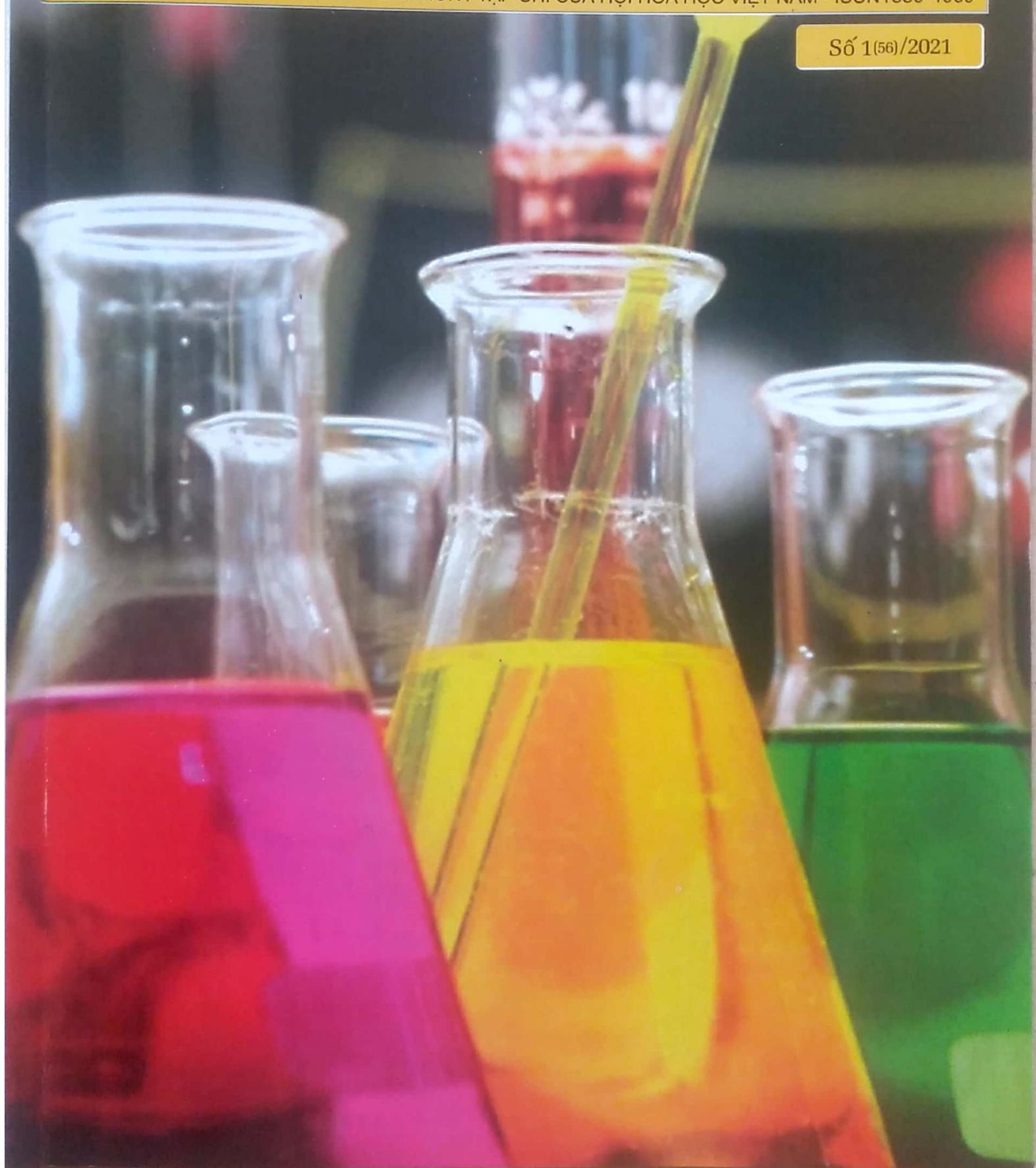


HÓA HỌC & ỨNG DỤNG

JOURNAL OF CHEMISTRY AND APPLICATION / TẠP CHÍ CỦA HỘI HÓA HỌC VIỆT NAM - ISSN1859-4069

Số 1(56)/2021



HÓA HỌC VÀ ỨNG DỤNG

JOURNAL OF CHEMISTRY AND APPLICATION

TẠP CHÍ CỦA HỘI HÓA HỌC VIỆT NAM

ISSN

1059-4089

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

NGUYỄN CƯỜNG, NGUYỄN ĐỨC CHUY
TRẦN THÀNH HUẾ, LÊ QUỐC KHÁNH
CHÂU VĂN MINH, ĐÀNG VŨ MINH
TRẦN TRUNG NINH, NGUYỄN ĐÀNG
QUANG, HỒ VIỆT QUÝ, CHU PHẠM NGỌC
SƠN, TRẦN QUỐC SƠN, HỒ SĨ THOÀNG
NGÔ THỊ THUẬN, QUẠCH ĐÀNG TRIỀU
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG

Tổng Biên tập:

PGS, TS, NGUYỄN ĐÀNG QUANG

Phó Tổng Biên Tập - Thư ký tòa soạn:

NGUYỄN HỮU ĐỨC

Trình bày:

TRẦN TRỌNG HOÀ

Tòa soạn:

164 đường Tú Lệ
xã Tam Hiệp, huyện Thanh Trì, Hà Nội
ĐT: (024) 3871 9078 - 0983 602 563
Email: tapchihochuvaungdung@gmail.com
Tài khoản: 0027940600000831
Ngân hàng Quốc tế VIB, số 5,
Lê Thánh Tông, Hà Nội.

Giấy phép xuất bản:

Số 318/GP-BTTTT
Bộ Thông tin và Truyền thông
cấp ngày 14/06/2016

In tại Công ty TNHH in ấn Ba Sắc
13 Ngọc Mạch - Xuân Phương
quận Nam Từ Liêm - Hà Nội

* Tạp chí xuất bản hàng quý

Giá: 50.000 đồng

Trang số này:

01(5)/2021

- ① ◆ Nguyễn Thị Nghĩa, Diệp Thị Lan Phương,
Võ Thị Thành Tuyền, Phạm Nữ Ngọc Trinh
- ② ◆ Bùi Thị Lê Thúy, Nguyễn Thành Bảo
- ③ ◆ Phạm Thị Nam Bình, Nguyễn Thị Phương Hồi,
Nguyễn Hoàng Ngân, Vũ Thị Thu Hà
- ④ ◆ Nguyễn Đức Viết
- ⑤ ◆ Trần Dương, Lâm Thị Tổ Uyên, Phạm Thị Bé
- ⑥ ◆ Nguyễn Thành Trung, Võ Thị Mai, Phạm Bá Việt Anh
