NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU ĐIALĐEHYT XENLULO BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA PERIODAT VÀ CÁC TÍNH CHẤT CƠ LÍ CỦA NÓ

Đào Trọng Hiền[1], Ngô Quốc Bưu[1], Huỳnh Thị Hà[2], Nguyễn Hoài Châu[1]

[1]*Viện Công nghệ môi trường*

[2]*Viện Khoa học vật liệu*

Liên hệ với tác giả*: chauhoainguyen@yahoo.com*

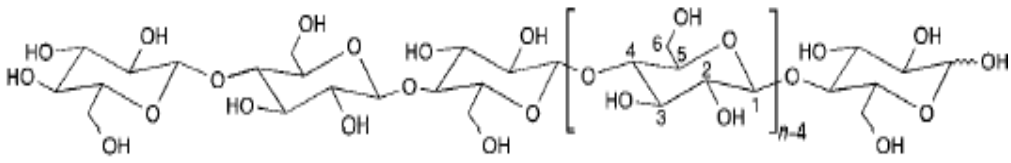
Đến Tòa soạn ngày: 15/3/2010

1. GIỚI THIỆU

Xenlulo tự nhiên là vật liệu hữu cơ phổ biến nhất trên Trái đất. Chất polyme tự tái sinh này có mặt trong tất cả các loài thực vật trên đất liền, dưới biển và còn được tổng hợp bởi các vi sinh vật. Tổng sinh khối xenlulo trong tự nhiên được tổng hợp mỗi năm là khoảng 1,5 nghìn tỉ tấn. Xenlulo được sử dụng hết sức rộng rãi trong các ngành công nghiệp giấy, dệt, hóa chất, thực phẩm. Xenlulo thể hiện cùng một lúc nhiều tính chất đặc biệt như khả năng phản ứng, tính phân hủy sinh học và tương thích sinh học, tính vạn năng, giá thành rẻ, nhờ vậy có thể thỏa mãn đầy đủ các yêu cầu của phát triển bền vững [1 - 3].

Ngày nay trong lĩnh vực y học hiện đại xenlulo được xem như là nguồn nguyên liệu đầy tiềm năng trong việc chế tạo ra các loại vật liệu phủ vết thương trên đó được cố định các loại enzim và các hoạt chất sinh học khác nhau. Nhờ đó, các vật liệu phủ tiên tiến này khi được tiếp xúc với vết thương có thể giải phóng vào dịch vết thương các hạt nano xenlulo được cấy men hoặc các chất hoạt tính sinh học [3, 4] giúp cho quá trình điều trị vết thương được hiệu quả hơn.

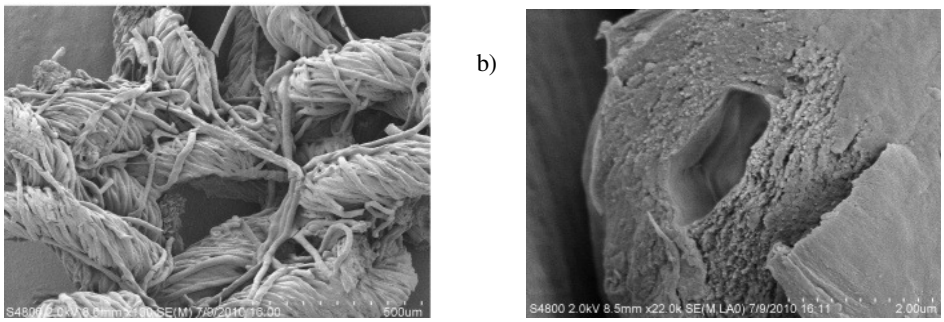
Về thành phần hóa học, xenlulo thuộc lớp các polysaccarid có khả năng kết tinh. Đại phân tử xenlulo được cấu tạo từ các đơn nguyên 1,4-β-D-glucopyranose (dưới dạng ghế cấu hình quay 180^0 đối xứng trục chính) với thành phần hóa học $[C_6H_{10}O_5]_n$ và có trọng lượng phân tử = 162:



