

Ảnh hưởng của nano bạc đến tính chất của màng PVA/D-glucose/Agar

Nguyễn Thị Thương*, Phạm Trần Bảo Trân

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Đại học Nguyễn Tất Thành.

*nthithuong@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu sử dụng nano bạc để cải thiện tính chất cơ lí, tính kỵ nước và hoạt tính kháng khuẩn của màng PVA/D-glucose/Agar. Màng hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp đổ màng. Kết quả ATR-FTIR cho thấy không có sự tương tác hóa học giữa nano bạc với các thành phần polymer trong màng, vì vậy độ tan và độ trương của màng PVA/D-glucose/Agar không bị ảnh hưởng khi kết hợp với nano bạc. Đặc biệt, nhờ hoạt tính kháng khuẩn tăng, màng kết hợp nano bạc hứa hẹn tiềm năng ứng dụng lớn trong bảo quản thực phẩm.

Nhận 28.01.2021

Được duyệt 27.03.2021

Công bố 09.04.2021

Từ khóa

Poly (vinyl alcohol),
Agar, D-glucose, nano
bạc, màng kháng khuẩn

© 2021 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Poly (vinyl alcohol) (PVA) là một hợp chất cao phân tử, được hình thành từ phản ứng polymer hóa các hợp chất vinyl. PVA có nhiều đặc tính nổi trội có khả năng phân hủy sinh học, tính tương hợp sinh học cao, không có độc tính và khi đã được khâu mạch màng mỏng thì có những tính chất cơ học ưu việt như có tính năng cơ - lí tốt, có độ thấm nước và khí oxi cao. Tuy nhiên, do có nhiều nhóm hydroxyl trong mạch phân tử nên PVA khá nhạy với các phân tử nước, làm giảm một số đặc tính của PVA, dẫn đến hạn chế việc sử dụng trong nhiều lĩnh vực [1,2]. Cho đến nay, có rất nhiều phương pháp biến tính khác nhau đã và đang được đề xuất, chẳng hạn, dùng các tác nhân vật lí hoặc hóa học để tiến hành khâu mạch PVA nhằm cải thiện những tính chất đặc biệt như khả năng kháng oxi hóa, kháng khuẩn và tính chất cơ lí của màng PVA. Trước đây, nhóm tác giả đã kết hợp thành công D-glucose và Agar vào màng PVA và ứng dụng trong loại bỏ màu thuốc nhuộm [3].

Hạt nano bạc (AgNPs) có dạng cầu, kích thước từ (1 ÷ 100) nm, có diện tích bề mặt riêng và hiệu ứng bề mặt rất lớn. AgNPs và các hợp chất của bạc thể hiện

tính độc đối với vi khuẩn, virus, tảo và nấm. Tuy nhiên, khác với các kim loại nặng khác (chì, thủy ngân,...), bạc không thể hiện tính độc đối với con người. AgNPs có khả năng phân tán ổn định trong các loại dung môi khác nhau (trong cả các dung môi phân cực và không phân cực). Ngoài ra, AgNPs có độ bền hóa học cao, không bị biến đổi dưới tác dụng của ánh sáng và các tác nhân oxi hóa khử thông thường. Chính vì vậy, gần đây AgNPs đã được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm và kết hợp vào các vật liệu cho ứng dụng băng bó vết thương bởi tính kháng khuẩn cũng như khả năng cải thiện tính chất cơ lí. Điển hình như kết hợp AgNPs vào màng PVA/bacterial nanocellulose biến tính giúp cải thiện độ đàn hồi và ức chế sự phát triển của vi khuẩn *E. coli* [4], tương tự khi kết hợp AgNPs vào PVA/CS giúp cải thiện độ bền kéo cũng như tăng khả năng kháng khuẩn *E. coli*, *S. aureus* [5,6], kết hợp AgNPs vào màng PVA cho các ứng dụng đóng gói thực phẩm kháng khuẩn, kết quả cho thấy vật liệu có khả năng ức chế các vi sinh vật trên trái cây trong 10 ngày ở nhiệt độ phòng [7]. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi kết hợp AgNPs vào màng PVA/D-glucose/Agar nhằm cải thiện khả

