

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN CỦA MẪU VẢI QUÂN PHỤC TẦM DUNG DỊCH KEO BẠC NANO

Đến tòa soạn 22-11-2016

Nguyễn Thị Bích Hương

Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học Cơ bản, Học viện Hậu cần

Trịnh Ngọc Châu

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

Trần Thị Trang

Khoa Công nghệ Hóa học - Môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

SUMARY

MANUFACTURE, STUDY ANTIBACTERIAL ABILITY OF FABRICS UNIFORM WAS COATED COLLOID SILVER NANO

Silver nanoparticles which are highly effective in killing bacteria have been applied in many fields. One of its practical applications is that the silver nanoparticles are applied in textiles for creating antibacterial fabric. Nanoparticles of silver have been prepared by reduction of silver nitrate in ethylenglycol in the presence of polyvinylpyrrolidone with microwave heating. The UV - visible spectrum of the material shows a strong plasmon resonance band centered at 419 nm. The diameter of the silver particles defined by transmission electron microscopy showed that diameter is 6 - 10 nm. The cotton fabrics were immersed in nano silver colloid. The cytotoxic activities of the antibacterial cotton fabric have been evaluated for antiproliferative activity in vitro against. It was found that antibacterial activity increased with the increasing concentration of nano silver colloid.

Keywords: *nanoparticle, bacteria, silver nitrate, ethylenglycol, polyvinylpyrrolidone*

1. MỞ ĐẦU

Quân phục luôn gắn liền với đời sống bộ đội trong học tập, làm việc, rèn luyện, chiến đấu và sẵn sàng chiến đấu. Khi tham gia một số nhiệm vụ ở thao trường như hành quân, dã ngoại, diễn

tập... trong những thời tiết ẩm thấp, không có điều kiện thay giặt trang phục thường xuyên là điều kiện thuận lợi cho vi khuẩn xâm nhập vào quân phục và gây ra một số bệnh cho bộ đội. Chính vì vậy, việc nghiên cứu nhằm chế tạo ra

loại vải có khả năng diệt khuẩn là một yêu cầu vô cùng cấp thiết trong quân đội nói riêng và trong đời sống nói chung. Một số công trình nghiên cứu về nano đã đưa ra ứng dụng của nano bạc trong xử lý nhiễm khuẩn với đặc tính như không gây độc hại cho con người, không gây kích ứng da [3, 5, 7]... Trong bài báo này, nhóm tác giả sẽ đưa ra qui trình tổng hợp keo bạc nano, qui trình tẩm keo bạc nano lên một số mẫu vải dùng để may quân phục và nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn của vải tẩm keo bạc nano đó.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất



Vải sử dụng trong thí nghiệm này được cung cấp bởi Tổng công ty may 28, Bộ Quốc phòng. Tên vải: Popeline Pevi Olive sẫm - K13, thành phần: Polyeste 65%/Visco 35% và Popeline pevi trắng HQ + CSB K13, thành phần: Polieste 65%/visco 35%.

Các hóa chất được sử dụng trong tổng hợp đều là các hóa chất tinh khiết gồm: bạc nitrat (AgNO_3), etilenglycol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) của Merk, polyvinylpyrrolidon (PVP) ($((\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, $M = 55.000\text{g/mol}$) của Ấn Độ.

2.2. Kỹ thuật thực nghiệm

Phổ UV - Vis được đo trên máy V630 của hãng Jasco Nhật Bản, tại bộ môn Hóa vô cơ, khoa Hóa học, ĐHKHTN, ĐHQGHN với bước sóng từ 200 - 800 nm. Ảnh FE - SEM và TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử phát xạ trường (model S4800 của hãng HITACHI Japan) và bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (model JEM - 1010 của hãng JEOL, Nhật bản) tại phòng thí nghiệm siêu cấu trúc, Viện Vệ sinh dịch tễ TW. Hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu vải

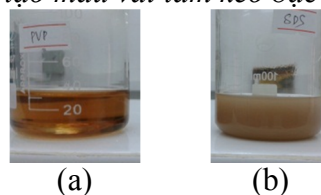
được thực hiện ở Khoa vi sinh - sinh học Trường Đại học Dược Hà Nội.