Hình 1. Cấu trúc của đại phân tử xenlulo

Độ dài của đại phân tử xenlulo tự nhiên nằm trong khoảng 10 - 15 µm (mức độ polyme hóa 20000 - 30000). Nhưng khi nó được tách ra từ thực vật thì mức độ polyme hóa giảm xuống tới 1000 - 5000 đơn nguyên. Trong thực vật, xenlulo tồn tại bên trong thành của sợi. Các sợi xenlulo thường có các khuyết tật khác nhau trên chiều dài của sợi như lỗ hổng, nứt, nếp gấp v.v... Các khuyết tật này là điểm yếu của sợi, dễ bị phá hủy dưới tác động cơ học hoặc lí - hóa học. Phần tinh thể của xenlulo tự nhiên có chiều dài 60 – 100 nm, trong khi phần vô định hình ~15 - 20 nm. Hình 2 là ảnh SEM chụp hình thái của sợi vải xenlulo tự nhiên với các đơn sợi xoắn vào nhau (hình 2a) và mặt cắt ngang của một vi sợi (hình 2b).

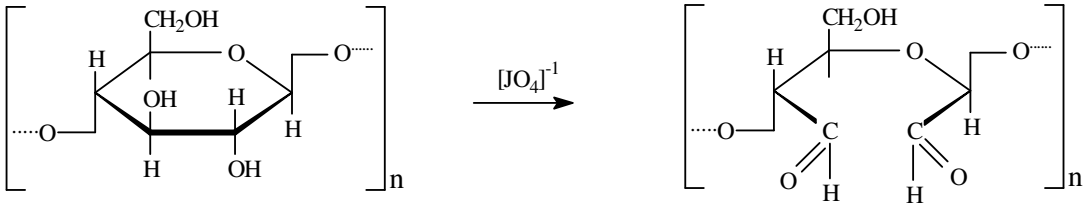
a) b)



Hình 2. Sợi vải xenlulo tự nhiên (a) và mặt cắt của một vi sợi xenlulo tự nhiên

Để chế tạo vật liệu phủ vết thương đòi hỏi trước hết phải biến tính sợi xenlulo nhằm tạo ra các nhóm dianđehyt trên các đơn nguyên glucopyranose. Các enzym hoạt tính sinh học sẽ được cố định trên diandehyt xenlulô (DAC-dialdehyde cellulose) qua nhóm amin NH_2 ngoài cùng bằng liên kết cộng hóa trị. Có thể hình dung toàn bộ quá trình chế tạo vật liệu phủ vết thương trên cơ sở gắn enzim hoạt tính sinh học lên xenlulo biến tính, trong trường hợp sử dụng chất periodat làm tác nhân oxy hóa [5, 6, 7] như sau:

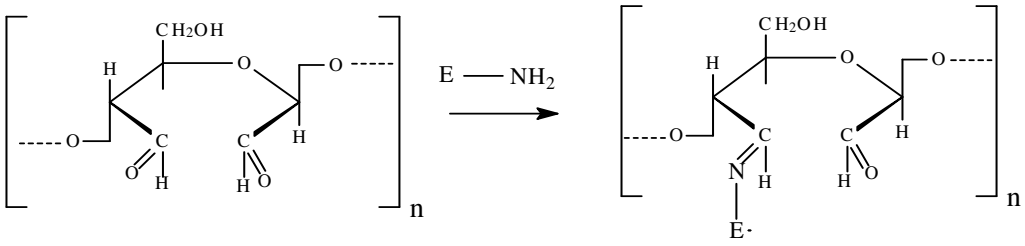
Trước hết, biến tính vải xenlulo thành dialdehyt xenlulo:



Xenlulo tự nhiên Periodat Đialdehyt xenlulo

Hình 3. Oxy hóa xenlulo bằng periodat natri

Sau đó cố định enzimelên dialdehyt xenlulo:



Dialdehyt xenlulo Enzim Dialdehyt xenlulo + enzim

Hình 4. Cố định enzim hoạt tính sinh học lên Diandehyt xenlulo

Thực vậy, xenlulo biến tính có độ bền cơ học tốt, có thể được sử dụng dưới dạng sợi, bột mịn hoặc vải dệt. Cấu trúc đặc biệt của xenlulo tạo cho nó độ bền cơ học cao và khả năng xuyên thấm đối với các loại chế phẩm thuốc khác nhau. Để làm phù hợp với chỉ định chức năng của vải băng vết thương chữa các vết thương mưng mủ - hoại tử, cần thiết là vật liệu sau biến tính này khi đặt lên bề mặt vết thương phải hoàn toàn an toàn, hút dịch vết thương tốt, không làm tổn thương, thông thoáng khí tốt. Ngoài ra, quá trình công nghệ xử lí các hoạt chất hóa học lên vật liệu mang không được làm xấu đi các tính chất cơ – lí của vật liệu ban đầu. Do các tính chất cơ – lí của chúng cũng sẽ thể hiện ảnh hưởng rõ rệt lên quá trình làm lành vết thương nên việc khảo sát các tính chất hóa – lí và an toàn vệ sinh của vật liệu ban đầu cũng như sau khi xử lí oxy hóa là rất cần thiết. Liên quan đến các yêu cầu này, độ ngậm nước, độ bền dai và độ thông thoáng khí của vật liệu ban đầu và sau khi biến tính đã được tiến hành trong các nghiên cứu của chúng tôi.

2. THỰC NGHIỆM

Trên thực tế có rất nhiều phương pháp biến tính vải xenlulô tự nhiên. Để tạo các nhóm andehyt xenlulô chúng tôi tiến hành oxy hóa vật liệu bằng periodat natri theo US Patent 6500799 [8]. Trong nghiên cứu của chúng tôi, vật liệu được sử dụng là vải xô 100% côttông do Công ty Cổ phần Y tế DANAMECO (Việt Nam) sản xuất. Dung dịch Periodat $NaIO_4$ ($HIO_4.2H_2O$: NaOH) được pha chế theo tỉ lệ mol 1 : 1. Các hóa chất $HIO_4.2H_2O$ và NaOH (p.a) của MERCK. Mẫu vải (10 g) được cho vào bình đựng dung dịch $NaIO_4$ (0,05 – 0,9 M) để trong bóng tối tại 35^oC trong thời gian 5 - 24 giờ. Sau đó, vải được vắt khô và rửa sạch 3 lần bằng nước cất. Cuối cùng, vải được sấy khô tại nhiệt độ 70^oC.

Mức độ oxy hóa của DAC được xác định bằng phương pháp ngưng tụ với $NH_2OH.HCl$. Nguyên lí của phương pháp xác định dựa trên lượng HCl được giải phóng ra tương đương lượng alđehyt có trong mẫu phân tích. Để tăng tính đặc hiệu của phương pháp người ta giảm độ pH của dung dịch $NH_2OH.HCl$ từ 5 - 6 xuống tới 3 - 4.

Dùng phép đo phổ hồng ngoại FTIR có thể xác định được sự có mặt của các nhóm aldehyde sau khi oxy hóa xenlulo. Thiết bị đo phổ hồng ngoại là Impact 410, dùng nguồn laser He-Ne bước sóng kích thích 633 nm. Một số phép đo hình thái sợi xenlulo trước và sau khi oxy hóa được đo trên máy hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao TEM JEM1010 JEOL và hiển vi điện tử quét SEM HITACHI4500. Vật liệu chế tạo được đánh giá so sánh với vật liệu làm băng phủ vết thương do Viện Nghiên cứu Vật liệu dệt Moskva chế tạo nên các khảo sát đo đạc tính chất cơ lí của vật liệu được thực hiện theo tiêu chuẩn quốc gia của Liên bang Nga (GOST).

