

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ KHÁNG KHUẨN CỦA NANOCOMPOSITE TRÊN CƠ SỞ POLYLACTIC ACID (PLA) VÀ Ag/TiO₂

RESEARCH ON MECHANICAL AND ANTI-BACTERIAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE ON THE BASIS OF POLYLACTIC ACID (PLA) AND Ag/TiO₂

Nguyễn Thế Hữu^{1*}, Trịnh Thị Hải¹, Nguyễn Minh Việt¹,
Đặng Hữu Trung¹, Đỗ Thị Mai Hương²

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.095>

TÓM TẮT

Vật liệu nanocomposite là lĩnh vực đang được rất nhiều nhà khoa học cũng như những người đam mê khoa học quan tâm do nó có khả năng tiềm tàng rất lớn. Trong nghiên cứu này, tổng hợp hệ hạt lai nano Ag/TiO₂ bằng phương pháp sử dụng tác nhân khử và polyme nanocomposite PLA/Ag/TiO₂ đã được chế tạo và khảo sát tính chất. Phân tích các đặc trưng của hạt lai bằng phương pháp vật lý hiện đại như: XRD và TEM cho thấy đã tổng hợp được hạt lai có nano Ag phân bố trên TiO₂. Thử khả năng kháng khuẩn của hạt lai cho thấy mẫu hạt lai có khả năng kháng khuẩn với 3 chủng vi sinh vật. Chế tạo thành công vật liệu tổ hợp nanocomposite kháng khuẩn trên cơ sở hạt lai nano Ag/TiO₂ và PLA. Khi thêm hạt lai vào thì tính chất cơ lý của vật liệu thay đổi không nhiều. Thử khả năng diệt khuẩn của vật liệu nanocomposite thấy rằng: *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) và *E.coli* ATCC 25922 có hiệu suất diệt khuẩn khả giống nhau. Khả năng diệt hoàn toàn ở lượng hạt lai sử dụng trong vật liệu nanocomposite là 0,04%, trong khi đó *S.aureus* ATCC 25923 chỉ bị diệt hoàn toàn khi tỷ lệ hạt lai nano Ag/TiO₂ là 0,05%. Qua đó cho thấy khả năng diệt khuẩn của *S.aureus* ATCC 25923 yếu hơn.

Từ khóa: Nanocomposite, nano Ag/TiO₂, PLA, kháng khuẩn.

ABSTRACT

Nanocomposite materials are an area of interest to many scientists and science enthusiasts because of their great potential. In this work, synthesis of nanoparticle hybrid Ag/TiO₂ by using reducing agent method and preparation of polymer nanocomposite were investigated and their properties were characterized. Analysis of the characteristics of hybrid particles by modern physical methods such as XRD and TEM showed that hybrid particles with Ag nanoparticles distributed on TiO₂ have been synthesized. The antibacterial ability of the hybrid particles showed that the sample has antibacterial ability with 3 strains of microorganisms. Successfully fabricated antibacterial nanocomposite based on Ag/TiO₂ and PLA. When adding hybrid particles, the physical and mechanical properties of the material do not change much. Testing the bactericidal ability of nanocomposites found that: *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) and *E.coli* ATCC 25922 had quite similar bactericidal performance. The fully antibacterial ability of the materials was at nanoparticles hybrid content of 0.04%, while by *S.aureus* ATCC 25923 the nanoparticles hybrid content was 0.05%. The result indicated that the antibactericidal ability of *S.aureus* ATCC 25923 is weaker.

Keywords: Nanocomposite, nano Ag/TiO₂, PLA, anti-bacterial.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Trường Đại học Phòng cháy Chữa cháy