năng kháng khuẩn cũng như tính chất cơ lí của màng tạo thành.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Poly (vinyl alcohol) ($M = 160$ g/mol, độ thủy phân (86,5 ÷ 89,0) %), và D-(+)-Glucose monohydrate ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) là sản phẩm thuộc Công ty HIMEDIA, Ấn Độ. Agarose power được cung cấp bởi Công ty VWR BHD Prolabo Chemicals, Singapore. Ethanol ($\geq 99,5$ % purity) được cung cấp từ Công ty VN-Chemsol, Việt Nam. Dung dịch bạc (1 000 ppm) được cung cấp từ Công ty DKSH, Việt Nam.

2.2 Phương pháp chế tạo màng

Màng PVA/D-glucose/Agar được tổng hợp theo quy trình được báo cáo trong nghiên cứu trước của nhóm chúng tôi [3]. Trong nghiên cứu hiện tại, chúng tôi phối trộn AgNPs ở các nồng độ khác nhau vào màng PVA/D-glucose/Agar theo tỉ lệ PVAD-glucose/agar đã tối ưu trong nghiên cứu trước để cung cấp hoạt tính kháng khuẩn cho màng thu được, phù hợp cho ứng dụng bao gói nông sản. Hỗn hợp của dung dịch PVA 3 % (w/v), Agar 1 % (w/v) và D-glucose 1 % (w/v) được khuấy liên tục trong vòng 1 giờ để thu được dung dịch polymer đồng nhất. Sau đó, 30 % glycerol (v/v) được thêm vào hỗn hợp tạo màng như một chất hóa dẻo và hỗn hợp được khuấy trong 1 giờ. Trong giai đoạn sau, dung dịch tạo màng (PDA) được li tâm để loại bỏ bọt khí và cặn bẩn. Dung dịch nano bạc, được thêm vào dung dịch tạo màng với tỉ lệ 0,2 % ÷ 0,6 % (w/w) so với khối lượng PVA, được viết tắt tương ứng là PDA-AgNPs-0,2, PDA-AgNPs-0,4, và PDA-AgNPs-0,6. Khuấy siêu âm hỗn hợp 30 phút ở 60 °C để dung dịch nano bạc được phân tán đều. Màng được đổ trong đĩa petri nhựa, đường kính 90 mm và sấy khô ở 45 °C trong 48 giờ. Sau khi sấy khô, màng được tách khỏi đĩa và bảo quản ở 25 °C trong bình hút ẩm.

2.3 Phương pháp đánh giá cấu trúc màng

Sự tương tác của nano bạc lên các nhóm chức trong thành phần màng được xác định bằng phổ hồng ngoại phản xạ toàn phần tắt dần (ATR - FT-IR) và được đo trong khoảng (500 ÷ 4 000) cm^{-1} trên máy FT/IR 4700 type A. Tính chất cơ lí gồm độ bền kéo và độ giãn dài tại điểm đứt của màng được kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM – D882 trên máy Universal Testing Machine – YMH 4202.

2.4 Phương pháp đánh giá độ tan, độ trương, tính ưa nước và kỵ nước của màng

Để đánh giá bản chất ưa nước/kỵ nước của màng, góc thấm ướt của giọt nước khi tiếp xúc với bề mặt màng được thực hiện trên máy đo quang kế Theta (thiết bị KSV, Mỹ). Việc xác định độ tan, độ trương của màng được thực hiện theo phương pháp được báo cáo bởi Mittal và cộng sự [8] với một số thay đổi nhỏ. Màng được cắt thành hình vuông có cạnh (2,5 × 2,5) cm, sau đó các mẫu màng được sấy khô ở 50 °C trong 24 giờ thu được khối lượng khô ban đầu (M_1). Tiếp theo ngâm các mẫu màng trong 30 mL nước trong vòng 24 giờ. Sau 24 giờ, lượng nước còn lại được loại bỏ, các mẫu màng được sấy khô (M_2). Màng được sấy khô trong tủ sấy ở 50 °C trong 24 giờ để xác định khối lượng khô cuối cùng (M_3).