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Phần oxy hóa

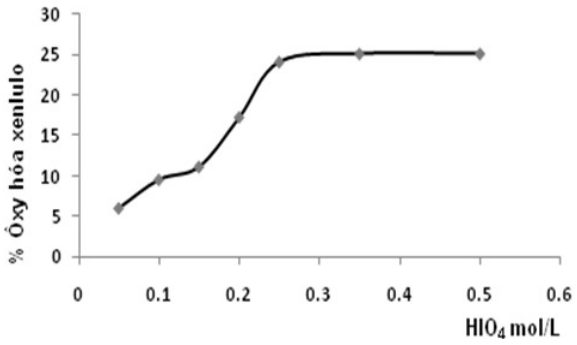
Tất cả các tham số như nồng độ axit periodic, môđun bể và thời gian oxy hóa đều ảnh hưởng lên hiệu qủa oxy hóa của vật liệu. Dưới đây là các kết quả khảo sát các tham số này lên quá trình biến tính vải xenlulo.

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ HIO_4 đến mức độ oxy hóa xenlulo

Việc khảo sát ảnh hưởng của nồng độ HIO_4 lên hiệu quả oxy hóa được thực hiện tại các chỉ số môđun bể phản ứng khác nhau là rất cần thiết. Môđun bể được hiểu là tỉ số trọng lượng dung dịch trên trọng lượng vật liệu xử lí.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ HIO_4 lên quá trình oxy hóa xenlulo (Môđun bể là 20)

Vật liệu	HIO_4 mol/L	% oxy hóa
M1	0,05	6,1
M2	0,10	9,6
M3	0,15	11,2
M4	0,20	17,3
M5	0,25	24,1
M6	0,35	25,1
M7	0,50	25,1



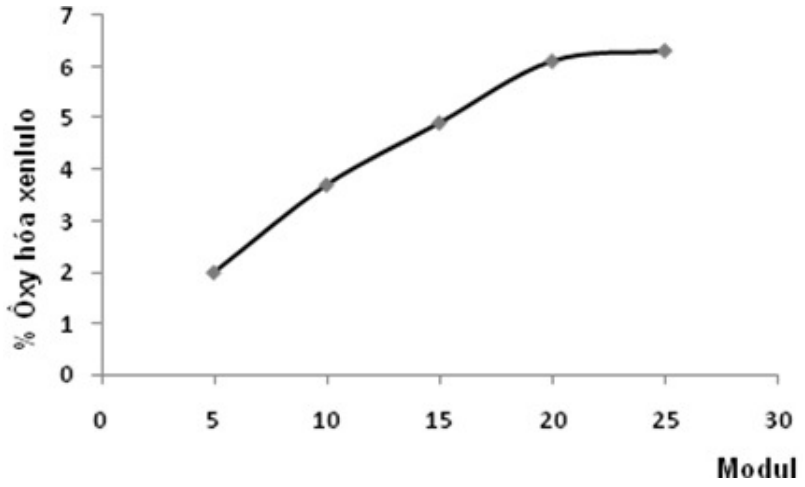
Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ HIO_4 lên quá trình oxy hóa xenlulo

Bảng 1 và hình 5 trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit periodic lên hiệu quả oxy hóa xenlulo tại một giá trị môđun bể thí nghiệm là 20. Kết quả cho thấy tại môđun 20 nồng độ từ 0,25 M HIO_4 trở lên chỉ có thể tạo ra tối đa là 25% tổng số đơn nguyên monosaccarit.

3.1.2. Ảnh hưởng của môđun bể đến mức độ oxy hóa xenlulo

Bảng 2. Ảnh hưởng của chỉ số môđun bể oxy hóa lên quá trình hình thành DAC

Vật liệu	**HIO_4 mol/l**	**Môđun**	**% oxy hóa**
MD5	0,05	5	2,0
MD10	0,05	10	3,7
MD15	0,05	15	4,9
MD20	0,05	20	6,1
MD25	0,05	25	6.3