*Email: huudhcnhn@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/10/2022

Ngày nhận bài sửa sau phân biện: 17/12/2022

Ngày chấp nhận đăng: 26/4/2023

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ nano là ngành công nghệ liên quan đến việc thiết kế, phân tích, chế tạo và ứng dụng các cấu trúc, thiết bị và hệ thống bằng việc điều khiển hình dáng, kích thước trên quy mô nanomet. Ở kích thước nano, vật liệu sẽ có những tính năng đặc biệt mà vật liệu truyền thống không có được. Tính chất được biết đến nhiều nhất của nano bạc là khả năng diệt khuẩn của vật liệu này. Nhiều lĩnh vực từ y tế đến sản xuất hàng tiêu dùng đã sử dụng nano bạc như một tác nhân giúp cho các sản phẩm tạo ra có được khả năng kháng khuẩn, giúp chăm sóc và bảo vệ sức khỏe con người. Ngoài ra để cải thiện tính kháng khuẩn của nano bạc, tiến hành kết hợp nano bạc với các oxit khác, như hạt lai nano Ag-ZnO [1], hỗn hợp nanosilverferrite [2], hạt nano lai Fe₃O₄-Ag dạng lõi - vỏ [3-5] hay quả tạ đôi [6]... Đối với các hạt lai Fe₃O₄-Ag nano ở dạng lõi - vỏ, người ta thấy rằng hoạt tính kháng khuẩn của chúng là chống lại các vi khuẩn Gram âm (kể cả *E.coli*) là tốt hơn so với các hạt nano bạc [3, 7]. Tương tự như vậy, đối với nanocomposite ferrite bạc [8], các tác giả đã chỉ ra rằng hoạt tính kháng khuẩn cao hơn so với các hạt nano Ag riêng và các loại chất kháng khuẩn khác.

Vật liệu nanocomposite là composite với vật liệu gia cường có kích thước nanomet. Tính chất đặc biệt của loại vật liệu này là sự kết hợp thành công các tính chất riêng nổi trội của mỗi vật liệu riêng rẽ trong hiệu ứng kích thước lượng tử. Polyme composite là vật liệu quan trọng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, từ lĩnh vực yêu cầu cao như máy bay, tàu vũ trụ đến những ứng dụng thông thường trong cuộc sống hàng ngày. Trong những năm gần đây, những tính chất tối ưu của vật liệu composite sử dụng chất gia cường với kích thước micro đã đạt đến mức tới hạn do tính chất chung của composite luôn là sự hài hoà của các tính chất riêng biệt [9, 10].

Chính vì vậy việc nghiên cứu tổng hợp, tổ hợp, phối trộn để chế tạo ra những sản phẩm, vật liệu ưu việt hơn, phục vụ đời sống con người cũng như ứng dụng trong các ngành công nghiệp, hàng tiêu dùng, dụng cụ chứa đựng thực phẩm. Trong công trình này tiến hành tổng hợp vật liệu nanocomposite từ PLA và Ag/TiO₂, sau đó thử tính chất cơ lý và khả năng kháng khuẩn của chúng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất của hãng Merck gồm: bột TiO₂, AgNO₃, NaBH₄, polylactic acid (PLA) (tỷ trọng 1,24g/cm³, Trung Quốc)

2.2. Phương pháp tổng hợp hạt lai Ag/TiO₂

Cân 0,2g TiO₂ phân tán trong cốc thủy tinh có chứa 200ml nước cất rồi cho cốc thủy tinh có chứa dung dịch TiO₂ lên máy khuấy từ khuấy trong 15 phút, rồi tiến hành siêu âm trong 60 phút.

Cân 0,01g AgNO₃ phân tán trong 20ml H₂O, đem siêu âm trong 5 phút rồi cho vào dung dịch TiO₂ đang khuấy trộn trên máy khuấy từ, tiếp tục khuấy liên tục trong vòng 30 phút.

Cân 0,01g NaBH₄ hòa tan vào 30ml nước cất thu được dung dịch NaBH₄, rồi cho nhỏ giọt từ từ dung dịch NaBH₄ vào hỗn hợp có chứa TiO₂ và AgNO₃ vẫn đang trên máy khuấy từ. Sau khi nhỏ xong NaBH₄ tiếp tục khuấy trong vòng 60 phút. Để lắng, lọc lấy phần chất rắn phía dưới đem đi sấy ở 105 - 110°C đến khi khối lượng không đổi. Mẫu hạt lai được đem đi đo X-Ray, TEM để đánh giá kích thước hạt, khả năng phân tán của vật liệu.

2.3. Chế tạo vật liệu nanocomposite PLA/Ag/TiO₂

Vật liệu nanocomposite PLA /Ag/TiO₂ được chế tạo tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy trên hệ máy đo lưu biến trạng thái nóng chảy Rheomix 610 của hãng Haake (CHLB Đức) cho các polyme nhiệt dẻo và vật liệu polyme tổ hợp, buồng trộn kín, sử dụng 2 trục cánh trộn loại Roller theo tiêu chuẩn ASTM D2538. Vật liệu nanocomposite PLA/Ag/TiO₂ với tỷ lệ hạt lai sử dụng để khảo sát: 0,01%, 0,02%, 0,03%, 0,04% và 0,05%. chế tạo theo quy trình như sau: Bột PLA và hạt lai nano Ag/TiO₂ sau khi sấy khô được phối trộn với các tỷ lệ khác nhau trước khi đưa vào máy trộn kín hai trục. Kết thúc quá trình mẫu được lấy ra, ép trên máy ép ở nhiệt độ 180°C, lực ép 100kg/cm² trong thời gian 4 phút. Các mẫu vật liệu sau khi ép, tạo mẫu rồi đem đi đo

tính chất cơ lý như độ bền kéo đứt, độ đàn hồi và khả năng kháng khuẩn.