$$\text{Độ tan (\%)} = \frac{(M_1 - M_3)}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Độ trương (\%)} = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \times 100 \quad (2)$$

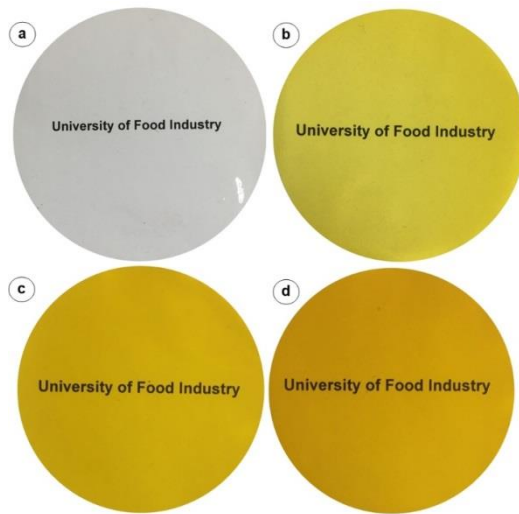
2.5. Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn

Khả năng kháng khuẩn của màng được xác định bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch theo Bektas Tepe và cộng sự [9] với một số biến tính nhỏ. Các chủng vi sinh vật thử nghiệm (*Staphylococcus aureus* NRRL B-313, *Pseudomonas aeruginosa* NRRL B-14781, và *Escherichia coli* NRRL B-409) được chuẩn bị, môi trường thạch thường, đĩa petri khử trùng, cồn, các dụng cụ trải khuẩn. Màng được cắt thành hình vuông cạnh (1 x 1) cm, sau đó đặt lên bề mặt thạch đã trải khuẩn (sử dụng 100 μ L khuẩn 2×10^6 CFU/mL), sau đó ủ ở 37 °C trong 24 giờ. Cuối cùng, mẫu được lấy ra đo đường kính vòng kháng hình thành trên bề mặt thạch theo đơn vị mm. Tất cả mẫu được thực hiện 2 lần để lấy giá trị trung bình và sai số.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh màng

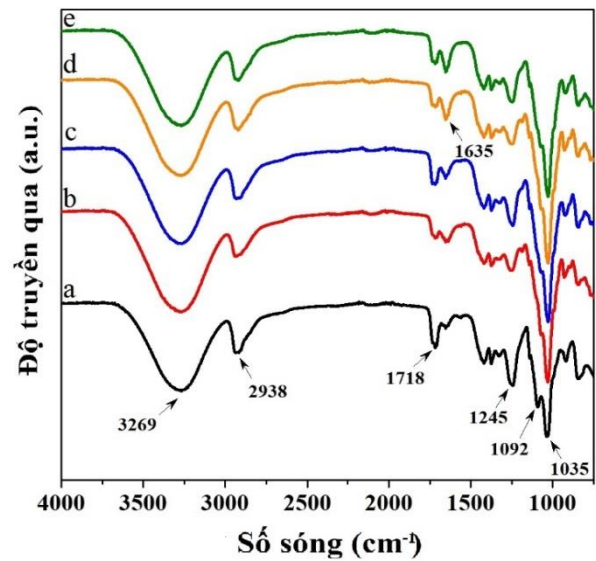
Hình ảnh của màng được trình bày qua Hình 1. Kết quả cho thấy màng PDA trong suốt, bóng loáng, phẳng và có độ truyền qua tốt khi thấy được những đoạn chữ bên dưới màng. Màng PDA kết hợp với nano bạc có màu vàng tăng dần đến đậm khi tăng hàm lượng nano bạc 0,2 %, 0,4 % và 0,6 % (w/v) trong màng hỗn hợp nhưng vẫn giữ được độ bóng so với mẫu PDA ban đầu.