- ⑦ ◆ Nguyễn Thị Hoa, Trần Thị Thúy Thành, Nguyễn Hải Vũ,
Chu Tam Hưng, Đỗ Minh Đại, Nguyễn Xuân Tú
- ⑧ ◆ Trần Ngọc Tuyền, Nguyễn Đức Vũ Quyền,
Tô Thị Xuân Nhã, Vũ Châu Ngọc Anh
- ⑨ ◆ Trịnh Hồng Hạnh, Ngô Xuân Lương,
Nguyễn Thành Dương
- ⑩ ◆ Bùi Thị Lê Thúy, Đào Dinh Thuần
- ⑪ ◆ Tạ Ngọc Dũng, Nguyễn Ngọc Hùng
- ⑫ ◆ Bùi Duy Hùng, Vũ Thị Thu Hà,
Nguyễn Thị Bảy, Bạch Thị Tâm
- ⑬ ◆ Tạ Ngọc Dũng
- ⑭ ◆ Phạm Thị Mai Hương, Phạm Thị Quyên,
Nguyễn Thị Thảo, Đào Thị Hạnh,
- ⑮ ◆ Nguyễn Mạnh Hà, Vũ Thúy Nga, Trần Hồng Côn
- ⑯ ◆ Lê Thị Đăng Chi, Nguyễn Quý Bán,
Lê Thị Phương Nhí, Võ Thị Huyền Trang,
Nguyễn Thị Lâm Tiến, Nguyễn Thị Kim Chiêu
- ⑰ ◆ Nguyễn Thị Mỹ Linh

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TÁCH PROTEIN FIBROIN TỪ KÉN TẦM SỬ DỤNG CHO QUÁ TRÌNH TẠO MÀNG KẾT HỢP VỚI CHITOSAN

BÙI THỊ LỆ THUỶ, ĐÀO ĐÌNH THUẦN

Trường Đại học Mỏ - Địa chất

SUMMARY

In this work, protein fibroin was separated from silkworm using different solvents. Two kinds of biodegradable fibroin-chitosan based membranes (mixed films and laminated membranes) were prepared using two methods. The tensile strength and swelling properties of prepared membranes were evaluated. The influence of fibroin/chitosan ratio and membrane preparation method on tensile strength and swelling properties of prepared membranes were investigated. Two additives polyvinyl chloride and gelatin were added to adjust the tensile strength and swelling properties of membranes. The application potential of prepared membranes with different composition was proposed.