2.4. Phương pháp xác định cấu trúc và khả năng kháng khuẩn của vật liệu

- Ảnh SEM được chụp trên thiết bị đo kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800.

- Mẫu được đo kính hiển vi điện tử truyền (TEM) qua trên máy Jeol HRTEM 3010 có điện thế từ 100 - 300kV, cho độ phân giải đối với điểm ảnh là 0,17nm và đối với ảnh mạng tinh thể là 0,14nm, độ phóng đại từ 50 đến 1.000.000 lần.

- Phổ nhiễu xạ Rơnghen của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Siemen D-5000. Ống phát tia X bằng Cu với bước sóng K_α = 1,5406Å⁰, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A⁰, góc quét thay đổi từ 10 đến 70°, tốc độ quét 0,052 độ/phút.

- Các tính chất cơ lý của vật liệu nano composit như độ bền kéo (δ), ứng suất đàn hồi (ứng suất Young, E) và độ đàn hồi tương đối khi đứt (ε) được xác định thông qua thí nghiệm kéo đứt mẫu với một hình dạng chuẩn trên máy đo tính chất cơ lý Tinius Olsen H100KU, Hounsfield, Anh. Đo theo tiêu chuẩn TCVN 4501-1:2014 (ISO 527-1:2012) ở 25°C, tốc độ kéo 10 mm/phút. Số lượng mẫu đo từ 3 - 5 mẫu để lấy kết quả trung bình.

- Khảo sát khả năng diệt khuẩn trên các chủng vi sinh vật kiểm định bao gồm: Vi khuẩn Gr(+): *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Vi khuẩn Gr(-): *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028).

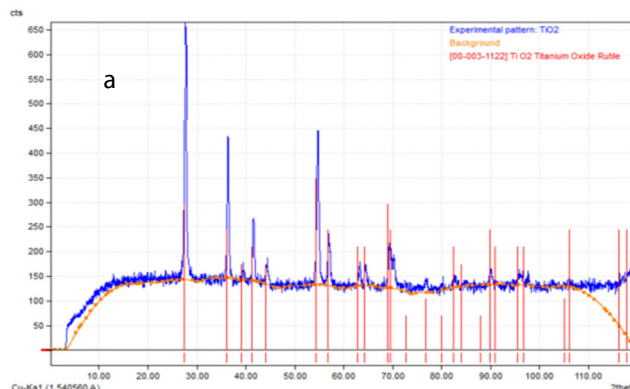
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp hạt lai Ag/TiO₂

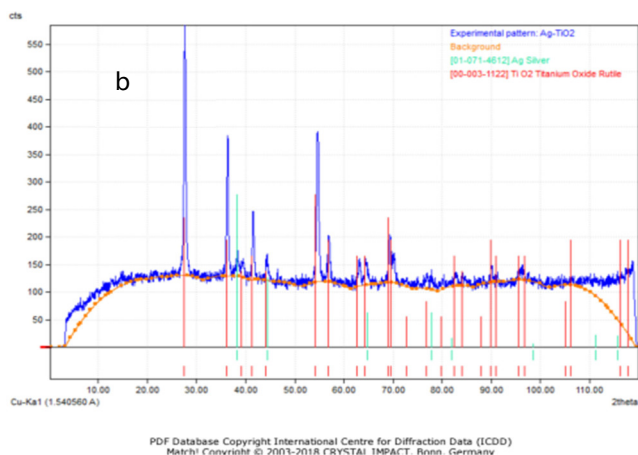
* Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)

Mẫu TiO₂ chưa lai hóa và sau khi lai hóa với Ag đã được chụp X-Ray, kết quả được thể hiện trên hình 1.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cung cấp trực tiếp những thông tin về mức độ trật tự của các lỗ xốp, cấu trúc lỗ xốp của vật liệu. Khoảng đo 2θ, tốc độ 0,008°/giây, nhiệt độ 25°C. Trên giản đồ XRD của mẫu Ag/TiO₂ ta thấy xuất hiện các peak nhiễu xạ của Ag. Kết quả này chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có cấu trúc tinh thể Ag/TiO₂ và độ tinh khiết cao cũng như quá trình tổng hợp hạt lai nano Ag/TiO₂ đã thành công. Từ giản đồ XRD của Ag/TiO₂ ta thấy peak đặc trưng của nano Ag ở góc quét 2θ từ 38 - 39°.

