

Nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đối với quá trình cấy ghép ethyl acrylate và methyl methacrylate lên sợi keratin có nguồn gốc từ lông gà

Phạm Hùng Việt¹, Kajiyama Mikio², Mai Thị Phương Thảo^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Tsukuba, Nhật Bản

Ngày nhận bài 8.1.2015, ngày gửi phản biện 12.1.2015, ngày nhận phản biện 25.2.2015, ngày chấp nhận đăng 2.3.2015

Trong nghiên cứu này, hai chất lỏng ion: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) và 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride ([BDIM]Cl) được sử dụng làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer ethyl acrylate (EA) và methyl methacrylate (MMA) lên sợi keratin tách chiết từ lông gà. Hiệu quả cấy ghép của EA trong [BMIM]Cl và [BDIM]Cl là 38% và 60%, hiệu quả cấy ghép của MMA là 62% và 30%. Các kết quả phân tích nhiệt trọng lực và quét nhiệt vi sai cũng cho thấy, các mẫu vật liệu thu được đều có tính chất của vật liệu nhựa nhiệt dẻo. Điều này chứng minh rằng, có thể sử dụng chất lỏng ion [BMIM]Cl và [BDIM]Cl làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer lên sợi keratin để chế tạo vật liệu nhựa nhiệt dẻo.

Từ khóa: chất lỏng ion, sợi keratin từ lông gà, vật liệu nhựa nhiệt dẻo.

Chỉ số phân loại 2.8

Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, nghiên cứu vật liệu nhựa nhiệt dẻo có nguồn gốc từ các sợi tự nhiên là một trong những hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực polymer. Loại vật liệu này được cho là có thể giảm thiểu được những tác động tiêu cực đối với môi trường sau quá trình sử dụng do thời gian phân huỷ trong môi trường ngắn hơn so với vật liệu polymer tổng hợp. Để chế tạo loại vật liệu này, phương pháp cấy ghép monomer đã được nhiều nhóm nghiên cứu thử nghiệm và cho thấy, các vật liệu thu được đều có tính chất của nhựa nhiệt dẻo. Đối tượng nghiên cứu chủ yếu là sợi cellulose từ các nguồn thực vật khác nhau và gần đây nhất là sợi keratin có nguồn gốc từ lông gà.

Chất lỏng ion, theo các nghiên cứu trước đây, là nhóm dung môi có nhiều đặc điểm nổi trội hơn so với dung môi hữu cơ thông thường, như: không bay hơi, không bắt lửa, tính chất hoá học ổn định và có thể thu hồi tái sử dụng. Một số nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, chất lỏng ion có thể hoà tan tốt các sợi tự nhiên và có thể được dùng làm dung môi tách chiết thay cho các dung môi hữu cơ. Tuy nhiên,

cho đến nay, chưa có nhiều nghiên cứu về việc sử dụng chất lỏng ion làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer lên các sợi tự nhiên. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn 2 chất lỏng ion là 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([bmim]Cl) và 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium ([bdim]Cl) làm dung môi cho quá trình cấy ghép ethylacrylate và methylmethacrylate lên sợi keratin tách chiết từ lông gà. Ảnh hưởng của dung môi đối với quá trình cấy ghép được khảo sát thông qua hiệu quả cấy ghép và các tính chất nhiệt của vật liệu thu được.

Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Hóa chất là loại tinh khiết phân tích của Merck: chất khơi mào 2,2 azobis isobutylnitrile (AIBN), monomer ethyl acrylate (EA) và methyl methacrylate (MMA), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride [BDIM]Cl và các dung môi hữu cơ butanol, toluen.

Thiết bị phân tích nhiệt trọng lực kết hợp với phân tích nhiệt vi sai (TG-60A và DTA60, Shimadzu, Nhật Bản), thiết bị quét nhiệt vi sai (DSC-60, Shimadzu, Nhật Bản).