Hình 6. Đường cong phụ thuộc của mức độ oxy hóa vải xenlulo vào chỉ số modul

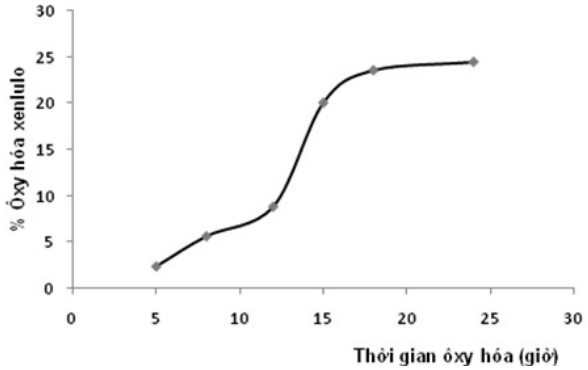
Khảo sát ảnh hưởng của môđun bể phản ứng đến mức độ oxy hóa xenlulo cho biết thể tích dung dịch periodat natri cần thiết để thực hiện oxy hóa xenlulo. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên bảng 2 và hình 6. Tại nồng độ axit periodic tương đối loãng (0,05 M) mức độ oxy hóa xenlulo đạt điểm plato cực đại khi môđun đạt giá trị 20.

3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian lên mức độ oxy hóa xenlulo

Kết quả thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian lên mức độ oxy hóa xenlulo thực hiện ở môđun bể là 20, nồng độ periodat natri là 0,25 M được trình bày trong bảng 3 và hình 7.

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian oxy hóa lên hiệu quả oxy hóa xenlulo (môđun = 20)

Thời gian (giờ)	HIO_4 mol/L	% oxy hóa
5	0,25	2,45
8	0,25	5,7
12	0,25	8,9
15	0,25	20,1
18	0,25	23,6
24	0,25	24,5



Hình 7. Sự phụ thuộc mức độ ôxy hóa vào thời gian phản ứng

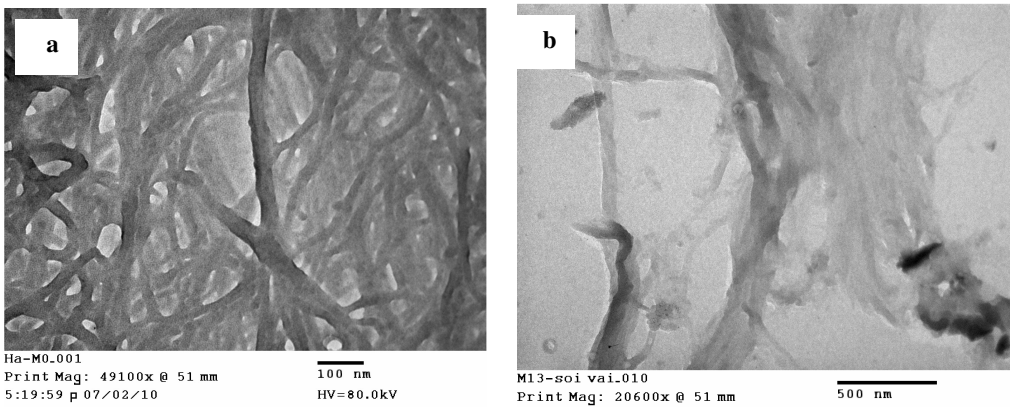
Hình 7 cho thấy động học của quá trình oxy hóa diễn ra rất chậm, ít nhất phải sau 18 giờ phản ứng, mức độ oxy hóa mới đạt tới giá trị plato cực đại mặc dù phản ứng diễn ra trong điều kiện chỉ số môđun và nồng độ axit tương đối cao. Bảng 4 cho thấy sau cùng thời gian phản ứng đạt giá trị bão hòa 24 giờ thì với nồng độ axit periodic như nhau nhưng với môđun bể khác nhau thì mức oxy hóa cũng thay đổi.

Bảng 4. Ảnh hưởng của chỉ số nồng độ axit periodic và môđun bể oxy hóa lên quá trình hình thành DAC trong cùng thời gian phản ứng