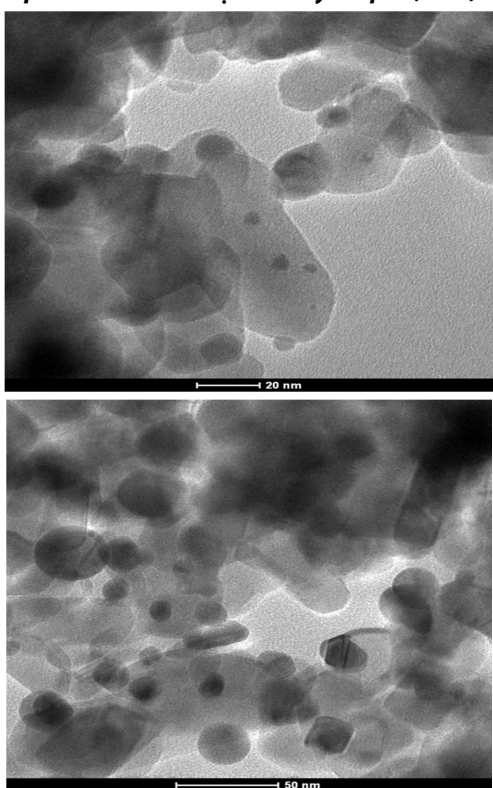


PDF Database Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD) Match! Copyright © 2003-2018 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany



Hình 1. Giản đồ XRD mẫu TiO₂ (a) và mẫu hạt lai Ag/TiO₂ (b)

*** Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**



Hình 2. Ảnh TEM của hạt lai Ag/TiO₂

Ảnh TEM (hình 2) cho thấy rằng các hạt nano Ag đã phân tán và bám trên bề mặt chất mang nano TiO₂.

*** Khảo sát khả năng diệt khuẩn của hạt lai Ag/TiO₂**

Từ hạt lai nano Ag/TiO₂ tổng hợp được, chúng tôi đã tiến hành thử hoạt tính kháng khuẩn của chất này trên các chủng khuẩn vi sinh vật kiểm định bao gồm: vi khuẩn Gr(+): *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), vi khuẩn Gr(-): *Escherichia coli* (ATCC 25922), vi khuẩn Gr(-): *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028).

Tiến hành như sau: dùng pipet, hút 100µl dung dịch vi sinh vật đã được hoạt hóa và tráng đều trên bề mặt thạch. Đục lỗ trên bề mặt thạch, đường kính lỗ thạch d₁ = 8mm. Hút lần lượt 50µl dịch mẫu ở nồng độ 0mg/mL, 8mg/mL, 16mg/mL,

40mg/mL nhỏ vào giếng thạch. Đậy nắp đĩa petri lại, cho vào tủ ấm 37°C để vi khuẩn phát triển trong 18 - 24h. Lấy các đĩa thạch ra khỏi tủ ấm. Đo và ghi lại D₁: đường kính vòng vô khuẩn. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Hoạt tính sinh học của mẫu hạt lai nano Ag/TiO₂

Nồng độ hạt lai nano bạc (mg/mL)	Hiệu số D ₁ - d ₁ , (mm)		
	D ₁ Đường kính vòng vô khuẩn (mm), d ₁ = 8 Đường kính giếng (mm)		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>
0	0	0	0
8	2	6	6
16	4	8	8
40	7	8	8

Từ bảng 1 cho thấy, mẫu hạt lai có khả năng kháng khuẩn *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* của hạt lai đã tổng hợp được.

