

**Nghiên cứu chế tạo vải kháng khuẩn
non - woven tấm nano bạc làm miếng
lót cho mũ bảo hiểm : Luận văn ThS.
Vật liệu và linh kiện Nano / Nguyễn
Văn Thuận ; Nghd. : TS. Nguyễn Thị
Phương Phong**

MỞ ĐẦU

Ngày nay, công nghệ nano đã và đang cuốn hút không chỉ các nhà nghiên cứu khoa học mà còn kể các ngành công nghiệp vì tính ứng dụng cao của nó đối với cuộc sống của con người. Đặc biệt các hạt keo nano kim loại có tính ứng dụng cao trong các ngành kỹ thuật dân dụng như trong sản xuất kính xe, gốm sứ, mỹ phẩm, y tế...[1]. Trong số các hạt keo nano kim loại, hạt keo nano Ag đang và được sử dụng rộng rãi trong những ứng dụng trong lĩnh vực y tế như được dùng trong gel rửa tay kháng khuẩn, làm khâu trang y tế, vải kháng khuẩn... vì hạt nano kim loại này có tính kháng khuẩn rất cao, không độc và không gây ra dị ứng da đối với cơ thể con người.

Trong luận văn này, dung dịch keo nano Ag được đưa lên nền vải nonwoven nhằm tạo ra các miếng lót diệt khuẩn cho mũ bảo hiểm. Keo nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp polyol với sự hỗ trợ nhiệt và sóng. Sau đó, chúng tôi sử dụng các phương pháp phân tích hoá lý như: UV - Vis, TEM vv... để đánh giá kích thước hạt nano Ag, cũng như xác định độ ổn định của hạt nano Ag theo thời gian. Từ đó, chọn ra dung dịch nano Ag ổn định nhất để cho thực hiện việc ngâm tẩm vải nonwoven. Tấm vải nonwoven sau khi được ngâm tẩm sẽ được kiểm tra độ bám dính nano Ag trên nền vải bằng kính hiển vi FE - SEM, ICP - AAS đồng thời kiểm tra khả năng diệt khuẩn (*E.Coli*, *S.Aureus*). Nội dung nghiên cứu của luận văn này bao gồm các mục như sau:

Hình 1.1. *Mối quan hệ giữa kích thước nanomet và các vật thể thông thường [3]*

1.1.2 Phân loại hạt nano

a. Hạt nano vô cơ

Các hạt vô cơ cấu trúc nano có kích thước, hình dạng và lỗ xốp khác nhau được tạo ra từ kim loại, oxit kim loại. Đặc điểm nổi bật nhất của các hạt nano vô cơ là khả năng dễ chế tạo và tính ứng dụng cao.

b. Hạt nano polymer

Các hạt nano polymer được hình thành từ quá trình cắt đứt và phân hủy mạch polymer dạng dài về dạng kích thước nano. Ứng dụng chủ yếu của các polymer nano là làm chất nền cho quá trình dẫn truyền thuốc

c. Nanotube

Nanotube được xem như là các tấm tự gắn kết, xuất phát từ các nguyên tử được sắp xếp trong các ống (tube). Hiện nay trong lĩnh vực thuốc và y tế, nhiều nhà khoa học đang nghiên cứu khả năng ứng dụng nanotube trong quá trình dẫn truyền thuốc

d. Tinh thể nano (nanocrystals)

Tinh thể nano là sự kết hợp các phân tử lại để hình thành thành tinh thể có kích thước nano. Các tinh thể nano được ứng dụng rộng rãi trong ngành vật liệu, kỹ thuật hóa học như các chấm lượng tử (quantum dot) trong hình ảnh sinh học

e. Hạt nano rắn lipid (solid lipid nanoparticles)

Các hạt lipid rắn là những lipid - nền tảng cấu thành từ những chất dẫn truyền thuốc dạng keo. Ưu điểm của các hạt nano lipid dạng rắn này là chúng có độ ổn định cao hơn so với liposome trong hệ thống sinh học. Ứng dụng chính của hạt nano rắn dạng lipid được dùng để dẫn truyền thuốc, hoặc làm chất mang cho các thuốc đáp tại chỗ.

1.2 Giới thiệu hạt nano Ag

1.2.1. Phương pháp chế tạo hạt nano kim loại

a. Phương pháp từ trên xuống (top - down) [12]

Phương pháp này sử dụng kỹ thuật nghiền và biến dạng để biến các vật liệu khối kim loại có kích thước lớn để tạo ra các vật liệu có kích thước nm,

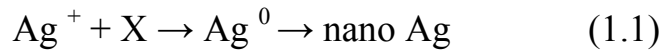
b. Phương pháp từ dưới lên (bottom - up) [12]

Đây là phương pháp khá phổ biến hiện nay để chế tạo hạt nano kim loại. Nguyên lý phương pháp này dựa trên việc hình thành các hạt nano kim loại từ các nguyên tử hay ion, các nguyên tử hay ion khi được xử lý bởi các tác nhân như vật lý, hóa học sẽ kết hợp với nhau tạo các hạt kim loại có kích thước nanomet.

1.2.2 Các phương pháp tổng hợp hạt nano Ag

a. Phương pháp khử hóa học

Phương pháp khử hoá học sử dụng chủ yếu các tác nhân hóa học để khử ion bạc tạo thành bạc kim loại và sau đó chúng kết tụ lại tạo thành các hạt nano bạc kim loại. Nguyên lý cơ bản của phương pháp khử hóa học được thể hiện theo biểu thức 1.1.:



b. Phương pháp vật lý

Tương tự phương pháp hoá học, phương pháp vật lý sử dụng các tác nhân vật lý như điện tử, sóng điện từ như tia UV, tia laser, gamma [17], để khử ion bạc tạo thành hạt nano bạc. Biểu thức 1.4 thể hiện qui trình tạo ra hạt nano Ag bằng phương pháp vật lý.



c. Phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học sử dụng các tác nhân như vi khuẩn, vi rút có khả năng khử ion bạc tạo nguyên tử bạc kim loại [18]. Dưới tác dụng của vi khuẩn, vi rút ion bạc sẽ bị chuyển thành hạt nano bạc.