Hình 1 Ảnh màng a) PDA, b) PDA-AgNPs-0,2, c) PDA-AgNPs-0,4 và d) PDA-AgNPs-0,6

3.2 Phân tích quang phổ hồng ngoại

Phương pháp ATR-FTIR được sử dụng để nhận diện các nhóm chức trên bề mặt và xác định tương tác có thể có giữa các thành phần trong màng hỗn hợp. Màng PVA thể hiện các đỉnh đặc trưng tại vùng số sóng $3\ 269\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm -OH được hình thành bởi các nhóm hydroxyl và nước, $2\ 938\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho sự dao động giữa C-H của nhóm -CH₂, $1\ 718\text{ cm}^{-1}$, $1\ 635\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động C=O của nhóm vinyl acetate của PVA, sự dao động của peak $1\ 245\text{ cm}^{-1}$ thể hiện đặc trưng của liên kết C-H trong phân tử, $1\ 035\text{ cm}^{-1}$ thể hiện sự dao động của C-O trong nhánh ancol. Khi kết hợp Agar và D-glucose vào PVA, chân của nhóm -OH mở rộng và cường độ của nhóm -OH tăng ($3\ 000 \div 3\ 500$) cm^{-1} . Ngoài ra, cường độ peak ở $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ với dao động của C=O giảm đáng kể, điều này cho thấy tương tác hydrogen giữa PVA, Agar, D-glucose và Glycerol [10]. Sự dịch chuyển peak ở $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ sang peak $1\ 035\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động C-O-O-H của nhóm cacboxyl, liên kết O-H của vòng phenol và liên kết C-O của mạch ancol [11]. So với màng PDA, phổ ATR-FTIR của màng PDA kết hợp với nano bạc không có sự thay đổi về cường độ và sự dịch chuyển peak so với phổ PDA và vì vậy có thể thấy không có sự tương tác giữa PDA với nano bạc trong cấu trúc màng. Kết quả tương ứng của Sarwar [12] và cộng sự chỉ ra rằng việc bổ sung AgNPs không có ảnh hưởng đến cấu trúc của màng PVA/nanocellulose.



Hình 2 Phổ ATR-FTIR của a) PVA, b) PDA, c) PDA-AgNPs-0,2, d) PDA-AgNPs-0,4 và e) PDA-AgNPs-0,6

3.3 Tính chất cơ lí của màng

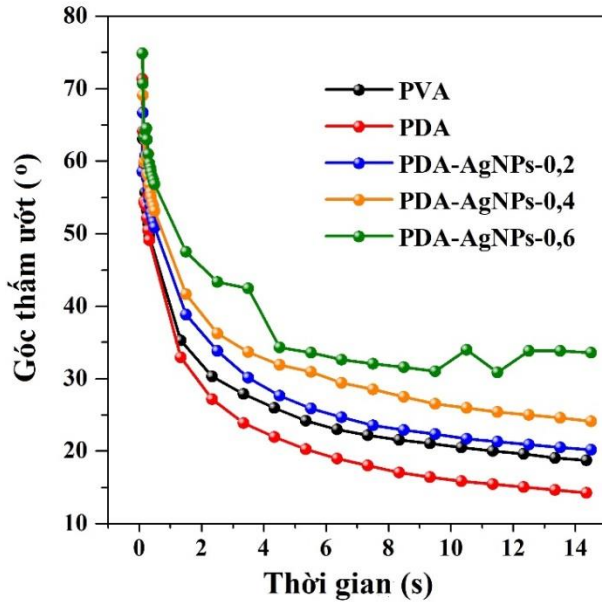
Tính chất cơ lí của màng được đánh giá thông qua độ bền kéo và độ giãn dài tại điểm đứt và được quan sát trong Bảng 1. Kết quả cho thấy độ bền kéo và độ giãn dài tại điểm đứt tương ứng của màng PDA là $(7,49 \pm 0,45)$ MPa và $(179,59 \pm 5,74)$ %. Khi kết hợp với nano bạc, độ bền kéo và độ giãn dài tại điểm đứt của màng tăng. Điều này có thể là do AgNPs đóng vai trò chất độn gia cường cho polymer nên độ bền kéo tăng, độ giãn dài tăng dẫn đến sự gia tăng độ sắp xếp có trật tự của PDA sau khi thêm nano bạc hoặc do sự hình thành liên kết hydro, tương tác giữa AgNPs và polymer. Sự gia tăng tương tự về giá trị độ bền kéo và giãn dài khi đứt cũng được tìm thấy trong nghiên cứu kết hợp AgNPs vào PVA/nano-cellulose của Sarwar và cộng sự [12].