3.2. Kết quả tổng hợp vật liệu nanocomposite

a) Ảnh hưởng của hạt lai nano bạc tới tính chất cơ lý

Kết quả đo tính chất cơ lý của vật liệu polyme nanocomposite được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Các tính chất cơ lý của vật liệu nanocomposite

Mẫu	Hàm lượng hạt lai (%)	Độ bền kéo đứt cực đại (MPa)	Độ giãn dài tương đối khi đứt (%)	Ứng suất đàn hồi (MPa)
M0	0	49,32	3,54	1582,9
M1	0,01	48,84	3,45	1574,2
M2	0,02	48,21	3,48	1541,2
M3	0,03	47,91	3,42	1503,1
M4	0,04	47,41	3,39	1498,7
M5	0,05	47,12	3,40	1478,9

Khi hàm lượng hạt lai nano Ag/TiO₂ tăng từ 0 lên 0,05%, độ bền kéo đứt của vật liệu nanocomposite giảm dần từ 49,32MPa xuống 47,12MPa. Sự giảm của độ bền kéo được giải thích bởi hạt lai là các hạt vô cơ, kích thước phân tử nhỏ nên nó làm giảm độ bền kéo. Sự giảm độ bền kéo không nhiều so với mẫu không phối trộn hạt lai.

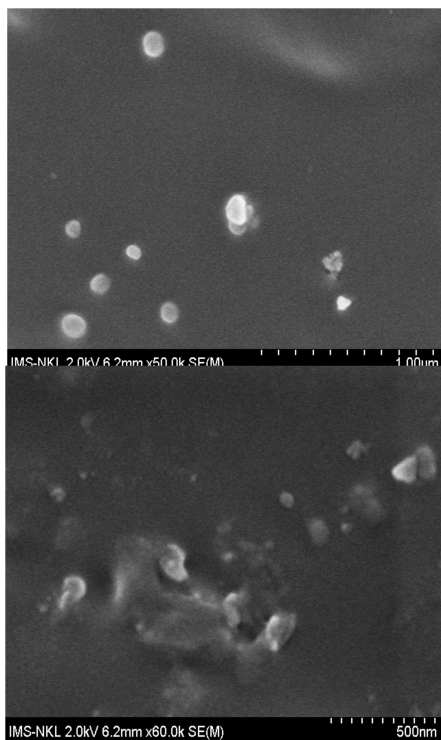
Tương tự độ giãn dài tương đối giảm rất ít từ 3,54% của PLA nguyên chất xuống 3,39% của vật liệu chứa 0,04% hạt lai. Như vậy mức độ giảm không đáng kể, hay nói cách khác khi cho hạt lai vào PLA với hàm lượng khảo sát không ảnh hưởng nhiều đến độ giãn dài khi đứt.

Với ứng suất đàn hồi của vật liệu nanocomposite giảm khi hàm lượng hạt lai nano Ag/TiO₂ tăng lên. Cụ thể, ứng suất đàn hồi giảm từ 1582,9MPa của riêng PLA xuống 1478,9MPa của vật liệu nanocomposite với 0,05% hạt lai. Tuy nhiên sự giảm này không nhiều vì hàm lượng hạt lai sử dụng rất ít.

b) Hình ảnh SEM của vật liệu nanocomposite

Mẫu vật liệu nanocomposite giữa PLA và hạt lai nano Ag/TiO₂ được chụp ảnh SEM. Kết quả được thể hiện trên hình 3.

Trên hình 3 cho thấy, các hạt lai đã được bao bọc và phân tán trong nhựa PLA. Quá trình phối trộn vật liệu đã thành công.



Hình 3. Ảnh SEM vật liệu nanocomposite của PLA và hạt lai nano Ag/TiO₂

c) Khả năng kháng khuẩn của vật liệu nanocomposite

Vật liệu nanocomposite PLA và hạt lai nano Ag/TiO₂ được tiến hành đo khả năng kháng khuẩn. Kết quả đo khả năng kháng khuẩn được thể hiện trên bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất diệt khuẩn của vật liệu nanocomposite với các chủng vi sinh vật

Hàm lượng hạt lai Ag/TiO ₂ (%)	Hiệu suất diệt các chủng vi sinh vật		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>
0	0	0	0
0,01	20	29	34
0,02	43	67	70
0,03	76	82	86
0,04	91	100	100
0,05	100	100	100

Ở hàm lượng hạt lai nano Ag/TiO₂ trong mẫu là 0,01%, thì hiệu suất diệt đối với *S.aureus* ATCC 25923 là 20%, còn đối với *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) và *E.coli* ATCC 25922 thì hiệu suất cao hơn, là 29% và 34%. Sau đó hiệu suất diệt đối với các chủng tăng nhanh khi nồng độ hạt lai nano Ag/TiO₂, và tăng chậm dần khi gần đạt đến hiệu suất diệt 100%.