2.3. Thực nghiệm

a) Phương pháp chế tạo keo bạc nano

Hút 30 ml $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt loại 100 ml, cân 0,2 g chất bảo vệ vào cốc và đưa lên máy khuấy từ, khuấy liên tục trong thời gian 1 giờ ở 80°C . Thêm tiếp vào cốc 0,04 g AgNO_3 và khuấy tiếp trên bếp ở điều kiện trên hoặc gia nhiệt trong lò vi sóng ở các khoảng thời gian khác nhau. Dung dịch keo bạc nano có màu đặc trưng.

b) Chế tạo mẫu vải tẩm keo bạc nano



Hình 1: Dung dịch keo bạc nano điều chế được với chất bảo vệ PVP (a) và SDS (b)

Các mẫu vải sau khi giặt sạch lớp hồ mềm được ngâm trong dung dịch keo bạc nano 100%, dung dịch keo pha loãng bằng etilenglycol theo các tỉ lệ thể tích 1:1; 1:2; 1:3 và 1:4 trong thời gian 2 h. Sau đó, miếng vải được làm khô trong tủ sấy ở 80°C trong 15 phút, giặt 5 lần bằng nước cất và cuối cùng lại được làm khô lại trong tủ sấy ở 80°C trong 15 phút. Sau khi chế tạo các tấm vải ngâm tẩm trong dung dịch keo bạc nano chúng tôi tiến hành giặt 5 lần và 10 lần đối với một số mẫu vải.

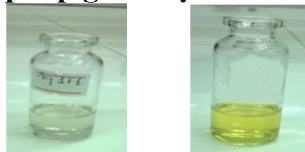
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của chất bảo vệ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất bảo vệ PVP và SDS cho thấy: với chất bảo vệ SDS tạo thành dung dịch màu xám đen dạng huyền phù (hình 1b). Dung dịch này khi lắng lọc bằng phương pháp quay li tâm thì thấy xuất hiện kết tủa xám. Với chất bảo vệ PVP cho dung dịch màu vàng đặc trưng của keo bạc nano (hình 1a) [2, 6]. Vì vậy,

chúng tôi đã quyết định lựa chọn PVP làm chất bảo vệ cho quá trình điều chế dung dịch keo bạc nano.

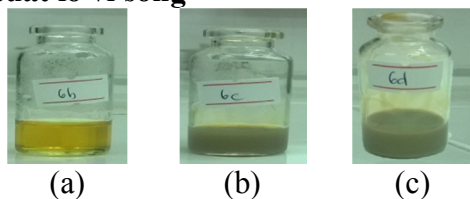
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của phương pháp gia nhiệt



(a) (b)
Hình 2: Dung dịch keo bạc nano điều chế trên bếp khuấy từ (a) và trong lò vi sóng (b)

Với chất bảo vệ là PVP, chúng tôi lựa chọn khảo sát gia nhiệt trên bếp từ ở 80°C trong vòng 1 giờ và gia nhiệt trong lò vi sóng với thời gian 3 phút ở công suất 100 W. Kết quả cho thấy khi gia nhiệt bằng bếp khuấy từ thu được dung dịch trong suốt, không màu (Hình 2). Gia nhiệt trong lò vi sóng được dung dịch trong suốt có màu vàng đặc trưng của keo bạc nano [6]. Từ kết quả này, chúng tôi lựa chọn phương pháp điều chế keo bạc nano với tiền chất là AgNO_3 , chất khử là $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, chất bảo vệ là PVP có gia nhiệt trong lò vi sóng.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của công suất lò vi sóng



(a) (b) (c)
Hình 3: Dung dịch keo bạc nano điều chế ở công suất 100W (a); 200 W (b) và 230W (c)

Để khảo sát ảnh hưởng của công suất lò vi sóng, chúng tôi tiến hành một số thí nghiệm khác nhau với công suất lần lượt là 100; 200; 230 W (hình 3).

Kết quả dung dịch điều chế ở công suất lò 100 W thu được dung dịch keo bạc

nano có màu vàng đặc trưng (hình 3a) và dung dịch điều chế ở công suất lò 200 và 230 W thu được dung dịch màu xám (hình 3b, c). Từ kết quả khảo sát này, chúng tôi chọn phương pháp điều chế keo bạc nano ở công suất lò vi sóng là 100 W.