Bảng 1 Tính chất cơ lí của màng PDA và PDA kết hợp với nano bạc

	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài tại điểm đứt (%)
PDA	$7,49 \pm 0,45$	$179,59 \pm 5,74$
PDA-AgNPs-0,2	$11,16 \pm 0,83$	$170,29 \pm 6,86$
PDA-AgNPs-0,4	$12,09 \pm 0,28$	$237,12 \pm 5,56$
PDA-AgNPs-0,6	$12,08 \pm 0,37$	$300,24 \pm 22,22$

3.4 Tính ưa nước/kị nước, độ tan, độ trương của màng
Góc thấm ướt là một thông số để xác định tính chất kị nước và ưa nước của bề mặt vật liệu. Góc thấm ướt

càng nhỏ thì tính ưa nước càng cao. Sự thay đổi góc thấm ướt theo thời gian được quan sát trong Hình 3. Khi thêm agar và D-glucose, góc thấm ướt của màng PDA giảm so với màng PVA.



Hình 3 Góc thấm ướt của màng

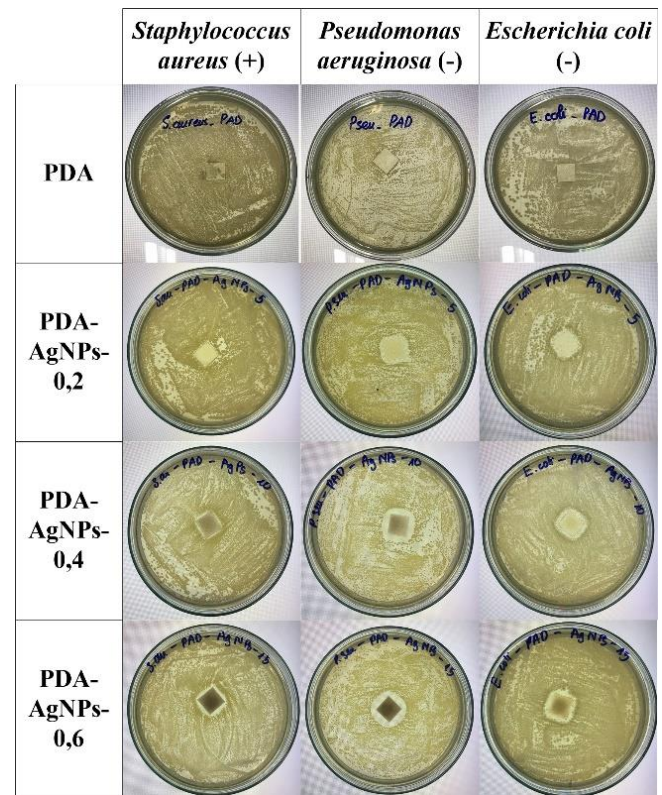
Khi thêm nano bạc vào màng, góc thấm ướt tăng dần theo nồng độ 0,2 % ÷ 0,6 % (w/v), điều này có thể do sự phân bố của nano bạc trên bề mặt màng làm cho bề mặt màng nhám và trở nên kỵ nước hơn. Như vậy, sự kết hợp của nano bạc đã cải thiện tính kỵ nước trên bề mặt màng PVA/D-glucose/Agar.