Salmonella typhimurium (ATCC 14028) và *E.coli* ATCC 25922 có hiệu suất diệt khuẩn khá giống nhau. Trên bảng 3 cho thấy các số liệu này gần bằng nhau. Trong khi đó *S.aureus* ATCC 25923 chỉ bị diệt hoàn toàn khi nồng độ hạt lai nano Ag/TiO₂ là 0,05%. Qua đó cho thấy hiệu suất diệt khuẩn của *S.aureus* ATCC 25923 yếu hơn.

4. KẾT LUẬN

Quá trình nghiên cứu đã tổng hợp hệ hạt lai nano Ag/TiO₂ bằng phương pháp sử dụng tác nhân khử. Phân

tích các đặc trưng của hạt lai bằng phương pháp vật lý hiện đại như: XRD và TEM cho thấy đã tổng hợp được hạt lai có nano Ag phân bố trên TiO₂.

Chế tạo thành công vật liệu tổ hợp nanocomposite kháng khuẩn trên cơ sở hạt lai nano Ag/TiO₂ và PLA. Khi thêm hạt lai vào thì tính chất cơ lý của vật liệu thay đổi không nhiều. Thứ khả năng diệt khuẩn của vật liệu nanocomposite thấy rằng: *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) và *E.coli* ATCC 25922 có hiệu suất diệt khuẩn khá giống nhau. Khả năng diệt hoàn toàn ở lượng hạt lai sử dụng là 0,04%. Trong khi đó *S.aureus* ATCC 25923 chỉ bị diệt hoàn toàn khi hàm lượng hạt lai nano Ag/TiO₂ là 0,05%. Qua đó cho thấy khả năng diệt khuẩn của *S.aureus* ATCC 25923 yếu hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Haribhau Gholap, Sambhaji Warule, Jaiprakash Sangshetti, Gauri Kulkarni, Arun Banpurkar, Surekha Satpute, Rajendra Patil, 2016. *Hierarchical nanostructures of Au@ZnO: antibacterial and antibiofilm agent*. Appl Microbiol Biotechnol, DOI 10.1007/s00253-016-7391-1.

[2]. Kondala T. R., Jagadeeswara Rao Ch., Kasi Viswanath I.V., Murthy Y. L. N., 2015. *Anti Microbial Activity of Nanosilverferrite Composite*. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 4 (9) 8590-8595.

[3]. Bhupendra C., Anjana K. V., Nidhi A., Upadhyay R. V., Mehta R. V., 2009. *Enhanced Antibacterial Activity of Bifunctional Fe₃O₄-Ag Core-Shell Nanostructures*. Nano Research 2, 955-965

[4]. Nor Nisa Balqis Mohammad, Agus Arsad, Nur Syazana Abdullah Sani, Muhammad HilmiBasri, 2017. *Effect of Compatibilisers on Thermal and Morphological Properties of Polylactic Acid/Natural Rubber Blends*. Chemical engineering tranctions Vol. 56.

[5]. Hyun Geun Ock, Doo Hyun Kim, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee, João Manuel Maia, 2016. *Macromolecular Nanotechnology Effect of organoclay as a compatibilizer in poly (lactic acid) and natural rubber blends*. European Polymer Journal 76, 216–227.

[6]. K. Pongtanayut, C. Thongpin, O. Santawitee, 2013. *The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends*. Energy Procedia 34, 888 - 897, 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES2012).

[7]. Yun Huang, Chunmei Zhang, Yonghao Pan, Yuli Zhou, Long Jiang, Yi Dan, 2013. *Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA*. Polymer Degradation and Stability 98, 943-950.

[8]. Kondala T. R., Jagadeeswara Rao Ch., Kasi Viswanath I.V., Murthy Y. L. N., 2015. *Anti Microbial Activity of Nanosilverferrite Composite*. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 4 (9) 8590-8595.

[9]. S. Zhang, G. Sun, Y. He, R. Fu, Y. Gu, S. Chen, 2017. *Preparation, characterization, and electrochromic properties of nanocellulose-based polyaniline nanocomposite films*. ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (19), 16426-16434.

[10]. L. P. Sung, J. Comer, A.M. Forster, et al., 2008. *Scratch behavior of nano-alumina/polyurethane coatings*. J. Coat. Technol. Res. (JCTR) 5 (4), 419-430.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen The Huu¹, Trinh Thi Hai¹, Nguyen Minh Viet¹, Dang Huu Trung¹, Do Thi Mai Huong²

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry

²University of Fire Fighting and Prevention, Hanoi