3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian gia nhiệt

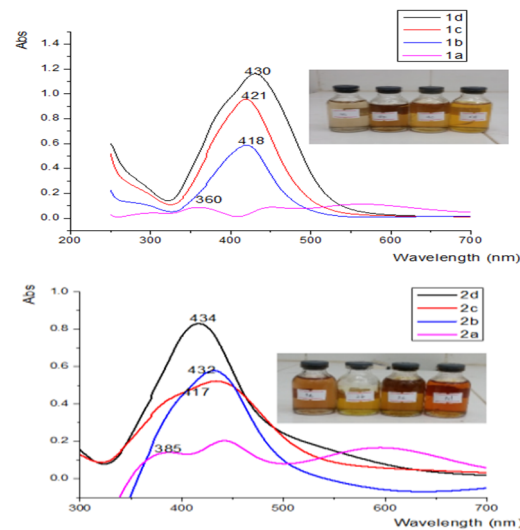
Thời gian gia nhiệt được chúng tôi lựa chọn khảo sát là 1, 2, 3 và 4 phút. Các thí nghiệm khảo sát được trình bày ở bảng 1. Các dải hấp thụ cực đại trên phổ UV - Vis được đưa ra trên hình 4.

Từ phổ UV - Vis của các mẫu keo bạc nano (hình 4) có thể nhận thấy khi thời gian tiếp xúc với vi sóng tăng thì đỉnh hấp thụ cũng dời về phía bước sóng cao hơn (từ 360 tăng lên 418, 421, 430 nm (nhóm 1) và từ 385 tăng lên 417, 432 và 434 nm (nhóm 2) tương ứng với thời gian tiếp xúc với vi sóng tăng từ 1 đến 2, 3 và 4 phút). Điều này được giải thích dựa trên hiệu ứng giam cầm lượng tử. Khi kích thước hạt tăng dần thì bước sóng hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng lớn (dịch chuyển đỏ). Khoảng chuyển dịch dải hấp thụ ở nhóm 1 (nồng độ AgNO_3 cao hơn) lớn nhóm 2 (ví dụ từ 1a với bước sóng 360 nm đến 1b là 418 nm thì từ 2a là 385 nm đến 2b chỉ là 417 nm).

Bảng 1: Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian gia nhiệt

STT	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (ml)	PVP (g)	AgNO_3 (g)	Thời gian gia nhiệt (phút)
1a	30	0,2	0,04	1
1b	30	0,2	0,04	2
1c	30	0,2	0,04	3
1d	30	0,2	0,04	4
2a	30	0,2	0,02	1
2b	30	0,2	0,02	2
2c	30	0,2	0,02	3
2d	30	0,2	0,02	4

Do cực đại hấp thụ khoảng 420 nm thì kích thước hạt bạc nano nhỏ và đồng đều nhất [1, 4]. Vì vậy, chúng tôi quyết định lựa chọn thời gian gia nhiệt trong lò vi sóng là 3 phút để điều chế dung dịch keo bạc nano.

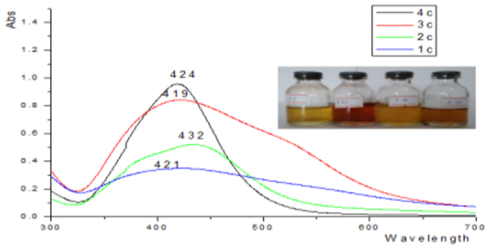


Hình 4. Phổ UV - Vis các dung dịch khảo sát theo thời gian gia nhiệt

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ về khối lượng chất bảo vệ và bạc nitrat
Để tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ các chất chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm sau đây với cùng tiền chất AgNO_3 , chất bảo vệ PVP, chất khử $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, thời gian gia nhiệt trong lò vi sóng ở công suất 100W là 3 phút, tỉ lệ khối lượng của $\text{AgNO}_3 : \text{PVP}$ lần lượt là 1 : 20; 1 : 15; 1 : 10; 1 : 5 (bảng 2).