Độ trương của màng được cho là khả năng tương tác với phân tử nước và giữ nước trong cấu trúc của nền polymer, trong khi độ tan là tỉ lệ của các thành phần rắn trong màng sau khi ngâm màng trong nước. Từ kết quả Bảng 2 có thể thấy độ tan của màng hỗn hợp không thay đổi nhiều sau khi kết hợp nano bạc vào PDA. Trong khi độ trương tăng nhẹ khi kết hợp nano bạc vào màng hỗn hợp.

3.5 Hoạt tính kháng khuẩn của màng

Kết quả kháng khuẩn (Hình 4) cho thấy màng PDA không có khả năng kháng khuẩn. Khi thêm nano bạc, đường kính kháng khuẩn của màng tăng lên tương ứng với nồng độ (0,2 ÷ 0,6) % w/v và khả năng kháng mạnh nhất đối với chủng *Pseudomonas aeruginosa* sau đó là *Escherichia coli* và cuối cùng là *Staphylococcus aureus*, chứng tỏ khả năng kháng khuẩn của nano bạc với Gram âm tốt hơn với so với Gram dương. Cụ thể đường kính kháng khuẩn của màng PDA kết hợp với nano bạc nồng độ (0,2; 0,4 và

0,6) % w/v lần lượt là (13,0 ± 0,0) mm, (17,0 ± 0,0) mm và (18,0 ± 0,5) mm đối với *Pseudomonas aeruginosa*, và đối với khuẩn *Staphylococcus aureus* đường kính kháng khuẩn lần lượt là (0,0 ± 0,0) mm, (13,8 ± 0,4) mm và (15,3 ± 0,4 mm). Điều này được giải thích do vi khuẩn Gram âm có màng ngoài tích điện âm với lớp peptidoglycan mỏng dễ dàng cho nano bạc xâm nhập vào bên trong [13]. Trong khi với vi khuẩn Gram dương, nano bạc cho hoạt tính kháng khuẩn yếu hơn, điều này có thể là do thành tế bào của vi khuẩn Gram dương dày hơn thành tế bào của vi khuẩn Gram âm [12].



Hình 4 Hình ảnh kháng khuẩn của màng PDA, PDA-AgNPs-0,2, PDA-AgNPs-0,4 và PDA-AgNPs-0,6

4 Kết luận

Những kết quả thu được cho thấy màng PVA/D-glucose/Agar kết hợp với nano bạc đã được thử nghiệm thành công. Sự kết hợp nano bạc đã cải thiện được đáng kể tính chất cơ lí, tính kỵ nước và hoạt tính kháng khuẩn của màng PVA/D-glucose/Agar. Kết quả SEM cho thấy màng tạo thành có sự hiện diện của nano bạc trên bề mặt. Các kết quả ATR-FTIR cũng chỉ ra việc thêm nano bạc không làm ảnh hưởng đến liên kết giữa các thành phần PVA, Agar, D-glucose và

nano bạc. Vì vậy không làm thay đổi độ tan, độ trương của màng. Tuy nhiên, hoạt tính kháng khuẩn của màng PVA/D-glucose/Agar được cải thiện đáng kể với sự kết hợp của nano bạc, do đó màng tạo thành đáp ứng được những tính chất quan trọng của màng bao gói thực phẩm. Dựa vào khả năng kháng khuẩn và tính chất cơ lí tốt, màng PDA-AgNPs-0,2 được xem là

một ứng cử viên phù hợp cho ứng dụng bảo quản nông sản.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, đề tài mã số 20210.01.18 /HĐ-NCKH.