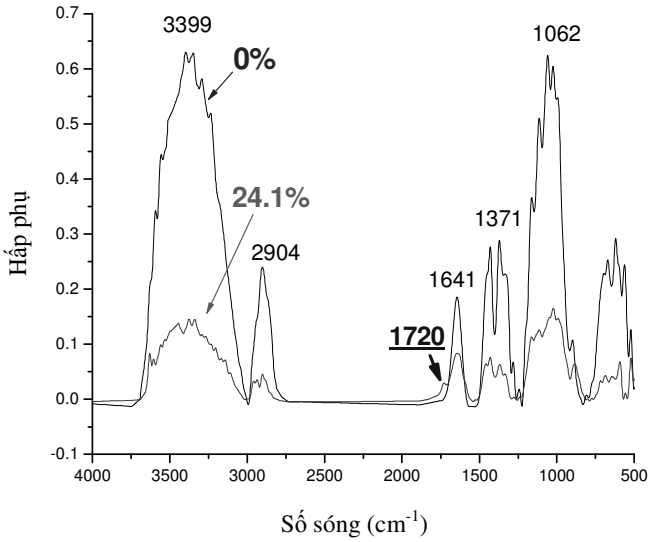
Mẫu	Môđun bể	IO_4^-(mol/L)	Thời gian oxy hóa (h)	% oxy hóa
M3-D5	5	0,05	24	1,71
M3	20	0,05	24	5,32
M4-D5	5	0,1	24	3,12
M4	20	0,1	24	9,46

3.1.4. Các phép đo hình thái và hấp thụ hồng ngoại

Hình 8 là ảnh TEM của mẫu vải xenlulo tự nhiên (100% côttông). Có thể nhìn thấy rõ sợi xenlulo được cấu tạo từ các sợi nhỏ có đường kính vài ba chục nanomét với bố trí mạng không gian có nhiều kẽ hở trên hình 8a của mẫu chưa qua xử lí oxy hóa. Kết cấu của vi sợi xenlulo đã bị phân rã dưới tác dụng của phản ứng oxy hóa được thể hiện trên hình 8b.



Hình 8. Ảnh TEM của mẫu vải xenlulo tự nhiên (a) và mẫu DAC có mức độ oxy hóa là 6,1%(b)



Hình 9. Phổ hấp thụ hồng ngoại của mẫu xenlulo tự nhiên chưa ô xy hóa và đã oxy hóa 24,1%

Phương pháp Phổ hồng ngoại biến đổi Furie FTIR tuy đơn giản nhưng có độ tin cậy cao chủ yếu là do phổ hồng ngoại của các mẫu xenlulo tự nhiên và xenlulo biến tính đều có những đỉnh hấp thụ đặc trưng dễ nhận biết. Thí dụ, đặc trưng dao động hóa trị của các nhóm O–H tham

gia vào liên kết hydro trên sợi xenlulo có giải hấp thụ bị giãn rộng trong khoảng 3000 - 3600 cm^{-1} là do ảnh hưởng của liên kết hydro giữa các chuỗi phân tử xenlulo, trong khi dao động biến dạng nội theo kiểu cắt kéo (scissoring motion) của CH_2 và CH thuộc nhóm CH_2OH trong phân tử xenlulo cho ta giải hấp thụ vùng số sóng 1370 – 1430 cm^{-1} [9, 10]. Hoặc khi mức độ oxy hóa xenlulo lớn hơn 15% sẽ xuất hiện đỉnh 1720cm^{-1} thuộc dao động hóa trị C=O của các gốc đialđehyt trên vòng pyranose. Hình 9 trình bày phổ FTIR của mẫu xenlulo tự nhiên và đialđehyt xenlulo với mức độ oxy hóa 24,1% do chúng tôi thực hiện. Có thể thấy đỉnh dao động hóa trị C=O (1720 cm^{-1}) hoàn toàn vắng mặt ở mẫu xenlulo tự nhiên (0% oxy hóa), nhưng tại mức độ oxy hóa 24,1% đỉnh này xuất hiện rõ rệt với cường độ tăng lên theo mức độ oxy hóa. Đồng thời cường độ giải 3000 - 3600 cm^{-1} giảm xuống theo hướng mức độ oxy hóa tăng do liên kết hydro giữa các sợi xenlulo giảm khi tỉ lệ oxy hóa tăng, và đỉnh 2900 cm^{-1} thuộc dao động hóa trị của nhóm CH trong vòng pyranose cũng giảm.

3.2. Xác định tính chất cơ lí của xenlulo và DAC

Việc phân tích xác định các chỉ số cơ-lí của vải xenlulo y tế mà chúng tôi đã lựa chọn tại Việt Nam được thực hiện tại Viện Nghiên cứu Vật liệu dệt Moskva. Độ hấp thụ nước và độ mao dẫn được xác định theo GOST 3816-81 và GOST10681-75 tương ứng. Kết quả so sánh với vật liệu cùng loại của Nga được trình bày trên bảng 5 và bảng 6.