Bảng 2: Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng $\text{AgNO}_3 : \text{PVP}$

STT	Tỷ lệ $\text{AgNO}_3 : \text{PVP}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (ml)	PVP (g)	AgNO_3 (g)	Thời gian gia nhiệt (phút)
1c	1:5	30	0,2	0,04	3
2c	1:10	30	0,2	0,02	3
3c	1:15	30	0,2	0,013	3
4c	1:20	30	0,2	0,01	3

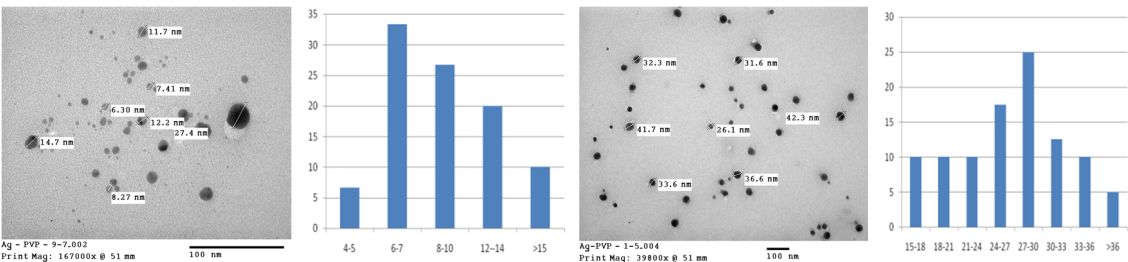


Hình 5: Phổ UV - Vis các dung dịch khảo sát theo tỉ lệ khối lượng $\text{AgNO}_3 : \text{PVP}$

Các mẫu 1c và 3c có cực đại hấp thụ ánh sáng dao động quanh các giá trị 420 nm, đây là bước sóng của dung dịch keo bạc nano có kích thước nhỏ và đồng đều nhất. Với những kết quả khảo sát này, chúng tôi quyết định chọn tỉ lệ khối lượng $\text{AgNO}_3 : \text{PVP}$ là 1 : 5 để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.6. Kết quả chụp TEM các mẫu keo bạc nano

Ảnh TEM mẫu 1c, 3c và giản đồ phân bố kích thước hạt được trình bày trên hình 6.



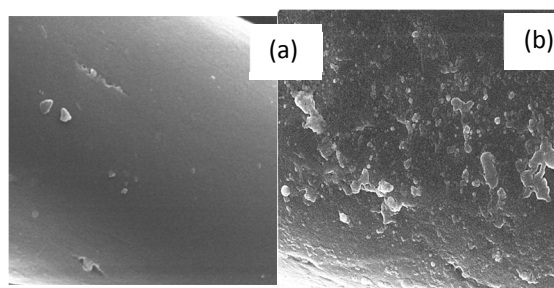
Hình 6: Ảnh TEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của mẫu 1c, 3c

Từ ảnh TEM và việc sử dụng phần mềm đo kích thước các đối tượng trên màn hình Perfect Screen Ruler chúng

tôi tính được kích thước trung bình của hạt bạc nano tạo thành ở mẫu 1c (9,3 nm) nhỏ hơn khá nhiều so với mẫu 3c

(23 nm). Và trên giản đồ phân bố kích thước hạt cho thấy mẫu 1c cũng phân bố đều và nhỏ hơn mẫu 3c, kích thước phân bố chủ yếu trong khoảng 6 đến 10 nm. Do đó, chúng tôi lựa chọn thí nghiệm điều chế keo bạc nano theo qui trình chế tạo mẫu 1c để tiến hành nghiên cứu tiếp theo. Điều kiện chế tạo mẫu keo bạc nano là: AgNO_3 : 0,04 g; PVP: 0,2 g; $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$: 30 ml; nhiệt độ, thời gian khuấy: 80°C , 60 phút; công suất lò vi sóng: 100 W; thời gian gia nhiệt: 3 phút.

3.7. Kết quả chụp SEM các mẫu vải



Hình 7: Hình ảnh SEM của sợi vải phóng đại 10000 lần của mẫu vải 2 chưa tẩm (a) và đã tẩm keo bạc nano (b)

Kết quả chụp SEM của mẫu vải 2 khi chưa ngâm trong dung dịch keo bạc nano và đã ngâm trong dung dịch keo bạc nano được lấy làm đại diện và được đưa ra trên hình 7.

Hình ảnh SEM của sợi vải trước khi ngâm tẩm là tương đối xù xì, điều này cho phép dự đoán về khả năng bám dính tốt của các hạt bạc nano trên bề mặt vải. Hàm lượng bạc nano bám dính trên sợi vải được xác định thông qua phương pháp phổ ASS.