*Tác giả chính: Tel: 01687423553; Email: phuongthao198961@yahoo.com.vn

STUDY ON THE EFFECT OF SOLVENTS ON GRAFTING THE COPOLYMERIZATION OF ETHYL ACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE ONTO CHICKEN FEATHER KERATIN

Summary

In this research, two ionic liquids, namely 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride ([BDIM]Cl) have been used as solvents for grafting the copolymerization of monomers onto chicken feather keratin in order to develop thermoplastic. The grafting efficiency of monomer ethyl acrylate in the ionic liquids [BMIM]Cl and [BDIM]Cl have been 38% and 60% respectively. In contrast, in case of monomer methyl methacrylate, these figures have been 62% for [BMIM]Cl and 30% for [BDIM]Cl. Moreover, the thermal behavior of grafted keratin has been analysed by using thermogravimetry and differential scanning calorimetry. All material samples are thermoplastic. This indicates that both the ionic liquids [BMIM]Cl and [BDIM]Cl can be used as solvents for developing thermoplastic from chicken feathers.

Keywords: chicken feather keratin, ionic liquid, thermoplastic.

Classification number 2.8

Quy trình cấy ghép monomer lên sợi keratin

Lông gà (1 g), ionic liquid (15 g) được cho vào bình cầu 200 ml, phản ứng hoà tan được thực hiện ở 120°C kết hợp với khuấy từ và thổi khí nitơ để loại bỏ oxy. Sau 22 h, điều chỉnh nhiệt độ phản ứng ở mức 80°C, thêm 1 g monomer và 0,003 g chất khơi mào AIBN và duy trì các điều kiện thí nghiệm trong 24 h. Đối với thí nghiệm tách chiết keratin, các bước làm tương tự như trên nhưng không có thêm monomer. Sau khi nhiệt độ của phản ứng trở về nhiệt độ phòng, thêm 200 ml butanol vào bình cầu, khuấy đều bằng con khuấy từ. Lọc kết tủa bằng màng lọc

thuỷ tinh và sấy khô ở 80°C. Phần nước lọc được chuyển sang màng thẩm tách và ngâm màng này trong nước trong 48 h. Thu lại phần kết tủa trong màng bằng màng lọc thuỷ tinh và đông khô phần dung dịch còn lại sau lọc. Độ bền nhiệt, các nhiệt độ đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các phép phân tích nhiệt trọng lượng và quét nhiệt vi sai.

Kết quả và thảo luận

Hiệu quả cấy ghép monomer lên sợi keratin

Theo thí nghiệm tách chiết và thí nghiệm cấy ghép monomer được mô tả ở trên, mỗi mẫu vật liệu thu được gồm có 3 phần khối lượng tương ứng với bước tách lọc và thu hồi khác nhau. Khối lượng cụ thể được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1: khối lượng vật liệu thu được ở các bước tách lọc, thu hồi khác nhau

Khối lượng	FI ₁	FI ₁ EA	FI ₁ MMA	FI ₂	FI ₂ EA	FI ₂ MMA
m1 (g)	0,4717	0,7566	1,2391	0,7902	1,2100	0,6080
m2 (g)	0,0120	0,0618	0,0958	0,0632	0,0234	0,1549
m3 (g)	0,0376	0,0407	0,0415	0,0420	0,0915	0,0880

Ký hiệu các mẫu như sau: FI_nM, trong đó: I_n: ionic liquids (n=1: [bmim]Cl, n=2: [bdim]Cl); M: monomer (EA hoặc MMA)

Do khối lượng vật liệu thu được ở màng thẩm tách và đông khô là không đáng kể so với khối lượng vật liệu thu được ở bước tách lọc thứ 1 bằng màng thuỷ tinh nên trong nghiên cứu này, khối lượng m1 của các mẫu được sử dụng để tính toán hiệu quả tách chiết và hiệu quả cấy ghép monomer lên sợi keratin.

Hiệu quả tách chiết được tính toán đối với 2 mẫu vật liệu FI₁ và FI₂. Hiệu quả cấy ghép monomer được tính toán đối với các mẫu vật liệu FI₁EA, FI₁MMA, FI₂EA và FI₂MMA.

Công thức tính toán như sau:

$$\text{Hiệu quả tách chiết} = \frac{m_1}{m(\text{lông gà})} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Hiệu quả cấy ghép} = \frac{m_1}{m(\text{lông gà}) + m(\text{monomer})} \cdot 100 \quad (2)$$