Key words: fibroin, silkworm, membrane, chitosan, edible coating.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trái cây và rau quả sau khi thu hoạch thì sự sống vẫn còn tiếp tục diễn ra nên sau khi thu hoạch nếu biện pháp bảo quản không tốt sẽ làm ảnh hưởng đến chất lượng và giới hạn về thời gian bảo quản của nguyên liệu. Để kéo dài thời gian bảo quản cho các loại quả tươi như cam, quýt, vải, xoài, mãng cầu... thì cần có công nghệ bảo quản thích hợp. Hiện nay trên thị trường đã xuất hiện nhiều chế phẩm bảo quản không rõ nguồn gốc, có thể giữ tươi quả trong thời gian dài nhưng nếu sử dụng sẽ ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe người tiêu dùng và môi trường. Do đó, sử dụng phương pháp tạo màng bảo quản rau quả vừa hiệu quả, an toàn về chất lượng vừa đạt hiệu quả về kinh tế là vấn đề đang được quan tâm [1 - 3].

Fibroin là vật liệu dạng sợi tơ có nguồn gốc từ một vài loại nhện hoặc côn trùng. Từ lâu, tơ fibroin đã được tập trung nghiên cứu cho rất nhiều lĩnh vực vật liệu sinh học, bao gồm các ứng dụng dệt may, y sinh học,

quang học và điện tử... [4 - 7] Nhóm nghiên cứu của F.G Omenetto và các cộng sự thuộc Học viện Kỹ thuật Massachusetts (Hoa Kỳ) đã sử dụng tơ fibroin để chế tạo một lớp màng mỏng ăn được phủ lên các loại rau quả dễ hư hỏng để bảo vệ chúng trong quá trình bảo quản sau thu hoạch tiêu thụ và cho kết quả khả quan [8]. Tơ fibroin không màu và không mùi, chính vì thế, vật liệu này rất thích hợp cho các ứng dụng đóng gói thực phẩm hoặc tạo lớp phủ ăn được bảo vệ quả sau thu hoạch. Hiện việc tách fibroin từ kén tầm được thực hiện bởi một số hệ dung môi khác nhau.

Vì vậy, trong nghiên cứu này quá trình tách fibroin từ kén tầm được nghiên cứu sử dụng một số hệ dung môi khác nhau trong các điều kiện khác nhau, tính chất cơ học của các màng tạo ra cũng được đánh giá, từ đó xây dựng được qui trình tách fibroin hiệu quả, an toàn với chi phí hợp lý.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Chitosan được cung cấp bởi Chitosan do Công ty TNHH Sản xuất kinh doanh Chitosan Việt Nam sản xuất có trọng lượng phân tử 100.000 dalton, độ đế acethyl hóa 96%, kén tầm thải mua kén tầm thô mua ở xã Phùng Xá, huyện Mỹ Đức, TP Hà Nội, NaOH (99,5%), glycerin (99,5%), ethanol (99,5%), acid acetic (98%), Na₂CO₃ (99%), CaCl₂ (99,6%), gelatin, poly vinyl chloride (PVA) được cung cấp bởi nhà máy hóa chất Guangdong Guanghua, Trung Quốc.

2. Tách serisin ra khỏi kén tầm

Cắt 35 gam kén tầm phế phẩm đã được làm sạch tạp chất cơ học thành các miếng nhỏ. Thêm 2 lít dung dịch Na₂CO₃ 0,02M bếp gia nhiệt. Đun sôi 30 phút (chú ý không đun sôi quá lâu sẽ làm xơ kén). Tắt bếp, để nguội và rửa sạch với nước cất 3 lần, mỗi lần khuấy 30 phút, dùng đũa thủy tinh đảo đều sao cho rửa sạch hết serisine và Na₂CO₃. Sấy khô qua đêm ở 70°C và sau đó dem cân tơ khô.