1.2.3 Các loại polymer ổn định hạt nano Ag

Để giải quyết vấn đề kết tụ nhanh của các hạt nano Ag theo thời gian, để tạo ra các hạt nano với kích thước

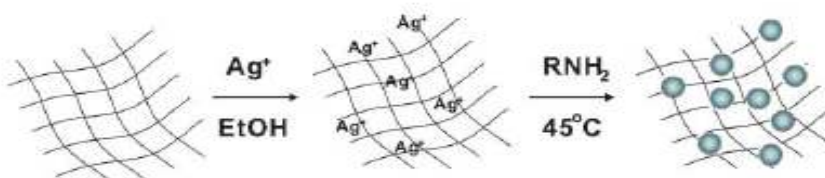
nhỏ và để tăng tính hiệu quả của quá trình chế tạo. Hiện nay, phương pháp thông thường nhất là sử dụng các chất ổn định bao bên ngoài hạt nano bạc [12]. Chất ổn định thông thường bao gồm các loại polymer như (a) polymer tổng hợp: PVA, PVP, PEG.. và (b) polymer tự nhiên như: Chitosan, aginat, Hoặc các chất hoạt động bề mặt có chức năng bao phủ bề mặt hạt nano [22].

1.3. Vải Nonwoven

Là vải sản xuất theo phương pháp liên kết các xơ sợi bằng kỹ thuật khâu đan, xuyên kim, nén ép lớp xơ hoặc dính kết bằng chất keo; không dùng phương pháp dệt cổ điển; nguyên liệu thường là bông, bông phế, len, len phế, xơ hoá học,.... **Vải Nonwoven** dùng để may quần áo mặc ngoài, làm miếng lót cho một số vật dụng, làm chăn và có nhiều công dụng hữu ích trong các kỹ thuật khác.

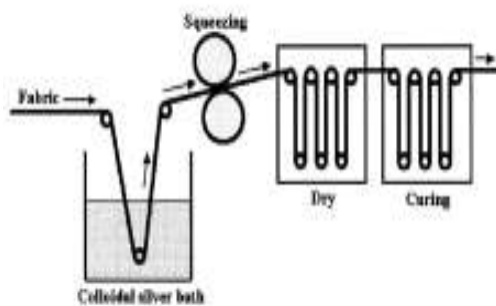
1.4 Tạo vải kháng khuẩn

Phương pháp chung cho việc chế tạo vải kháng khuẩn là hút bám (adsorbing) hay “ghép” (grafting). Hình 1.11 trình bày sơ đồ bám dính nano Ag trên nền vải cotton.



Hình 1.11. Các hạt nano Ag bám dính trên nền vải [25]

Một mô hình cụ thể sử dụng phương pháp ngâm tẩm vải cotton trong dung dịch keo nano Ag do nhóm tác giả Hoon Joo Lee và các cộng sự [24] cho thấy rằng: Các hạt nano Ag có độ bám dính tốt lên tấm vải cotton, kích thước hạt khoảng 2 - 5nm và khả năng kháng khuẩn đạt 99,9%.



Hình 1.12. Quy trình ngâm tẩm vải cotton trong dung dịch keo nano Ag

1.5 Ứng dụng nano Ag

1.5.1. Xúc tác

Nano bạc với diện tích bề mặt lớn và năng lượng bề mặt cao rất hữu ích trong việc sử dụng làm xúc tác. Khi được sử dụng làm xúc tác thì các hạt nano bạc thường được phủ lên các chất mang là silica phẳng, alumina... chúng có tác dụng làm nền giữ cho các hạt nano bạc bám trên các chất mang đồng thời có thể làm tăng độ bền, tăng tính chất xúc tác. Ngoài ra, hoạt tính xúc tác phụ thuộc vào kích thước của các hạt nano bạc dùng làm xúc tác [26].

1.5.2. Xử lý nước uống sạch

Với đời sống đang ngày càng được nâng cao như hiện nay, đồng thời yêu cầu nước uống sạch của con người ngày càng thay đổi: nước uống sạch nhưng phải đảm bảo đã được diệt trùng. Việc ứng dụng nano bạc phủ lên PU dùng trong xử lý nước uống cũng được đặt ra và hứa hẹn sẽ là một hướng ứng dụng mang nhiều lợi ích thật sự thiết thực trong đời sống.

1.5.3. Ngành dệt may

Nano bạc với tính năng diệt khuẩn cao từ 98 - 99% khi đưa vào xơ sợi, khả năng phân tán và bám trên bề mặt xơ sợi tốt, cũng như không độc hại nên được sử dụng trong ngành dệt may giúp tạo ra các loại vải có chức năng sát khuẩn [31].

Các sản phẩm dệt may có ứng dụng nano bạc được sử dụng trong các dụng cụ cần phải có tính sát trùng cao như găng tay, quần áo dùng trong y tế, và các sản phẩm cần khử mùi hôi tránh sự khó chịu...

Chương 2:

THỰC NGHIỆM

2.1 Vật liệu và thiết bị

2.1.1 Vật liệu chế tạo keo nano Ag

Bảng 2.1. Các hóa chất để điều chế nano Ag

Tên hóa chất	Công thức	Hãng sản xuất	Thành phần
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	$(C_6H_9NO)_n$	BASF - Germany	$M_w = 10^6$ gam/mol
Bạc Nitrate	$AgNO_3$	Merck - Germany	99%
Ethylenlycol	$C_2H_5(OH)_2$	China	

2.1.2 Vật liệu vải nonwoven và hóa chất cho thử nghiệm sinh học

a. Vải nonwoven

Được cung cấp bởi công ty Bảo Thạch ở Bình Dương với các thông số kỹ thuật như sau: 100% chất liệu polypropylene (PP) với trọng lượng $150g/m^2$. Hình 2.1 trình bày hình dạng của vải nonwoven trong việc sử dụng trong luận văn này.



Hình 2.1. Vải nonwoven do công ty TNHH Bảo Thạch cung cấp

b. Vi khuẩn và hóa chất cho thử nghiệm vải kháng khuẩn

- + Vi khuẩn sử dụng trong việc đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải nonwoven tẩm dung dịch keo nano là *Escherichia Coli* do trường Đại học, khoa học tự nhiên - Tp Hồ Chí Minh cung cấp và *Staphylococcus Aureus* do Viện Pasteur - Tp Hồ Chí Minh cung cấp.
- + Hóa chất cho việc thực hiện công đoạn sinh học này bao gồm: môi trường dinh dưỡng nuôi cấy vi sinh vật với các thành phần gồm: Peptone (5,0 g/l), cao thịt (1,5g/l), cao nấm men (1,5 g/l), NaCl (5g/l), agar (15g/l). Bên cạnh đó các hóa chất như cồn 90° và nước cất được cung cấp bởi Phòng thí nghiệm Công nghệ Nano - ĐHQG TP. HCM.