Tài liệu tham khảo

1. Tomás J. Madera-Santana, Yolanda Freile-Pelegrin, Antonio Azamar, Physicochemical and morphological properties of plasticized poly(vinyl alcohol)-agar biodegradable films, *Int. J. Biol. Macromol.* 69 (2014), pp. 176–184.
2. Edwin Marin, John Rojas, Yhors Ciro, A review of polyvinyl alcohol derivatives Promising materials for pharmaceutical and biomedical applications, *African J. Pharm. Pharmacol.* 8 (2014), pp. 674–684.
3. T. Thi, T. Khoa, X. Bui, V. Doan, Journal of Water Process Engineering Removal of cationic dye using polyvinyl alcohol membrane functionalized by D-glucose and agar, *J. Water Process Eng.* 40 (2021) 101982. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101982>.
4. W. Wang, Z. Yu, F.K. Alsammaraie, F. Kong, M. Lin, A. Mustapha, Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol-modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles, *Food Hydrocoll.* 100 (2020) 105411. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105411>.
5. Mao Ye, Pravansu Mohanty, Gargi Ghosh, Morphology and properties of poly vinyl alcohol (PVA) scaffolds Impact of process variables, *Mater. Sci. Eng. C.* 42 (2014), pp. 289–294.
6. V.K.H. Bui, D. Park, Y.C. Lee, Chitosan combined with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles for antimicrobial wound healing applications A mini review of the research trends, *Polymers (Basel)*. 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9010021>.
7. J.C.R. Kowsalya E, MosaChristas K, Balashanmugam P, Tamil Selvi A, Biocompatible silver nanoparticles/poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers for potential antimicrobial food packaging applications, *Food Packag. Shelf Life.* 21 (2019) 100379.
8. A. Mittal, S. Garg, D. Kohli, M. Maiti, A.K. Jana, S. Bajpai, Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films, *Carbohydr. Polym.* 151 (2016), pp. 926–938. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.037>.
9. B. Tepe, D. Daferera, A. Sokmen, M. Sokmen, M. Polissiou, Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller (Lamiaceae), *Food Chem.* 90 (2005), pp. 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.013>.
10. D. Hu, L. Wang, Fabrication of antibacterial blend film from poly (vinyl alcohol) and quaternized chitosan for packaging, *Mater. Res. Bull.* 78 (2016) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.02.025>.
11. Y. Liu, S. Wang, W. Lan, W. Qin, Development of ultrasound treated polyvinyl alcohol/tea polyphenol composite films and their physicochemical properties, *Ultrason. Sonochem.* 51 (2019), pp. 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.043>.
12. M.S. Sarwar, M.B.K. Niazi, Z. Jahan, T. Ahmad, A. Hussain, Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging, *Carbohydr. Polym.* 184 (2018), pp. 453–464. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.068>.
13. Ivan Sondi, Branka Salopek-Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004), pp. 177–182.

Effect of silver nanoparticles on the characteristic and properties of PVA/D-glucose/Agar film

Nguyen Thi Thuong*, Pham Tran Bao Tran
NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
*nthithuong@ntt.edu.vn

Abstract In present work, we introduced silver nanoparticles (AgNPs) into PVA/D-glucose/Agar film for the purpose of enhancing mechanical behavior, hydrophobicity, and antibacterial activity of the resultant film. The PVA/D-glucose/Agar films loading AgNPs were prepared via facile casting method. The ATR-FTIR results demonstrated no chemical interaction between AgNPs and polymer component formulated in films and thus, the swelling degree and solubility of resulting film was not affected by the addition of AgNPs. More importantly, the antibacterial activity of film with loading AgNPs was significantly revitalized and therefore it is a potentially promising material ideally suitable for food packaging application.

Keywords Poly (vinyl alcohol), Agar, D-glucose, silver nanoparticles, and antibacterial film