3. Hòa tan tơ và tách fibroin

Hòa tan tơ trong dung dịch hỗn hợp $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$:

Trộn tơ và dung dịch hòa tan theo tỉ lệ 1 : 10 (w/v) và gia nhiệt ở 80°C trong 15-30 phút cho đến khi tơ tan hoàn toàn tạo thành một dung dịch đồng nhất. Lọc bỏ phần không tan. Để nguội sau đó thêm 5ml rượu ethylic để kết tủa fibroin. Đem ly tâm và tách fibroin.

Thủy phân tơ trong dung dịch NaOH:

Trộn tơ với dung dịch NaOH 6N theo tỉ lệ thích hợp. Gia nhiệt ở 120°C trong các khoảng thời gian khác nhau lần lượt là: 1,3 giờ, 3 giờ, 5 giờ, 7 giờ. Trung hòa NaOH bằng dung dịch HCl 6M. Ly tâm loại cặn sau đó kết tủa lấy fibroin bằng rượu ethylic.

4. Tạo màng sinh học

Fibroin được tạo màng với chất đồng tạo màng là chitosan theo 2 phương pháp: lớp fibroin chồng lớp chitosan và màng hỗn hợp 2 nguyên liệu.

a. Tạo màng lớp của dung dịch fibroin và chitosan

- Tạo màng của fibroin hòa tan bằng hỗn hợp $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ và chitosan

Đổ 45ml dung dịch chitosan (2% trong acid acetic 1%) lên khuôn kính kích thước $15 \times 12\text{cm}$. Để ở nhiệt độ phòng cho tới khi màng khô (hoặc sấy ở 37°C). Tách màng và nhúng vào dung dịch NaOH 4% để trung hòa acid còn dư trong chitosan. Rửa lại bằng nước cất để loại hết NaOH và để khô. Dùng dung dịch 45ml fibroin 5% quét lên trên màng và để khô (quét nhiều lần). Để khô màng, có thể làm lặp lại để tạo ra màng nhiều lớp. Màng sau khi khô sẽ được nhúng qua dung dịch methanol.

- Tạo màng lớp của fibroin bị thủy phân bằng NaOH và chitosan

Các bước làm tương tự nhưng không tạo được lớp fi-

broin mà chỉ thấy xuất hiện lớp mờ mịn trên bề mặt của chitosan, làm cho màng chitosan bị ẩm, vỡ ra và khi dùng vật khác quết nhẹ lên bề mặt thì nó bị mất đi. Từ đó ta thấy rằng khi fibroin bị thủy phân dù thời gian có khác nhau thì nó hầu như không còn khả năng tạo màng đơn nữa.

b. Tạo màng hỗn hợp của dung dịch fibroin và chitosan

Đổ dung dịch (fibroin : chitosan) với các tỷ lệ nồng độ khác nhau lên khuôn kính với kích thước $15 \times 12\text{cm}$. Để ở nhiệt độ phòng cho tới khi màng khô (hoặc sấy ở 37°C). Tách màng và nhúng vào dung dịch NaOH 4% để trung hòa acid còn dư trong chitosan. Rửa lại bằng nước cất để loại hết NaOH và để khô.

c. Tạo màng hỗn hợp fibroin - chitosan với pectin, PVA, gelatin

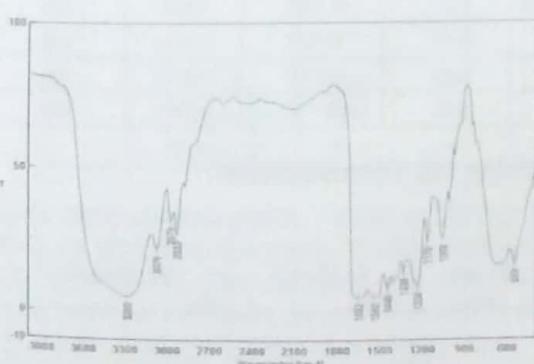
Thêm PVA vào cốc chứa 500ml dung dịch Fib-Chi cho khuấy đều trên máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 30 phút ta thu được dung dịch fibroin - chitosan - PVA (Fib-Chi-PVA). Dung dịch hỗn hợp fibroin - chitosan - pectin và fibroin - chitosan - gelatin được tạo ra bằng cách tương tự. Tiến hành tạo màng theo cách mô tả ở trên.