2.1.3 Các thiết bị và dụng cụ

Để thực hiện các công đoạn chế tạo và đánh giá các sản phẩm chế tạo ra, trong luận văn này sử dụng các thiết bị và dụng cụ như sau:

- + Lò vi sóng với công suất tối đa 640 oát (Japan)
- + Tủ sấy với nhiệt độ tối đa 250⁰C (model MOV112, Sanyo - Japan)
- + Cân phân tích trọng lượng tối đa 210 gam (model TE214S, Sartorius - Germany)
- + Máy quang phổ hồng ngoại (UV - Vis) (model CARI100, Varian - Australia)
- + Nồi hấp (model HV110, Hirayama - Japan)
- + Tủ cấy vô trùng (model MCV711ATS, Sanyo - Japan)
- + Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM – Japan)
- + Kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FE - SEM) (Japan)
- + Các dụng cụ để thử nghiệm vi sinh như: Pipet, pipetman, đầu tip vô trùng, đèn cồn, gòn thấm, gòn không thấm, đĩa Petri, que trải, ống nghiệm, erlen, becher

2.2 Phương pháp

2.2.1 Phương pháp chế tạo dung dịch keo nano Ag

Quy trình chế tạo: Cho một lượng PVP (1 triệu gam/mol) và 50 ml ethylenlycol được khuấy trộn bằng máy khuấy từ cho đến khi PVP được hòa tan hoàn toàn ở nhiệt độ 80°C - 90°C . Sau đó, cho một lượng bạc nitrat vào dung dịch PVP, tiến hành đưa dung dịch này cho vào lò vi sóng gia nhiệt và khảo sát ở các công suất và ở các thời gian khác nhau (Hình 2.2).



Hình 2.2. Phương pháp chế tạo nano Ag dưới sự gia nhiệt của lò vi sóng

2.2.2 Phương pháp chế tạo vải kháng khuẩn nonwoven

Mẫu vải được cắt với kích thước khoảng $9,5 \times 17$ cm sau đó được giặt sạch bằng tay và sấy khô. Đem mẫu vải sau khi sơ chế ngâm vào trong dung dịch keo nano Ag với các nồng độ 1000 ppm, 300 ppm, 200 ppm, 100 ppm trong khoảng thời gian 2 giờ. Sau khi ngâm tẩm xong, mẫu vải được đem sấy khô và giặt lại cho các hạt nano Ag bám trên bề mặt, tẩm vải với lực liên kết yếu được thoát ra và loại bỏ phần dung dịch chưa bám lên vải.

2.2.3 Các phương pháp phân tích hóa lý của sản phẩm chế tạo được

+ Máy quang phổ truyền qua UV - Vis

Sử dụng máy quang phổ truyền qua UV – Vis (Cary 100Conc - Varian – Australia) tại Phòng thí nghiệm Công nghệ nano - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh để đánh giá và khảo sát chất lượng dung dịch keo nano Ag chế tạo

+ Thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (INSTRUMENT JEM – 1400, VOLT 100 - Nhật) tại

phòng thí nghiệm trọng điểm Polymer và Composite thuộc trường Đại Học Bách Khoa TpHCM - ĐHQG TpHCM cho việc đánh giá kích thước hạt keo nano Ag chế tạo ra. Hình ảnh sau khi chụp được xử lý bằng phần mềm UTHSCSA Image Tool 3.00 cho việc phân tích sự phân bố kích thước hạt keo nano Ag.

+ **Thiết bị kính hiển vi điện tử quét (FE - SEM)**

Sử dụng kính hiển vi điện tử quét FE – SEM (S4800, Hitachi - Nhật) tại Phòng thí nghiệm thuộc Khu công nghệ cao TpHCM cho việc đánh giá khả năng bám dính các hạt Ag trên nền vải nonwoven.

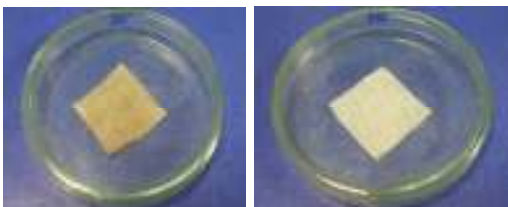
+ **Thiết bị máy quang phổ hấp thu nguyên tử (ICP - AAS)**

Mẫu vải sau khi ngâm tẩm keo nano Ag và được sấy khô được gửi đến Trung tâm dịch vụ và phân tích hoá lý cho việc đánh giá hàm lượng bạc trên mẫu vải nonwoven dựa trên phương pháp đánh giá chuẩn Ref. AAS - Tome II được VILAS công nhận.

2.2.4 Phương pháp đánh giá khả năng diệt khuẩn của mẫu vải nonwoven/Ag

Phương pháp khảo sát hoạt tính kháng khuẩn trong luận văn này dựa vào phương pháp đếm khuẩn lạc,. Quy trình tiến hành phân tích được tiến hành như sau:

- + Ngâm vải nonwoven đối chứng (không chứa nano bạc) và vải nonwoven tẩm dung dịch keo bạc trong 5ml dịch vi khuẩn *E.Coli* (mật độ vi khuẩn $8,0 \cdot 10^8$ - $1,21 \cdot 10^8$ CFU/ml) hoặc *S.Aureus* (mật độ vi khuẩn $5,3 \cdot 10^8$ - $1,33 \cdot 10^8$ CFU/ml) trong 24 giờ. Hình 2.7 trình bày mẫu vải nonwoven và nonwoven/Ag ngâm trong dịch vi khuẩn.



Hình 2.7. Mẫu vải nonwoven/Ag ngâm trong dung dịch khuẩn *E.Coli* và *S.Aureus*

- + Pha loãng mẫu đã ngâm theo dãy thập phân (10^{-1} , 10^{-2} , ..., 10^{-7}) sau đó lấy (bằng micro.pipet) 0,1 ml dịch pha loãng lên môi trường rắn để tạo hộp trải và ủ đĩa ở 37°C trong 24 giờ. Đối với mẫu đối chứng và mẫu trải vải tẩm dung dịch keo nano bạc trải ở ba độ pha loãng 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , mẫu vải tẩm dung dịch keo nano bạc trải ở bốn độ pha loãng 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} và mỗi nồng độ lặp lại hai lần.
- + Đếm số khuẩn lạc xuất hiện ở mỗi đĩa và tính mật độ tế bào vi sinh vật trong mẫu ban đầu. Số lượng khuẩn lạc tối ưu ở mỗi đĩa theo đề nghị bởi các cơ quan có uy tín như FDA, AOAC là 25 - 250 khuẩn lạc/đĩa.
- + Công thức tính mật độ tế bào vi sinh vật trong mẫu ban đầu từ số liệu của độ pha loãng

$$Mi(CFU / ml) = \frac{Ai \times Di}{V} \quad (2.1)$$

Công thức 2.1. Mật độ tế bào vi sinh vật trong mẫu ban đầu

Trong đó: Ai là số khuẩn lạc trung bình trên đĩa

Di là độ pha loãng

V là dung tích huyền phù tế bào cho mỗi đĩa (ml)

Hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu vải tẩm nano bạc được đánh giá dựa vào sự giảm số lượng vi khuẩn tính theo phần trăm hay hiệu suất kháng khuẩn theo công thức sau:

$$H = (N_1 - N_2) / N_1 \times 100 \quad (2.2)$$

Công thức 2.2. Hiệu suất kháng khuẩn của mẫu vải kiểm nghiệm

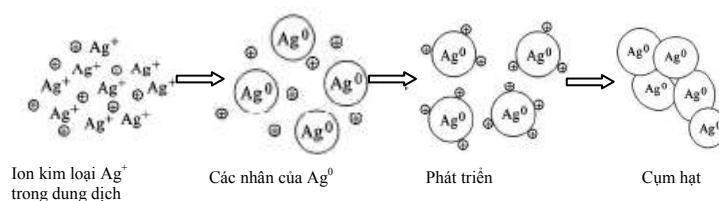
Trong đó: N_1 là số khuẩn lạc trong đĩa đối chứng

N_2 là số khuẩn lạc trong đĩa chứa chất kháng khuẩn

3.1. Tổng hợp dung dịch keo nano Ag

Với mục tiêu điều chế dung dịch keo nano Ag theo phương pháp khử polyol với sự hỗ trợ nhiệt bằng vi sóng, chúng tôi thay đổi các thông số, như thời gian phản ứng, nồng độ muối AgNO_3 , công suất lò vi sóng nhằm tìm ra một công thức, điều kiện chế tạo phù hợp. Trong luận văn này, chúng tôi chọn chất bảo vệ là polyvinyl pyrrolidone (PVP). Bởi vì qua nhiều công trình công bố [23], PVP là chất bảo vệ nano Ag tốt. Hơn nữa, các thí nghiệm ban đầu của chúng tôi với các chất polymer bảo vệ khác như polyvinylalcohol (PVA) hay polyetyleneglycol (PEG) đều cho thấy độ ổn định hạt keo Ag theo thời gian là rất ngắn. Bên cạnh đó, theo như tài liệu tham khảo cho thấy, PVP với khối lượng phân tử lớn có khả năng bảo vệ rất tốt các hạt keo nano Ag trong dung dịch [23].

Cơ chế chung cho việc hình thành các mầm và phát triển các mầm thành các hạt keo kim loại được mô tả theo như tài liệu tham khảo [32] bao gồm 2 bước chính: (1) các ion kim loại bạc (Ag^+) trong dung dịch bị khử bởi chất khử phù hợp từ đó hình thành các nguyên tử. Các nguyên tử này đóng vai trò như các mầm và xúc tác cho quá trình khử các ion kim loại còn lại trong dung dịch. (2) Sau khi hình thành, các nguyên tử hợp lại đưa đến hình thành các cụm hạt kim loại Ag^0 và được bảo vệ bởi các polymer PVP. Hình 3.1 trình bày sự hình thành các hạt kim loại Ag^0 qua từng giai đoạn.



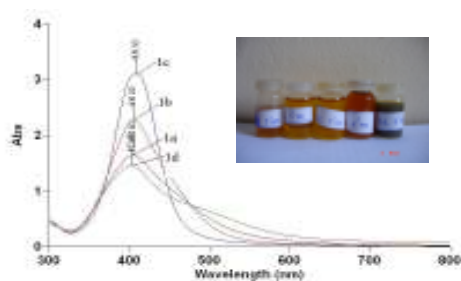
Hình 3.1 Sự hình thành các hạt kim loại Ag^0 qua từng giai đoạn

Bảng 3.1. Bảng thông số các tác chất khảo sát cho quá trình tổng hợp keo nano Ag theo nồng độ muối bạc, theo thời gian, và theo công suất lò vi sóng

Mã u	Ethylene glycol (ml)	PVP (g)	AgNO ₃ (g)	Tỷ lệ AgNO ₃ : PVP	Công suất (W)	Thời gian
1a	30	0,2	0,04	1:05	160	3 phút
1b	30	0,2	0,04	1:05	160	3 phút 20 giây
1c	30	0,2	0,04	1:05	160	3 phút 40 giây
1d	30	0,2	0,04	1:05	160	4 phút
1e	30	0,2	0,04	1:05	160	4 phút 20 giây
2a	30	0,2	0,02	1:10	160	3 phút
2b	30	0,2	0,02	1:10	160	3 phút 20 giây
2c	30	0,2	0,02	1:10	160	3 phút 40 giây
2d	30	0,2	0,02	1:10	160	4 phút
2e	30	0,2	0,02	1:10	160	4 phút 20 giây
3a	30	0,2	0,01	1:20	160	3 phút
3b	30	0,2	0,01	1:20	160	3 phút 20 giây
3c	30	0,2	0,01	1:20	160	3 phút 40 giây
3d	30	0,2	0,01	1:20	160	4 phút

3e	30	0,2	0,01	1:20	160	4 phút 20 giây
4a	30	0,2	0,01	1:10	320	60 giây
4b	30	0,2	0,01	1:10	480	60 giây
4c	30	0,2	0,01	1:10	640	60 giây
4e	30	0,2	0,01	1:20	Nhiệt độ của bếp gia nhiệt 140 độ	60 phút

Như hình 3.2 các mẫu 1a đến 1e, là kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hình thái và kích thước của hạt keo nano Ag trong dung dịch ethylen glycol với sự cô định nồng độ và công suất lò vi sóng ở mức 160 oát. Trong phân này, chúng tôi thay đổi thời gian trong 20 giây đối với các mẫu. Hình 3.2 trình bày phổ truyền qua UV - Vis và hình ảnh màu sắc của các dung dịch keo nano Ag thay đổi theo thời gian phản ứng. Bảng 3.2 trình bày các bước sóng ứng với các mẫu trong trường hợp này.



