớp kết dính với cường lực đạt xấp xỉ 7,5 MPa, vượt trội so với keo Elmers (2,6 MPa) và gần bằng cường lực của keo Super Glue (8,2 MPa).

Đặc biệt, khi ngâm các miếng nhôm vào nước rồi tiến hành quét keo dán zein-catechol hoặc các loại keo thương mại lên bề mặt dính nước của nhôm, nhóm nghiên cứu nhận thấy có sự thay đổi đáng kể về khả năng bám dính của các tấm nhôm (hình 7). Cụ thể, cường lực kết dính của keo Super Glue giảm đáng kể, từ 8,2 MPa khi khô chỉ còn 5,3 MPa khi ướt. Tương tự, keo Elmers có sự suy giảm cường lực, từ 2,6 MPa xuống 2,3 MPa. Ngược lại, hệ keo zein-catechol cho thấy khả năng bền vững rất ấn tượng khi quét lên bề mặt nhôm ướt, với giá trị cường lực kết dính không hề thay đổi so với khi quét lên bề mặt nhôm khô (7,5 MPa). Điều này chứng tỏ thành phần polymer zein trong keo dán đã có sự khâu mạng chặt chẽ thông qua các phân tử catechol phân tán, tạo ra độ bền cao cho keo dán trong môi trường nước, giống với kiểu kiến trúc kết dính thông qua DOPA của các con trai biển.



Hình 7. So sánh cường lực kết dính của các loại keo dán trên bề mặt hai tấm nhôm ướt.

Như vậy, bằng phương pháp khuấy trộn đơn giản, các nhà khoa học trong nhóm nghiên cứu của GS Jonathan J. Wilker đã biến tính thành công protein zein với catechol, giúp tạo ra một loại keo dán mới vừa thân thiện với môi trường, vừa an toàn đối với sức khỏe người tiêu dùng và đặc biệt có khả năng kết dính mạnh mẽ và bền vững ngay trong môi trường nước. Nghiên cứu này vì vậy tỏ ra rất hứa hẹn cho những định hướng ứng dụng keo dán sinh học trong tương lai gần.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A.V. Pocius (2012), *Adhesion and adhesives technology: an introduction*, 3rd ed., Hanser Publications, Cincinnati.

[2] R.D. Adams (2005), *Adhesive bonding science, technology and applications*, 1st ed., CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.

[3] S.H. Imam, C. Bilbao-Sainz, B.S. Chiou, G.M. Glenn, W.J. Orts (2013), "Biobased adhesives, gums, emulsions, and binders: current trends and future prospects", *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, pp.1972-1997.

[4] A. Pizzi (2017), "Renewable polymeric adhesives", *Polymers*, **9**, pp.126-127.

[5] Y.Q. Zhu, C. Romain, C.K. Williams (2016), "Sustainable polymers from renewable resources", *Nature*, **540**, pp.354-362.

[6] M. Oliviero, R. Rizvi, L. Verdolotti, S. Iannace, H.E. Naguib, E.D. Maio, H.C. Neitzert, G. Landi (2017), "Dielectric properties of sustainable nanocomposites based on zein protein and lignin for biodegradable insulators", *Adv. Funct. Mater.*, **27**, pp.1605142(1-9).

[7] J.W. Lawton (2002), "Zein: a history of processing and use", *Cereal Chem.*, **79**, pp.1-18.

[8] G.Y. Qi, N.B. Li, D.H. Wang, X.S. Sun (2016), "Development of high-strength soy protein adhesives modified with sodium montmorillonite clay", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **93**, pp.1509-1517.

[9] M.S. Chen, J. Luo, R.Q. Shi, J.Z. Zhang, Q. Gao, J.Z. Li (2017), "Improved Adhesion Performance of Soy Protein-Based Adhesives with a Larch Tannin-Based Resin Polymers", *Polymers*, **9**, pp.408(2-11).

[10] Y. Wang, G.W. Padua (2010), "Formation of zein microphases in ethanol-water", *Langmuir*, **26**, pp.12897-12901.

[11] M. Petersson, N. Loren, M. Stading (2005), "Characterization of phase separation in film forming biopolymer mixtures", *Biomacromolecules*, **6**, pp.932-941.

[12] T.J. Anderson, B.P. Lamsal (2011), "Zein extraction from corn, corn products, and coproducts and modifications for various applications: a review", *Cereal Chem.*, **88**, pp.159-173.

[13] J.J. Wilker (2010), "Marine bioinorganic materials: mussels pumping iron", *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **14**, pp.276-283.

[14] B.A. Acosta-Estrada, J.A. Gutierrez-Urbe, S.O. Serna-Saldivar (2014), "Bound phenolics in foods, a review", *Food Chem.*, **152**, pp.46-55.

[15] A.E. Hagerman, K.M. Riedl, G.A. Jones, K.N. Sovik, N.T. Ritchard, P.W. Hartzfeld, T.L. Riechel (1998), "High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants", *J. Agric. Food Chem.*, **46**, pp.1887-1892.

[16] G. Schmidt, B.R. Hamaker, J.J. Wilker (2018), "High strength adhesives from catechol cross-linking of zein protein and plant phenolics", *Adv. Sustainable Syst.*, **1700159**, pp.1-9.