Dung dịch hỗn hợp fibroin - chitosan - pectin không ổn định màng tạo ra bị cứng nên nhóm nghiên cứu quyết định không sử dụng.

5. Phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Phổ hồng ngoại được đo bằng máy FT-IR 6700 - Thermo Nicolet - Thermo tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới Trung ương, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Độ bền dứt của màng được đo tại phòng thí nghiệm của Trung tâm Kỹ thuật đo lường 3, Tổng cục Tiêu chuẩn, Đo lường - Chất lượng.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1. Phổ IR của fibroin

Như vậy có thể thấy mẫu fibroin thu được sau chứa đầy đủ các đỉnh đặc trưng của một phân tử protein. Dao động ở số sóng 3.238cm^{-1} tương ứng liên kết $-\text{N}-\text{H}$ của nhóm amin bậc 1 và bậc 2. Liên kết của $-\text{N}-\text{H}$ amin bậc 2 được thể hiện ở số sóng khoảng 1.539cm^{-1} . Dao động ở số sóng nằm trong khoảng bước sóng từ 2.930 đến 2.877cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $-\text{C}-\text{H}$ (sp^3). Dải hấp thụ ở 1.625cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $-\text{C}=\text{O}$ của amit. Dao động số sóng khoảng 1.200 đến 1.250cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $-\text{C}-\text{O}$ của alkol. Liên kết $-\text{CH}_2-\text{OH}$ được chỉ ra ở số sóng 1.447cm^{-1} . Dao động 1.077cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-N trong fibroin.

2. Tính chất của màng tạo ra từ fibroin và chitosan

a. Fibroin được hòa tan bằng hỗn hợp muối chlorua

Tính chất của màng dạng hỗn hợp:

Màng tạo ra được đo độ bền đứt (Mpa) và độ trương nở nhằm đánh giá độ bền của màng ở điều kiện thường và trong môi trường nước để từ đó chọn vật liệu phù hợp với mục đích sử dụng của nó. Kết quả thu được ở bảng 1.

Từ kết quả phân tích ta thấy kết quả khác biệt về độ bền kéo cũng như độ trương nở của màng sinh học được chế tạo từ những cách khác nhau.

Màng được làm hoàn toàn từ chitosan có độ bền kéo lớn hơn màng của fibroin ($39,74 > 24,23$ Mpa). Màng fibroin kém bền và cứng hơn màng chitosan nhưng lại ít bị trương khi gấp độ ẩm, dẫn đến bền với thời gian. Màng chitosan mềm và có độ bền kéo hơn nhưng bị trương nhiều khi gấp môi trường ẩm. Do đó nên kết hợp 2 vật liệu fibroin và chitosan để tạo màng có độ bền cơ học tốt hơn. Có 2 cách là trộn 2 vật liệu với nhau rồi tạo màng hỗn hợp và tạo từng lớp màng chồng lên nhau.

Với màng hỗn hợp, khi thay đổi tỷ lệ chitosan/fibroin thì độ bền đứt và độ trương nở cũng thay đổi theo. Màng hỗn hợp mềm dẻo hơn nên bền đứt hơn trong quá trình bảo quản nhưng độ trương lớn hơn nhiều vì sự tạo thành liên kết ngang giữa các đại phân tử chitosan và fibroin.

Bảng 1: Các thông số tính chất của màng hỗn hợp với các tỷ lệ chitosan/fibroin khác nhau

STT	Tỷ lệ (Chitosan/Fibroin)	Kích thước mẫu		Lực tối đa tại điểm đứt gãy (N)	Độ bền kéo (Mpa)	Độ trương nở		
		Dày (mm)	Rộng (mm)			m1	m2	Wc(%)
1	0 : 1 (Fibroin)	0,034	10,1	8,32	24,23	0,0608	0,1108	182
2	1 : 0 (Chitosan)	0,103	10,1	41,34	39,74	0,1291	0,4260	330
3	1 : 1	0,033	10,1	11,2	3,60	0,1260	0,2993	238
4	2 : 1	0,096	10,1	37,78	38,96	0,1812	1,0144	560
5	3 : 1	0,072	10,1	25,66	35,29	0,0720	0,4570	635
6	4 : 1	0,100	10,1	24,55	24,31	0,1199	0,8213	635