Hình 3.2. Phổ UV - Vis của các hạt keo nano Ag được tạo ra với thời gian phản ứng khác nhau trong cùng

*điều kiện về khối lượng $AgNO_3(0,04g)$ và PVP (0,2g)
dưới sự hỗ trợ nhiệt bằng vi sóng 160 W.*

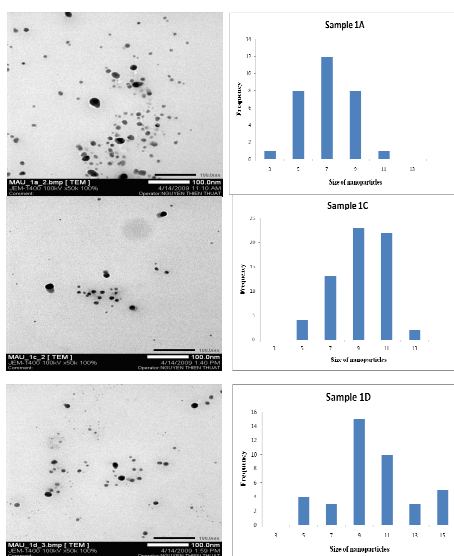
Các kết quả trên hình 3.2 cho thấy rằng có sự dịch chuyển bước sóng từ 406 nm (1a) đến 409 nm (1d) tương ứng với sự tăng thời gian tiếp xúc với nhiệt vi sóng từ 3 phút đến 4 phút. Hiện tượng này được giải thích do hiệu ứng giam cầm lượng tử có nghĩa là khi kích thước hạt tăng dần thì bước sóng hấp thụ sẽ dịch chuyển về phía bước sóng lớn (dịch chuyển đỏ - red shift) [33]. Như vậy có thể kết luận được rằng với cùng một nồng độ muối bạc ban đầu, cùng công suất lò vi sóng thì khi tăng thời gian phản ứng, khả năng tạo hạt nano càng nhiều và khả năng các hạt nano va chạm kết tụ với nhau để tạo hạt lớn hơn là rất cao. Các ảnh TEM cũng cho kết quả khá phù hợp với những kết luận trên. Các ảnh TEM cho thấy, các hạt keo nano Ag có dạng hình cầu và kích thước khá nhỏ. Bên cạnh đó, giản đồ phân bố kích thước hạt (hình 3.3) cho thấy kích thước hạt keo nano Ag từ mẫu 1a có kích thước trong khoảng từ 5 - 9 nm đã thay đổi sang 7 - 11 nm (mẫu 1c) và sau đó khi tăng thời gian gia nhiệt lò vi sóng lên 4 phút thì kích thước các hạt nano Ag tiếp tục thay đổi từ 9 - 11 - 15 nm, điều này đã được giải thích do sự dịch chuyển đỏ.

Ngoài ra một trong những hiện tượng có thể thấy được là kích thước hạt tăng dần và không đồng đều khi tăng thời gian phản ứng. Khi tăng thời gian phản ứng lên đến 4.30 phút thì mẫu trở nên bị đen (1e) như trên hình chụp ở hình 3.2. Điều này có thể lý giải là do quá trình gia nhiệt cao dẫn đến sự va chạm mạnh giữa các hạt keo nano Ag và từ đó dẫn đến sự keo tụ lại các hạt làm cho các hạt có kích thước trở nên lớn lên [34].

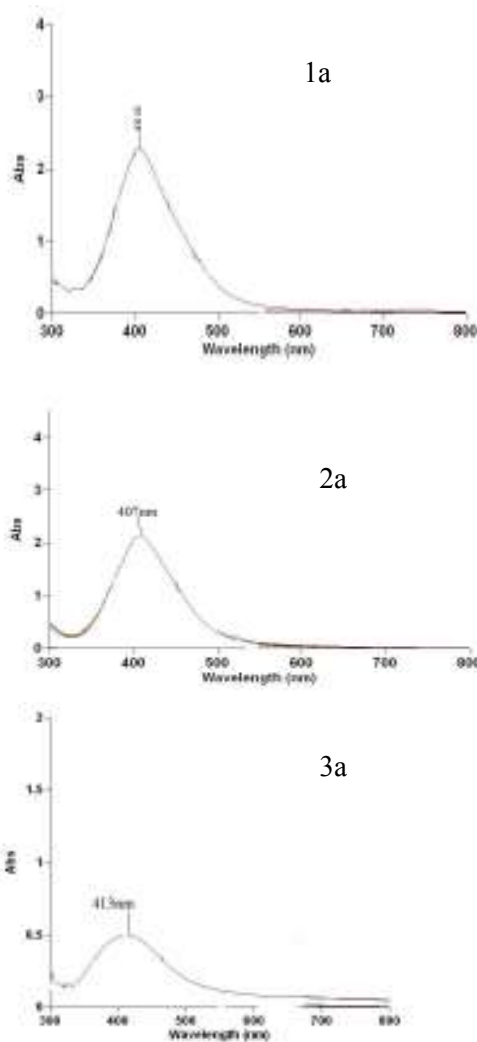
***Bảng 3.2. Bước sóng hấp thụ của các dung dịch
keo nano Ag được tạo ra với thời gian phản ứng khác
nhau***

Mẫu	Bước sóng hấp thụ (nm)
1a	406
1b	405
1c	409
1d	403

Hình 3.4 trình bày phổ truyền qua UV - Vis của các mẫu khảo sát theo sự thay đổi khối lượng AgNO_3 (1a, 2a, 3a) nhưng cố định thời gian và công suất lò vi sóng. Đồng thời bảng 3.3 giới thiệu các bước sóng hấp thụ của các dung dịch keo nano Ag khảo sát theo thay đổi khối lượng bạc nitrate. Nhìn vào đồ thị phổ truyền qua cũng như kết quả các bước sóng dung dịch keo nano Ag thay đổi từ 405 đến 413nm thấy rằng, với việc tăng khối lượng AgNO_3 đồng nghĩa với việc tăng nồng độ cho kết quả có sự dịch chuyển đỏ trong hiện tượng này. Như tài liệu tham khảo [35] đã chứng minh được rằng: dịch chuyển đỏ hấp thụ cực đại ở bước sóng dài nhất khi kích thước của hạt keo nano Ag ở dạng lớn nhất. Điều này đã được chứng minh rõ ràng qua các ảnh TEM của hình 3.5.



Hình 3.3. Ảnh TEM và giản đồ phân bố của các hạt keo nano Ag ở các thời gian phản ứng khác nhau dưới sự gia nhiệt bằng vi sóng công suất 160 W.