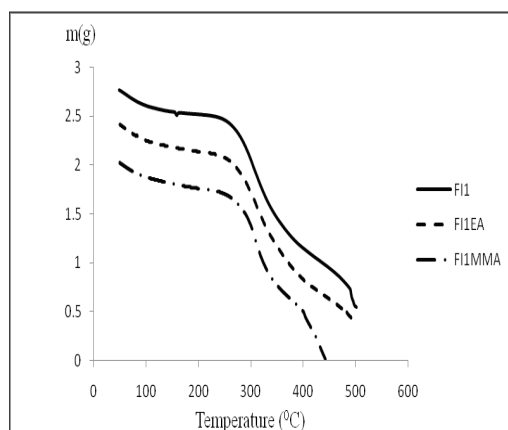
Theo công thức trên, hiệu quả tách chiết keratin trong dung dịch ion [bmim]Cl và [bdim]Cl lần lượt

đạt 79,02% và 47,17%. Hiệu quả cấy ghép đạt 38% đối với mẫu FI₁EA và 62% đối với mẫu FI₁MMA, trong khi đó các mẫu FI₂EA và FI₂MMA đạt hiệu quả cấy ghép là 60% và 30%. Như vậy, trong dung môi [bmim]Cl, hiệu quả cấy ghép của monomer MMA cao hơn EA. Kết quả này hoàn toàn đối lập khi phản ứng cấy ghép xảy ra trong dung môi [bdim]Cl. Nguyên nhân của sự khác biệt này có thể do khả năng trùng hợp của MMA và EA trong từng dung môi [bmim]Cl và [bdim]Cl là khác nhau. Vì vậy, hiệu quả cấy ghép monomer hoàn toàn khác biệt và không phụ thuộc vào hiệu quả tách chiết keratin của 2 dung môi [bmim]Cl và [bdim]Cl.

Tính chất nhiệt của vật liệu

Độ bền nhiệt của các mẫu vật liệu được xác định dựa trên 2 phép phân tích nhiệt liên hợp TGA và DTA.

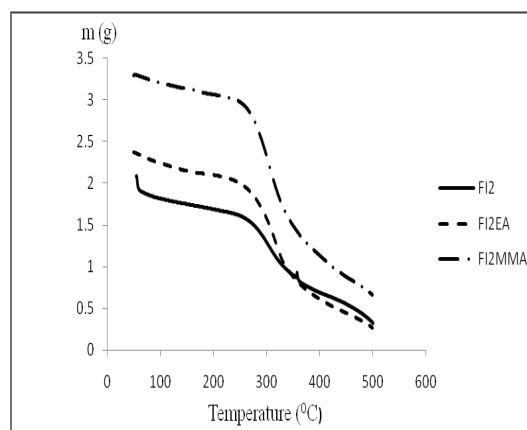
Kết quả phân tích TGA: trong khoảng nhiệt độ 50-500°C, tốc độ gia nhiệt 10°/phút, đường cong TGA của các mẫu vật liệu tương đối giống nhau (hình 1). Khối lượng các mẫu vật liệu giảm nhẹ trong khoảng từ 50°C đến 230°C do sự bay hơi nước của vật liệu. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên đến 500°C, các liên kết trong phân tử keratin như liên kết hydro, liên kết disulfide, liên kết peptide bị phá hủy, dẫn đến khối lượng vật liệu bị giảm mạnh, thể hiện bởi độ dốc của các đường TGA ứng với khoảng nhiệt độ từ 230°C đến 500°C. Kết quả này tương tự với kết quả của nhiên cứu đã được công bố của Laura Martinez-Hernandez [1]. Theo nghiên cứu này, khi gia nhiệt đối với vật liệu polymer có nguồn gốc từ lông gà được chế tạo bằng phương pháp cấy ghép MMA sử dụng chất khơi mào KMnO₄/malic acid, khối lượng của vật liệu cũng giảm nhẹ từ 25-220°C và giảm mạnh từ 220-400°C [2].