Số liệu thực nghiệm dẫn ra trên bảng 5 cho thấy độ thông thoáng của 2 loại vải được khảo sát có giá trị tương đương nhau, trong khi độ ngậm nước và độ mao dẫn của vải xô y tế Việt Nam có phần nhỉnh hơn so với vải xô của Nga.

Bảng 5. Độ thông thoáng, độ mao dẫn và độ ngậm nước của vải xô xenlulo y tế Việt Nam trước và sau khi xử lí oxy hóa so sánh với vải xô xenlulo của Nga

STT	Mẫu vải xô	Mật độ bề mặt (g/100 cm^2)	Hệ số làm đầy (%)	Độ thông thoáng (%)	Độ mao dẫn (mm)	Độ ngậm nước (%)
1	Vải xô côttông Nga	0,41	27,8	93,8	95,0	67
2	Vải xô côttông Nga đã oxy hóa 8,0%	0,41	27,7	94,0	99,0	69
3	Vải xô côttông VN	0,39	27,5	94,0	97,0	72,2
4	Vải xô côttông VN đã oxy hóa 8,0%	0,38	27,5	94,0	100	74,0

Bảng 6 mô tả đặc trưng cơ – lí của vải xô xenlulo Việt Nam trước và sau xử lí oxy hóa so sánh với vải xô xenlulo dùng làm vật liệu băng phủ vết thương của Nga. Độ bền uốn (cứng) của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn GOST 10550-75 bằng thiết bị đo độ bền uốn PT-2, đo theo các hướng khác nhau. Có thể thấy độ cứng uốn theo chiều cơ sở trước và sau oxy hóa của hai mẫu khảo sát có thể được xem là tương đương nhau, trong khi độ cứng uốn theo chiều ngang của mẫu xenlulo Việt Nam trước và sau xử lí oxy hóa 10% cho giá trị ít nhiều thấp hơn so với mẫu xenlulo của Nga.

Bảng 6. Độ cứng uốn và tải lực kéo đứt của vải xô xenlulo y tế Việt nam trước và sau xử lí oxy hóa so sánh với vải xô xenlulo của Nga

TT	Mẫu vải xô	Bề dày của vải xô (mm)	Mật độ bề mặt (g/100 cm^2)	Độ cứng uốn E ($\mu N.cm^2$)		Tải lực kéo đứt (daN)			
				Theo chiều dọc	Theo chiều ngang	Theo chiều dọc		Theo chiều ngang	
1	Vải xô cốt tông Nga	0,45	0,41	784,0	484,0	11,8	Mức độ suy giảm độ bền: 39,8%	5,4	Mức độ suy giảm độ bền: 37,1%
2	Vải xô cốt tông Nga đã oxy hóa 10%	0,45	0,40	826,7	479,4	7,1		3,4	
3	Vải xô cốt tông VN	0,44	0,39	801,5	464,0	11,6	Mức độ suy giảm độ bền: 29,3%	5,3	Mức độ suy giảm độ bền: 39,6%
4	Vải xô cốt tông VN đã oxy hóa 10%	0,44	0,38	824,9	471,0	8,2		3,2	

Xem xét chỉ số độ cứng uốn cùng với chỉ số lực kéo đứt của 2 mẫu vải trước và sau oxy hóa có thể nhận định rằng quá trình oxy hóa đã thể hiện tác dụng khác nhau đối với hai mẫu vải khảo sát: đối với mẫu xenlulo của Nga có thể thấy các sợi dọc và sợi ngang đều được oxy hóa gần như nhau, với mức độ suy giảm độ bền tương đương nhau; trong khi đó đối với mẫu xenlulo Việt Nam chúng ta thấy các sợi ngang chịu ảnh hưởng oxy hóa mạnh hơn đáng kể so với các sợi chiều dọc với mức độ suy giảm độ bền tương ứng là 39,6% và 29,3%. Sự khác biệt đó có thể là do các sợi dọc trên mẫu vải Việt nam đã được xử lí bề mặt sơ bộ trước khi dệt thành vải xô.