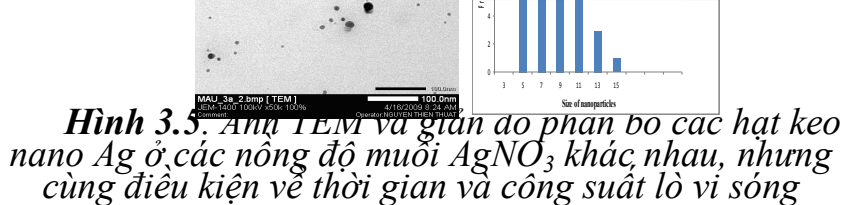


Hình 3.4 Trình bày phổ truyền qua UV - Vis theo sự thay đổi khối lượng bạc nitrat (các mẫu 1a, 2a, 3a) có sự cố định về thời gian và công suất lò

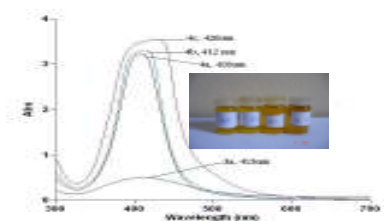
Bảng 3.3. Bước sóng hấp thụ của các dung dịch keo nano Ag theo khối lượng khác nhau bạc nitrate

Mẫu	Bước sóng hấp thụ (nm)
1a	406
2a	407
3a	413

Từ hình 3.5 cho thấy các hạt keo nano Ag khi tăng nồng độ muối AgNO_3 có hình dạng cầu và kích thước tăng từ 7 - 9 nm (1a) đến 14 - 15 nm (3a). Điều này hoàn toàn hợp lý theo như các lý thuyết giải thích về sự dịch chuyển đỏ. Đồng thời lý thuyết nhiệt động học cho thấy rằng khi tăng nồng độ lên thì dễ dàng có sự va chạm giữa các phân tử bạc trong dung dịch chính vì vậy dễ dàng có sự kết dính giữa các hạt bạc lại với nhau làm cho kích thước của hạt keo nano Ag lớn dần.



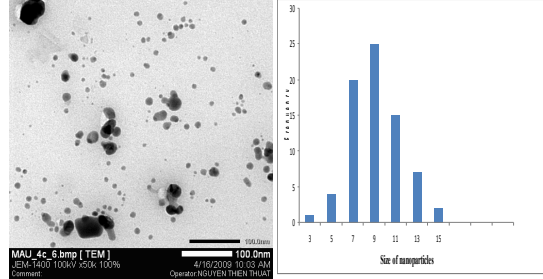
Bên cạnh đó, các mẫu 4a, 4b và 4c thể hiện quá trình khảo sát ảnh hưởng của công suất lò vi sóng đến quá trình tạo mầm hạt nano Ag. Hình 3.6 trình bày phổ truyền quang UV - Vis của các mẫu keo nano Ag khảo sát ở các công suất lò khác nhau nhưng cố định nồng độ và thời gian phản ứng.



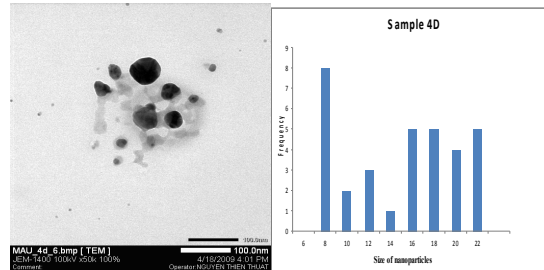
Từ hình 3.6 có thể nhận thấy rằng khi tăng công suất lò vi sóng từ 160 lên 640 oát trong điều kiện thời gian và hàm lượng các tác chất cố định thì bước sóng hấp thụ tăng từ 410 nm đến 426 nm. Kết quả trên đã đề nghị rằng sự phát triển kích thước các hạt keo nano bạc lớn dần khi tăng công suất lò vi sóng và điều này có thể lý giải theo lý thuyết dịch chuyển đỏ (red shift), ngoài ra hiện tượng này đã được phát hiện bởi một vài nhà khoa học khi tổng hợp hạt nano bạc sử dụng chùm tia UV với liều lượng chiếu tăng dần theo thời gian [23]. Bên cạnh đó, hình 3.7 trình bày ảnh TEM và đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu 4b và 4c chứng minh rõ ràng về sự thay đổi kích thước hạt keo nano Ag khi tăng công suất lò vi sóng. Từ ảnh TEM chúng ta có thể thấy được sự phân bố kích thước hạt keo nano Ag của mẫu 4b từ 7 - 9 nm đến 9 - 12 nm của mẫu 4c. Điều này hoàn toàn hợp lý theo như lý luận ở trên.

Bên cạnh đó, để đánh giá sự khác biệt giữa phương pháp gia nhiệt bằng vi sóng và phương pháp gia nhiệt thông thường, trong luận văn này chúng tôi tổng hợp hạt

keo nano Ag bằng sự gia nhiệt bằng thiết bị khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 120°C với tỷ lệ AgNO_3 : PVP là 1:20 (mẫu 4d) tương đương với mẫu 3a. Hình 3.8 trình bày hình TEM và đồ thị phân bố kích thước hạt keo nano Ag được tổng hợp ở nhiệt độ 140°C trong thời gian 60 phút. So sánh các hình 3.3, 3.5, 3.7 có thể thấy, tổng hợp hạt keo nano Ag bằng phương pháp vi sóng có sự phân bố kích thước hạt một cách hẹp và đồng đều hơn so với phương pháp gia nhiệt thông thường (mẫu 4e). Điều này được lý luận là do nhiệt của lò vi sóng có sự phân bố đồng đều hơn so với nhiệt từ thiết bị máy khuấy từ gia nhiệt [36]. Trái ngược lại, gia nhiệt bằng phương pháp thông thường thì nhiệt độ trao đổi đến dung dịch phản ứng tương đối chậm và do có sự trao đổi nhiệt giữa môi trường ngoài nên nhiệt độ phân bố đến dung dịch phản ứng không đồng đều, có thể hình dung hiện tượng này ở hình 3.8.



Hình 3.7. Ảnh TEM và giản đồ phân bố kích thước hạt keo nano Ag của các mẫu 4b và 4c khi thay đổi công suất lò, cô định thời gian và hàm lượng chất tham gia phản ứng.

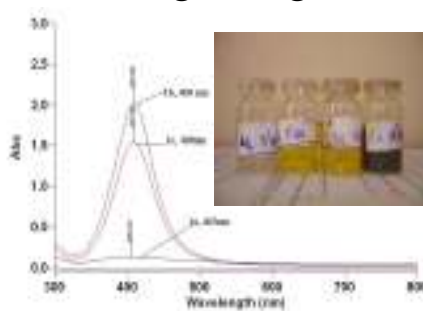


Hình 3.8. Ảnh TEM và giản đồ phân bố kích thước hạt keo nano Ag tổng hợp bằng phương pháp gia nhiệt thông thường

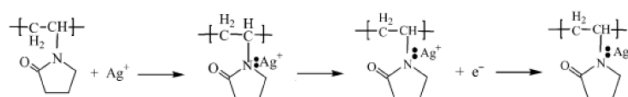
Ngoài ra, hình 3.10 trình bày phổ UV - Vis của các mẫu 1a đến 1c của dung dịch keo nano Ag sau thời gian 6 tháng tổng hợp. Các kết quả này so sánh với các kết hình 3.2 cho thấy rằng các bước sóng của các mẫu 1a đến 1c không thay đổi nhiều, đặc biệt mẫu 1c có sự ổn định bước sóng ở 409 nm sau 3 tháng và màu sắc không thay đổi. Điều này có thể thấy rằng chất bảo quản PVP với khối lượng phân tử lớn làm ổn định các hạt keo nano Ag hoàn toàn phù hợp với tài liệu tham khảo [22, 23]. Đây có thể lý giải là do PVP có khả năng tạo phức bền với các hạt nano Ag do có đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen. Hình 3.12 trình bày quy trình khử ion Ag và khả năng bảo vệ hạt Ag bởi PVP trong môi trường ethylene glycol [22].