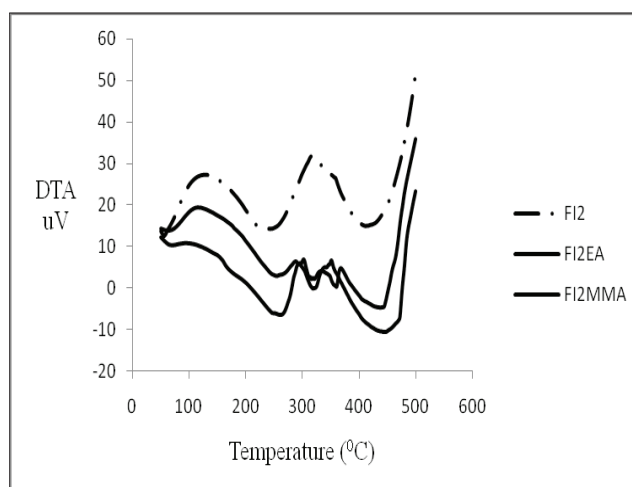
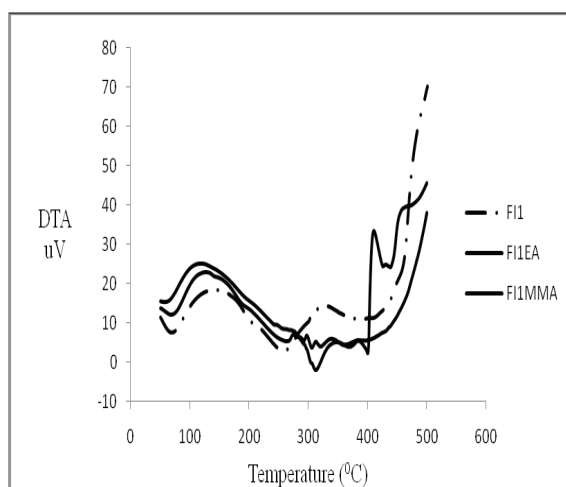


Hình 1: đường TGA của các mẫu vật liệu sử dụng [bmim]Cl (I₁) và [bdim]Cl (I₂) làm dung môi cho quá trình cấy ghép

Kết quả phân tích DTA: theo kết quả phân tích DTA, quá trình giảm khối lượng vật liệu do mất nước được thể hiện bởi sự xuất hiện của các peak thu nhiệt ở gần 100°C (hình 2). Trong khoảng nhiệt độ 150-500°C, bên cạnh sự xuất hiện đỉnh peak thu nhiệt rộng vào khoảng 230°C, các đường DTA của các mẫu vật liệu cấy ghép còn có sự xuất hiện của các đỉnh peak thu nhiệt nhỏ, nằm trong khoảng trên 250°C. Như vậy, ngoài sự phá hủy các liên kết trong phân tử keratin ở khoảng nhiệt độ cao, kết quả phân tích DTA còn cho thấy sự phá hủy các liên kết của polyethyl acrylate và polymethyl acrylate trong mẫu vật liệu cấy ghép. Điều này chứng tỏ, monomer có thể tham gia cấy ghép lên sợi keratin trong dung môi là chất lỏng ion và có khả năng làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu cấy ghép so với keratin tách chiết.

Kết quả phân tích DSC: kết quả phân tích DSC cho thấy, hầu hết các mẫu vật liệu đều trải qua các quá trình chuyển pha tương tự vật liệu polymer như chuyển pha thủy tinh, tái kết tinh và nóng chảy. Đối với các mẫu keratin tách chiết trong 2 dung môi [bmim]Cl và [bdim]Cl, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và nhiệt độ tái kết tinh của mẫu FI₁ (60,35°C và 124,01°C) thấp hơn hẳn so với mẫu FI₂ (16,91°C và 63,46°C), tuy nhiên không có sự khác biệt nhiều trong nhiệt độ nóng chảy (201,07°C và 206,56°C). Điều này chứng minh, chất lỏng ion có ảnh hưởng lớn đến tính đàn hồi và sự sắp xếp tinh thể của keratin trong suốt quá trình tách chiết và có ảnh hưởng không đáng kể tới nhiệt độ nóng chảy của vật liệu. Bên cạnh đó, do sự ảnh hưởng của dung môi đối với





Hình 2: đường DTA của các mẫu vật liệu sử dụng [bmim]Cl (I_1) và [bdim]Cl (I_2) làm dung môi cho quá trình cấy ghép

hiệu quả cấy ghép của các monomer là khác nhau, nên các giá trị nhiệt độ đặc trưng của các mẫu vật liệu cấy ghép cùng một monomer nhưng trong các dung môi khác nhau có sự khác biệt lớn (bảng 2).