3.8. Kết quả xác định hàm lượng bạc nano bám trên các mẫu vải bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (AAS)

Hàm lượng bạc nano bám vào các mẫu vải được xác định bằng phương pháp phân tích phổ AAS sau khi phá mẫu vải bằng dung dịch HNO_3 . Kết quả xác định được hàm lượng bạc bám dính trên vải trong hai mẫu vải mà chúng tôi đã ngâm tẩm được tính toán và đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3: Hàm lượng bám dính của bạc nano trên hai mẫu vải

Tỷ lệ thể tích giữa dung dịch keo bạc nano: etilenglycol	Hàm lượng Ag trong mẫu vải 1 (mg/kg)			Hàm lượng Ag trong mẫu vải 2 (mg/kg)		
	Số lần giặt					
	0 lần	5 lần	10 lần	0 lần	5 lần	10 lần
1 : 4	591	490	351	605	525	471
1 : 3	979	792	656	988	880	806
1 : 2	1115	993	843	1164	1084	1022
1 : 1	1596	1402	1322	1657	1549	1429
1 : 0	1810	1638	1555	1994	1876	1833

Từ bảng 3 có thể thấy khả năng bám dính của bạc lên các mẫu vải là khá tốt. Bằng chứng là hàm lượng trong vải từ 591 đến 1994 mg/kg, khả năng bám dính của mẫu vải 2 tốt hơn mẫu vải 1 và khả năng bám dính giảm không đáng kể sau 5, 10 lần giặt với hàm lượng từ 351 đến 1833 mg/kg. Như vậy, bước đầu có thể khẳng định phương pháp ngâm tẩm

được lựa chọn là phù hợp.

3.9. Kết quả thử hoạt tính sinh học của một số mẫu vải đã tẩm keo bạc nano

Các mẫu vải được xử lý sau khi được ngâm tẩm trong các dung dịch keo bạc nano ở các nồng độ khác nhau và 01 mẫu vải 1 ngâm trong keo bạc nano 100% sau khi giặt 5 lần làm đại diện để thử khả năng

kháng khuẩn, kháng nấm. Kết quả thử nghiệm với 2 mẫu vải lần lượt được đưa

ra trên bảng 4.

Bảng 4: Kết quả thử hoạt tính sinh học của hai mẫu vải

STT	Ký hiệu	B.pumillus	B.cereus	P.mirabilis	E. coli	Asp. sp.
		 (mm)	 (mm)	 (mm)	 (mm)	 (mm)
Mẫu vải 1						
1	1.1 (1 : 1)	11,24	11,40	11,27	10,25	10,74
2	1.2 (1 : 2)	10,55	11,34	10,77	9,57	10,00
3	1.3 (1 : 3)	10,35	11,36	10,70	9,04	10,01
4	1.4 (1 : 4)	10,03	10,63	10,39	8,67	9,61
5	Keo bạc nano 100% (1 : 0)	12,17	12,83	12,72	10,89	11,53
6	Sau giặt 5 lần	11,49	11,53	11,17	10,40	10,93
7	Chứng âm	0	0	0	0	0
8	Kháng sinh	13,07	18,47	19,17	19,22	12,69
Mẫu vải 2						
9	1.1 (1 : 1)	12,87	12,25	13,02	14,20	14,73
10	1.2 (1 : 2)	10,73	11,19	11,95	12,45	12,40
11	1.3 (1 : 3)	10,24	10,67	10,93	12,33	11,53
12	1.4 (1 : 4)	10,27	10,03	10,18	11,87	11,77
13	Keo bạc nano 100% (1 : 0)	14,47	14,62	15,43	15,61	9,53
14	Chứng âm	0	0	0	0	0
15	Kháng sinh	15,44	17,11	14,67	15,10	12,73

Kết quả thử hoạt tính sinh học của các mẫu vải đã tẩm dung dịch keo bạc nano cho thấy chúng đều thể hiện hoạt tính sinh học với các chủng khuẩn và nấm đem thử [7].

Nhìn chung mẫu vải 2 có đường kính vòng vô khuẩn trên các dòng khuẩn và nấm đem thử lớn hơn so với mẫu vải 1, cho thấy mẫu vải 2 có hoạt tính sinh học tốt hơn mẫu vải 1. Điều này có thể được giải thích do khả năng bám dính của bạc nano trên mẫu vải 2 tốt hơn mẫu vải 1 (bảng 4).