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu biến tính vải xenlulo bằng phương pháp oxy hóa dùng periodat đã được thực hiện tại Viện Công nghệ môi trường. Các phép đo cho thấy đã chế tạo được dialdehyde xenlulo với các mức oxy hóa khác nhau từ 1,7% - 25%. Các kết quả chỉ ra mức độ oxy hóa xenlulo phụ thuộc vào nhiều thông số như nồng độ axit periodic, môđun bể và thời gian phản ứng. Tại môđun 20 mức độ oxy hóa xenlulo đạt cân bằng sau thời gian phản ứng là 18 giờ và oxy hóa đạt mức cao nhất 25% tại nồng độ HIO_4 là 0,25 M.

Các so sánh về tính chất cơ lí của vật liệu vải xenlulo Việt Nam trước và sau khi oxy hóa với vật liệu phủ vết thương của Viện Nghiên cứu Vật liệu dệt Moskva cho thấy có độ phù hợp tốt mở ra cơ hội nghiên cứu chế tạo băng phủ vết thương cố định enzim chứa hoạt tính sinh học trên vật liệu của Việt Nam, hướng tới sản xuất các sản phẩm công nghệ cao có tiềm năng khoa học lớn và khả năng ứng dụng trong y học nước nhà.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink and A. Bohn - Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **44** (2005) 3358-3393.
2. Qisi Yu, Peiyi Wu, Peng Xu, Lei Li, Tao Liu and Ling Zhao - Synthesis of cellulose/titanium dioxide hybrids in supercritical carbon dioxide, Green Chemistry, (2008) 1061-1067.
3. В. Н. Филатов, В. В. Рыльцев - Виодеградирующие текстильные материалы, содержащие иммобилизованные протеолитические ферменты, В кн. Виологически-активные текстильные материалы, Москва, 2002, pp. 86-97.
4. F. M. F. Monteiro, G. M. de Medeiros e Silva, J. B. R. da Silva et al. - Immobilization of trypsin on polysaccharide film from Anacardium occidentale L. and its application as cutaneous dressing, Process Biochem. 42 (5) (2007) 884-888.
5. M. Singh, A. R. Ray, P. Vasudevan - Biodegradation studies on periodate oxidized cellulose, Biomaterials 3 (1982) 16-20.
6. K. D. Dimov and V. N. Laleva - Change in the functional groups on oxidation of cellulose with periodic acid, Vysokomol. Coyed. 9 (8) (1967) 1646-1653.
7. А. Белов - Синтез и исследование свойств альдегидсодержащих текстильных материалов с иммобилизованными протеиназами. Сб. н. тр. ФГУП НИИТМ, М. 2008, 40-48
8. US Patent 6500799-12/2002.
9. Hao Zhang, Jin Qu, Jun Zhang, and Jiasong He - 1-Allyl-3-methylimid- azolium Chloride room temperature ionic liquid: A new derivating solvent for cellulose, Macromolecules 38 (2005) 8272-8277.
10. Филатов В. Н., Рыльцев В. В. - Биологически-активные текстильные материалы, М., 2002, 108-111.

TÓM TẮT

PREPARATION OF DIALDEHYDE CELLULOSE BY USING PERIODATE OXIDATION METHOD AND ITS MECHANICO – PHYSICAL PROPERTIES

Cellulosic fabric after being modified into dialdehyte cellulose is able to covalently bind bioactive enzyme which can be used for wound treatment. This report presents some results of our studies on the modification process of medical fabric materials made of from natural vietnamese cotton and physical-mechanical properties of the modified product. Fabric cellulose was modified into dialdehyde cellulose by using periodate oxidation method. In these studies, the oxidation levels of the cellulose are in a range of 1.7- 25%. At 0.05 M periodic acid, oxidation level of the cellulose reached plateau maximum value at a module of 20 after 18 hours of reaction. Several physical properties of the materials have been measured and assessed for appropriateness for usage in manufacturing wound dressings.