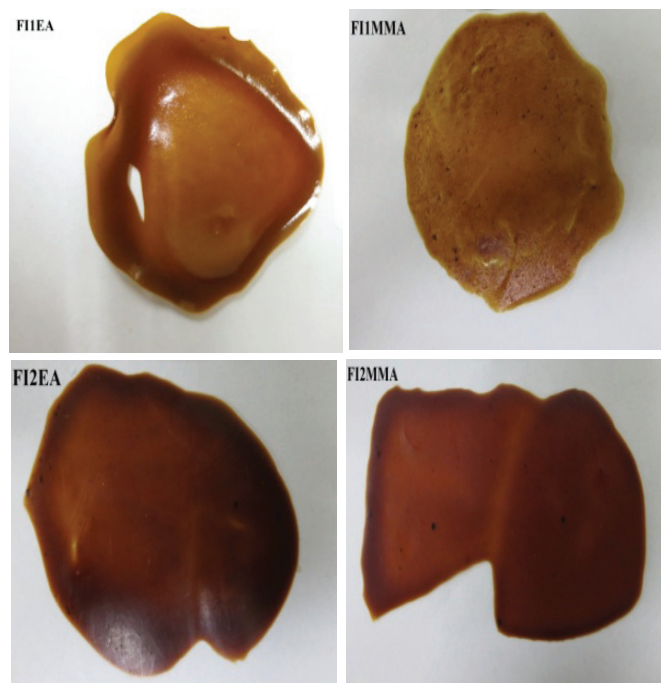
Bảng 2: các nhiệt độ đặc trưng của các mẫu vật liệu

Mẫu vật liệu	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
FI ₁	60,35	124,01	201,07
FI ₁ EA	-20,29	56,99	181,14
FI ₁ MMA	-	89,03	189,00
FI ₂	16,91	63,46	206,56
FI ₂ EA	19,01	82,45	178,00
FI ₂ MMA	22,38	82,08	169,03

Về tính chất nhiệt của vật liệu, các mẫu vật liệu cấy ghép FI₁EA, FI₂EA, FI₂MMA đều có tính chất đàn hồi của vật liệu cao su. So sánh với nhiệt độ tái kết tinh cho thấy, tính chất này được duy trì trong một khoảng nhiệt độ tương đối rộng (-20,29-59,99°C đối với mẫu FI₁EA; 19,01-82,45°C đối với mẫu FI₂EA; 22,38-82,08°C đối với FI₂MMA). Thêm vào đó, sự xuất hiện của các peak nóng chảy - một trong các tính chất đặc trưng của nhựa nhiệt dẻo cho thấy vật liệu nhựa nhiệt dẻo có thể được chế tạo bằng phương pháp cấy ghép monomer lên sợi keratin trong chất lỏng ion [3].

Khả năng đổ khuôn film của vật liệu: để khảo sát khả năng tạo hình dạng của các vật liệu thu được, khoảng 0,5 g vật liệu mỗi loại được hoà tan trong 2 ml dung dịch DMSO trong 48 h để khảo sát sự tạo

thành các tấm film mỏng. Ngoại trừ mẫu vật liệu FI₁ và FI₂, các mẫu vật liệu cấy ghép monomer đều có thể tạo thành các tấm film mỏng (hình 3). Điều này cho thấy, phương pháp cấy ghép monomer trong chất lỏng ion có thể làm tăng tính chất nhiệt dẻo của vật liệu.



Hình 3: các tấm film được tạo thành từ các vật liệu keratin cấy ghép monomer

Kết luận

Chất lỏng ion [bmim]Cl và [bdim]Cl có thể được sử dụng làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer ethyl acrylate (EA) và methyl methacrylate (MMA)

lên sợi keratin có nguồn gốc từ lông gà để chế tạo vật liệu nhựa nhiệt dẻo. Trong dung môi [bmim]Cl, hiệu quả cấy ghép của MMA cao hơn EA (62% và 38%). Trong dung môi [bdim]Cl, EA đạt hiệu quả cấy ghép cao hơn MMA (60% và 30%). Ngoài ra, các mẫu vật liệu cấy ghép đều có tính chất đàn hồi trong khoảng nhiệt độ rộng và đều mang tính chất của nhựa nhiệt dẻo.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài TN.14.24 của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và Quỹ học bổng JASSO cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ana Laura Martinez-Hernandez (2003), "Grafting of methyl methacrylate onto natural keratin", *e-Polymers*, **No.016**.
- [2] Enqui Jin, Narendra Reddy et al (2011), "Graft polymerization of native chicken feathers for thermoplastic applications", *Journal of agricultural and food chemistry*, **59**, pp.1729-1738.
- [3] Narendra Reddy et al (2014), "Bio-thermoplastic from grafted chicken feathers for potential biomedical application", *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, **110**, pp.51-58.