Đường kính vòng vô khuẩn trên các dòng khuẩn và nấm đem thử của hai mẫu vải cũng giảm dần khi tăng tỷ lệ pha loãng dung dịch keo bạc nano do hàm lượng bám dính của bạc nano trên các mẫu vải là ít đi.

4. KẾT LUẬN

Dung dịch keo bạc nano đã được chế tạo thành công với kích thước trung

bình của hạt bạc nano trong khoảng từ 9 - 23 nm. Tiền chất được sử dụng là bạc nitrat, chất bảo vệ polyvinyl pyrrolidon trong môi trường etylenglycol với sự hỗ trợ nhiệt của lò vi sóng. Tỷ lệ về khối lượng PVP : AgNO₃ là 1 : 5 ở công suất lò vi sóng 100 W trong thời gian 3 phút. Kết quả tẩm keo bạc nano lên hai mẫu vải dùng để may quân phục cho thấy khả năng bám dính của các hạt keo bạc nano khá tốt và các mẫu vải sau khi tẩm keo bạc nano cũng thể hiện hoạt tính sinh học tốt. Hy vọng, các kết quả nghiên cứu này sẽ góp thêm một ít dữ liệu cho việc nghiên cứu nhằm chế tạo ra các loại vải may quân phục có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. DandanZ., Tianyu Z., Jinbao G., Xiaohua F., Jie W. (2013), “Water-based ultraviolet curable conductive inkjet ink containing silver nano-

colloids for flexible electronics", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 424, pp. 1 - 9.

2. Ducamp-Sanguesa C., Herresa-Urbina R. and Figlarz M. (1992), *Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape*, Solid State Chem., 100, pp. 272 - 280.

3. Jegatheeswaran S., Selvam S., Sri Ramkumar V., Sundrarajan M. (2016), *"Novel strategy for f-HAp/PVP/Ag nanocomposite synthesis from fluoro based ionic liquid assistance: Systematic investigations on its antibacterial and cytotoxicity behaviors"*, Materials Science and Engineering: C (67), pp. 8 - 19.

4. Hongshui W., Xueliang Q., Jiang C., Shiyuan D. (2005), *"Colloids and*

Surfaces", Physicochem. Eng. Aspects, 256, pp. 111 - 115.

5. Kendouli S., Khalfallah O., Sobti N., Bensouissi A., Avci A., Eskizeybek V., Achour S. (2014) *"Modification of cellulose acetate nanofibers with PVP/Ag addition"*, Materials Science in Semiconductor Processing (28), pp. 13 - 19.

6. Navaladian S., Viswanathan B., Varadarajan T. K. and Viswanath R. P. (2008), *Microwave-assisted rapid synthesis of anisotropic Ag nanoparticles by solid state transformation*, Nanotechnology, 19, pp. 1 - 9.

7. Sally D. S., Mozghan B., Aravindan V. J., Susan A. R., and Charles B. (2007), *Synthesis and Study of Silver nanoparticles*, Journal of Chemical Education, 84 (2), pp. 322 - 325.

TỔNG HỢP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT(tiếp theo tr. 81)

4. YE Li-Juan, Li Qiang-guo, Zhou Yu-Lin (2008), *"Synthesis and characterization of rare earth complexes with thioproline and 1,10-phenanthroline"*, Journal of Xiangnan University, Vol.29(5), pp.83-86.

5. You-Meng Dan, Hua- Guang Yu, Qi Long, An- Xin Hou, Yi Liu, Song- Sheng Qu (2004), *Synthesis and calorimetric Study of rare earth complexes [Re(C₃H₇NO₂)₂(C₃H₄N₂)(H₂O)](ClO₄)₃ (Re: Sm, Eu, Dy, Er)"*, Thermochimica acta, 419, pp.169-172.

6. Yu Hui, He QiZhuang, Yang Jing, Zheng Wenjie (2006), *"Synthesis, characterization and antibacterial properties of rare earth (Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Re³⁺) complexes with L-aspartic acid and o-phenanthroline"*, Journal of rare earth, Vol.24, pp.4-8.

7. Zhou Meifeng, He Qizhuang (2008), *"Synthesis, characterization and biological properties of nano-rare earth complexes with L-glutamic acid and imidazole"*, Journal of rare earth, Vol 26(4), pp.473-477.