Hình 3.9. Tổng hợp hạt keo nano Ag bằng phương pháp gia nhiệt thông thường



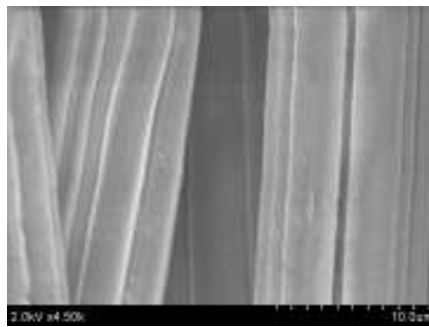
Hình 3.10. Phổ UV - Vis của các mẫu dung dịch keo nano Ag 1a đến 1c sau thời gian 6 tháng



Hình 3.1.1 Quy trình khử và cơ chế bảo vệ hạt keo nano Ag chế tạo ra bởi PVP[22]

3.2 Vải nonwoven kháng khuẩn

Hình 3.12 trình bày hình dạng của sợi vải nonwoven sau khi được xử lý sơ bộ bằng cách giặt và sấy khô. Kết quả cho thấy, bề mặt của các sợi vải sau khi được xử lý có hình dạng khá xù xì, điều này sẽ làm cho việc bám dính các hạt keo nano Ag lên trên bề mặt vải sẽ rất thuận lợi.

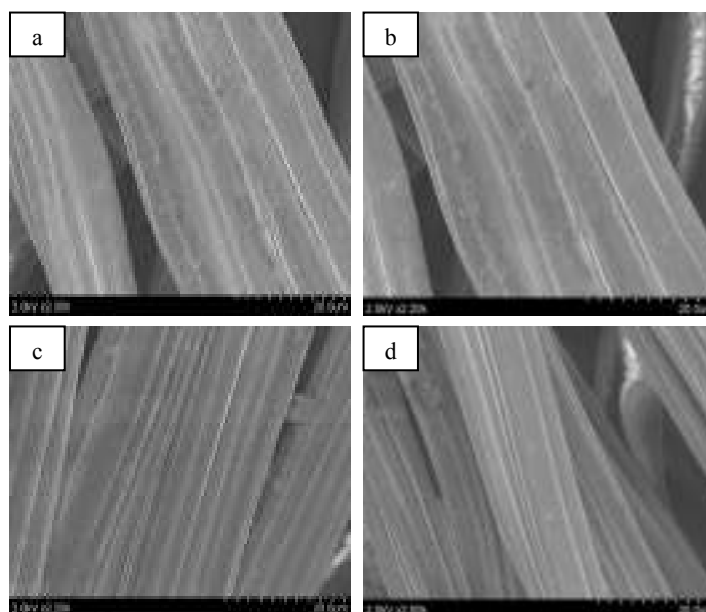


Hình 3.12. Hình dạng sợi vải nonwoven sau khi giặt



Hình 3.13. Vải nonwoven sau khi ngâm tẩm với dung dịch keo nano Ag

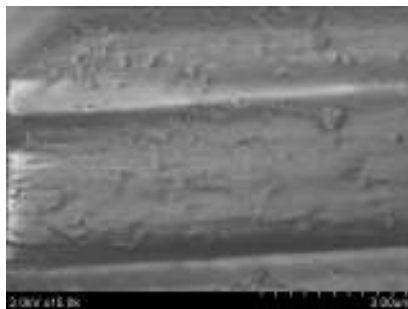
Bên cạnh đó, hình 3.13 trình bày hình ảnh mẫu vải nonwoven trước và sau khi đã được ngâm tẩm. Về mặt cảm quan, tẩm vải nonwoven sau khi ngâm tẩm có sự đồng đều về màu sắc, điều này có thể đánh giá sơ bộ rằng khả năng căn vải của các hạt keo nano Ag là khá cao và phương pháp ngâm tẩm mà chúng tôi sử dụng trong luận văn này là hợp lý.



Hình 3.14 Ảnh FE - SEM của các sợi vải nonwoven sau khi được ngâm tẩm với dung dịch keo nano Ag ở các nồng độ khác nhau: (a) 1000ppm, (b) 900 ppm, (c) 800ppm, (d) 600ppm

Hình 3.14 trình bày hình ảnh FE - SEM của sợi vải nonwoven sau khi được ngâm tẩm với các dung dịch keo nano Ag có nồng độ khác nhau trong thời gian 2 giờ đồng hồ. Các kết quả cho thấy rằng với nồng độ keo nano Ag càng cao thì độ bám dính của các hạt keo bạc càng lớn. Trong hình ảnh 3.13 (c) và (d), nồng độ các hạt keo nano Ag là thấp, điều này có thể được xem như là một sự giảm khả năng bám dính của các hạt keo bạc. Khi tăng nồng độ dung dịch keo nano Ag, có thể thấy rằng các hạt keo bạc được phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt của sợi vải nonwoven và hình dạng của sợi vải vẫn không thay đổi sau khi ngâm vải ở các nồng độ khác nhau (hình ảnh 3.14 (a), (b)). Bên cạnh đó, khi phóng đại ảnh của mẫu vải nonwoven ngâm tẩm ở nồng độ 1000 ppm với cường độ phóng đại 3 micromét, quan sát thấy rằng có một vài sự kết tụ các hạt keo bạc trên bề mặt vải nonwoven (hình

3.15). Giải thích cho hiện tượng vật lý này, có thể nói rằng nguyên nhân là do năng lượng tự do trên bề mặt các hạt keo nano Ag rất cao làm cho các hạt keo này kết tụ lại với nhau [38].



Hình 3.15. Mẫu vải nonwoven được ngâm ở nồng độ 1000 ppm trong thời gian 2 giờ đồng hồ

Bên cạnh đó, để kiểm tra hàm lượng bạc bám dính trên nền vải nonwoven, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (ICP - AAS). Kết quả được trình bày trên bảng 3.4

Bảng 3.4. Hàm lượng nano Ag trong vải nonwoven ở các nồng độ khác nhau

Nồng độ dung dịch keo nano Ag (ppm)	1000	900	800	600
Hàm lượng Ag trong vải (mg/kg)	1057	995	822	573

Bảng 3.4 cho thấy rằng hàm lượng hạt Ag trên bề mặt tấm vải nonwoven có sự tăng dần từ 573 mg/kg đến 1057 mg/kg khi tăng nồng độ ngâm tấm từ 600 ppm đến 1000 ppm (bảng 3.4). Điều này có thể khẳng định rằng, dung dịch keo nano Ag được điều chế trong đề tài này có khả năng bám dính khá tốt trên nền vải cotton và kết quả phân tích phù hợp với lý luận phía trên.