Bảng 2: Thông số của màng lớp chồng lớp fibroin/chitosan

STT	Thành phần (Tỷ lệ)	Tổng thể tích (ml)	Độ dày (mm)	Độ bền đứt (Mpa)	Độ trương nở (%)
1	1 lớp fibroin/1 lớp chitosan	15/15	0,042	36	120
2	1 lớp fibroin / 1 lớp chitosan/ 1 lớp fibroin	15/15/15	0,065	39,62	75

b. Fibroin được thủy phân bằng NaOH

Tương tự, fibroin tạo ra từ quá trình thủy phân kén tằm dung NaOH cũng được sử dụng phối hợp với chitosan để tạo các màng hỗn hợp có thành phần khác nhau. Tính chất của các màng được chỉ ra trong bảng 3. Kết quả ở bảng 3 cho thấy với tỉ lệ chitosan/fibroin = 1, độ bền kéo của các màng tăng đều đặn từ 24Mpa đến 36,5Mpa khi tăng thời gian thủy phân từ 1,5 đến giờ. Với tỉ lệ chitosan/fibroin = 2, độ bền kéo của màng tăng từ 24,7Mpa đến 40,9Mpa khi thời gian thủy phân tăng từ 1,5 đến 3 giờ sau đó giảm xuống 36,6Mpa và 35Mpa khi thời gian thủy phân tăng tới 5,5 và 7 giờ.

Fibroin thu được bằng cách thủy phân với NaOH không có khả năng tạo màng đơn riêng lẻ nhưng khi kết hợp với chitosan thì lại tạo ra màng có độ bền cơ học cao. Điều này có thể do khi fibroin bị thủy phân thì

nó tạo ra các amino acid và các đoạn mạch ngắn chứa nhóm chức (-COOH) giúp dễ ràng tạo ra các liên kết với nhóm OH của chitosan nên nó bền hơn.

Độ trương nở của các màng tạo ra từ fibroin thủy phân đều thấp vì fibroin đã bị cắt nhỏ nên khi liên kết với chitosan sẽ không tạo ra các polymer 3 chiều, không tạo ra các khoảng trống nhỏ cho nước chui vào nên độ trương ở thấp hơn.

3. Màng hỗn hợp từ fibroin - chitosan - gelatin và fibroin - chitosan - PVA

Với màng hỗn hợp Fibroin-chitosan, độ bền của màng không cao nên gelatin và PVA được thêm vào để tăng độ bền của màng. Khi thêm gelatin và PVA thì độ bền của màng tăng lên, Fib-Chi-PVA có độ bền dứt lớn nhất (45.290 Mpa) (bảng 4).

Bảng 3: Tính chất của màng hỗn hợp dùng fibroin thủy phân

STT	Thời gian thủy phân (giờ)	Thành phần (Tỷ lệ) Chitosan:fibroin	Tổng thể tích (ml)	Độ bền dứt (Mpa)	Độ trương nở (%)
1	1,5	1	24	24,007	53
2		2	24	24,719	25
3	3	1	30	25,277	50
4		2	30	40,958	46
5	5,5	1	36	32,309	40
6		2	36	36,618	83
7	7	1	45	36,514	8
8		2	45	35,103	21

Bảng 4: Tính chất của các màng thu được

STT	Màng	Kích thước mẫu		Lực tối đa tại điểm đứt gãy (N)	Độ bền kéo (Mpa)	Độ trương nở		
		Dày (mm)	Rộng (mm)			m1	m2	Wc(%)
1	Fib - Chi	0,033	10,1	11,2	33,60	0,1260	0,2993	238
2	Fib-Chi-Gelatin	0,096	10,1	32,78	37,290	0,2279	0,3311	145,3
3	Fib-Chi- PVA	0,072	10,	25,66	45,29	0,1567	0,8723	457

So với màng chỉ chứa fibroin - chitosan thì việc thêm gelatin giảm độ trương của màng. Vì vậy gelatin có khả năng tăng độ bền và giảm độ trương của màng. Tất cả các mẫu màng tại thời điểm 30 phút đều trương lên và mềm mún ra. Điều này chứng tỏ màng dễ dàng bong ra và phân hủy trong môi trường nước, sau khi chúng ta phủ màng lên quả để bảo quản nếu muốn sử dụng chúng ta chỉ cần ngâm trong nước trong khoảng thời gian từ 20 đến 30 phút rồi rửa sạch để loại bỏ hoàn

tòan màng. Đây là một ưu điểm vượt trội của màng bảo quan sinh học: dễ phân hủy, không gây hại cho môi trường, vật nuôi và con người.

Từ nghiên cứu này có thể kết luận là nên bổ sung thêm PVA để làm tăng độ mềm dẻo và độ bền cơ học của màng.

KẾT LUẬN

Fibroin thu được bằng cách hòa tan tơ trong hỗn hợp muối chlorua có khả năng tạo ra 2 loại màng là: màng hỗn hợp và màng lớp chồng lớp. Trong đó, màng lớp chồng lớp có độ bền cơ học cao hơn rõ rệt so với màng hỗn hợp, nhưng độ trương nở lại thấp hơn và ngược lại. Vậy tùy vào mục đích sử dụng mà có thể lựa chọn màng có độ trương nở cao hoặc màng có độ bền cơ học cao. Khi chế tạo màng phủ để bảo quản quả thì nên chọn loại màng hỗn hợp còn tạo túi bảo quản thì nên chọn loại màng lớp chồng lớp.

Fibroin thu được bằng cách thủy phân tơ trong NaOH chỉ tạo ra được loại màng hỗn hợp với chitosan. Màng hỗn hợp sử dụng fibroin thủy phân trong thời gian 3 giờ kết hợp với chitosan theo tỉ lệ chitosan/fibroin = 2/1 có độ bền cơ học cao nhất. Đặc biệt độ trương nở của các mẫu theo phương pháp này đều dưới 100% và gần nhau.

Hai màng có độ bền kéo cao nhất là: màng 3 lớp của tạo thành từ fibroin thu được khi hòa tan bằng dung dịch hỗn hợp muối clorua (có độ bền kéo là 39,62Mpa), và màng tạo ra từ fibroin thu được khi thủy phân kén bằng NaOH trong 3 giờ với tỉ lệ fibroin/chitosan = 1/2 (có độ bền kéo 40,958Mpa). Để làm tăng độ mềm dẻo và độ bền cơ học của màng hỗn hợp có thể thêm PVA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fabra M.J., Lopez-Rubio A. & Lagaron J.M., 2014. *Biopolymers for food packaging applications*. Smart Polymers and their Applications, 15, p. 476-509.

2. Fernandez-Saiz P., 2011. *Chitosan polysaccharide in food packaging applications*. Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging, 20, Woodhead Publishing Limited, p. 571-593.

3. Leceta I., Guerrero P., Ibarburu I., Due-as M.T. & de la Caba K., 2013c. *Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films*. Journal of Food Engineering, 116, p. 889-899.

4. Murphy AR, John PS, Kaplan DL. *Modification of silk fibroin using diazonium coupling chemistry and the effects on hMSC proliferation and differentiation*. Biomaterials. 2008; 29:2829-2838.

5. Wenk E, Murphy AR, Kaplan DL, Meinel L, Merkle HP, et al. *The use of sulfonated silk fibroin derivatives to control binding, delivery and potency of FGF-2 in tissue regeneration*. Biomaterials. 2010; 31:1403-1413. [PubMed: 19942287] Rockwood et al. Page 26 Nat Protoc. Author manuscript; available in PMC 2013 October 28. NIH-PA Author Manuscript NIH-PA Author Manuscript NIH-PA Author Manuscript.

6. Vepari C, Matheson D, Drummy L, Naik R, Kaplan DL. *Surface modification of silk fibroin with poly(ethylene glycol) for antiadhesion and antithrombotic applications*. J Biomed Mat Res A. 2010; 93A:595–606.

7. Sofia S, McCarthy MB, Gronowicz G, Kaplan DL. *Functionalized silk-based biomaterials for bone formation*. J Biomed Mat Res. 2001; 54:139-148.

8. B. Marelli†, M. A. Brenckle‡, D. L. Kaplan & F. G. Omenetto, *Silk Fibroin as Edible Coating for Perishable Food Preservation*, Scientific RepoRts | 6:25263 | DOI: 10.1038/srep25263. ♣

Người phản biện: PGS, TS PHẠM XUÂN NÚI

HOAN NGHÊNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!