Ngoài ra, chúng tôi cũng đã tiến hành 3 thí nghiệm để đánh giá hàm lượng thể tích keo nano Ag hao hụt bao nhiêu sau khi ngâm tấm vải nonwoven với kích thước $9,5 \times 17 \text{ cm}$ ở nồng độ keo nano Ag 1000ppm, thể tích 150ml. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 3.5:

Bảng 3.5. Thể tích dung dịch keo nano Ag bị hao hụt

Thí nghiệm	Thể tích dung dịch keo bạc trước khi ngâm vải (ml)	Thể tích dung dịch keo bạc sau khi ngâm vải (ml)	Thể tích dung dịch keo nano Ag hao hụt (ml)
1	150	140	10
2	150	137	13
3	150	137	13

Từ kết quả cho thấy thể tích dung dịch keo nano Ag giảm khoảng 13ml cho 1 mẫu vải, điều này thể hiện rõ khả năng thấm hút của sợi vải nonwoven là khá tốt. Nguyên nhân, do cấu trúc của vải nonwoven được dệt bởi chất liệu polyester nên khả năng thấm hút của vải là rất cao. Chính vì vậy các loại vải nonwoven này được ứng dụng làm tả lót em bé hoặc các vật dụng trong y tế [39].

3.3 Hoạt Tính Kháng Khuẩn Của Vải Nonwoven

Trong phần này chúng tôi kiểm tra khả năng kháng khuẩn của vải nonwoven sau khi ngâm tẩm các nồng độ keo nano Ag khác nhau trên hai đối tượng vi khuẩn là *E.Coli* và *S.Aureus*. Bảng 3.6 trình bày hiệu suất kháng khuẩn của vải nonwoven với các nồng độ keo bạc khác nhau. Hình 3.16 trình bày mẫu vải ngâm tẩm trong khuẩn *E.Coli* và *S.Aureus*

Bảng 3.6. Hiệu suất kháng khuẩn của vải nonwoven với các nồng độ dung dịch keo nano Ag khác nhau

Mẫu vải	<i>E.Coli</i>		<i>S.Aureus</i>	
	Mi (CFU/ml)	η (%)	Mi (CFU/ml)	η (%)
Đôi chứng	$2,49 \times 10^6$		$1,86 \times 10^{10}$	
1000ppm	$3,10 \times 10^2$	99,99	$8,85 \times 10^9$	99,98
900ppm	$6,85 \times 10^2$	99,97	$1,93 \times 10^9$	99,91
800ppm	$9,20 \times 10^2$	99,96	$1,33 \times 10^9$	99,52
600ppm	$1,23 \times 10^3$	99,95	$1,25 \times 10^9$	99,31



Hình 3.16 Mẫu vải nonwoven ngâm trong dung dịch khuẩn *E. Coli* và *S. Aureus*

Từ bảng 3.6 có thể thấy rằng kết quả kháng khuẩn của vải nonwoven ngâm trong dung dịch keo nano Ag là khá tốt. Khả năng kháng khuẩn tăng dần theo sự tăng nồng độ dung dịch keo nano bạc sử dụng, cùng với sự gia tăng hàm lượng bạc trên vải. Hình 3.17 trình bày hình ảnh kiểm tra hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu vải ở các nồng độ khác nhau trên đối tượng vi khuẩn *E. Coli* sau 24 giờ.

Từ bảng 3.6 có thể thấy rằng khả năng kháng khuẩn tăng dần theo sự tăng nồng độ dung dịch keo nano bạc sử dụng, cùng với sự gia tăng hàm lượng bạc trên vải. Khi nồng độ keo bạc dưới 800 ppm và hàm lượng bạc trên vải là dưới 822 mg/kg thì hiệu suất kháng khuẩn của vải đối với vi khuẩn *E. Coli* là 99,96% và *S. Aureus* là 99,52%. Đối với nồng độ 800ppm trở lên (≥ 50 ppm) khả năng kháng khuẩn rất cao trên 99%, ở nồng độ 1000ppm hiệu suất kháng *E. Coli* và *S. Aureus* đều trên 99,9%. Ngoài ra, theo tiêu chuẩn State Standard GB1598 - 1995 của Bộ Sức khỏe Trung Quốc về việc đánh giá hiệu suất kháng khuẩn của một mẫu kiểm nghiệm: nếu sự chênh lệch về hiệu suất kháng khuẩn của mẫu cần kiểm nghiệm và mẫu đối chứng hơn 26% thì mẫu đó được xem là kháng khuẩn [38].

Bên cạnh đó từ bảng 3.6 cho thấy hiệu suất kháng khuẩn của vải đối với vi khuẩn *E. Coli* cao hơn *S. Aureus*. Điều này có thể giải thích do sự khác biệt về cấu tạo màng tế bào của hai loại vi khuẩn gram âm (*E. Coli*) và vi khuẩn gram dương (*S. Aureus*). Màng vi khuẩn gram âm có lớp peptidoglycan mỏng hơn (khoảng 7 - 8nm) so với vi khuẩn gram dương (lớp màng khoảng 20 - 80 nm), nên các phân tử nano bạc dễ dàng tấn công và xâm nhập qua màng tế bào, dẫn đến hiệu quả tiêu diệt vi khuẩn gram âm cao hơn gram dương [40].

4.1 Kết luận

- Tổng hợp thành công các hạt keo nano Ag sử dụng phương pháp polyol có sự hỗ trợ bằng nhiệt vi sóng. Kết quả đạt được với hình dạng hạt keo nano Ag có cấu trúc hình cầu và kích thước dao động trong khoảng 8 - 20nm (qua ảnh TEM) và có bước sóng từ 403 đến 426nm. Khi thay đổi các yếu tố như thời gian phản ứng, công suất lò phản ứng, nồng độ tác chất trong quá trình phản ứng thì kích thước và hình dạng của các hạt keo nano Ag cũng thay đổi. Kết quả cho thấy rằng với việc tăng thời gian phản ứng, nồng độ AgNO_3 , và tăng công suất lò vi sóng thì nhận thấy kích thước hạt keo nano Ag tăng.
- Dung dịch keo nano Ag với tỉ lệ AgNO_3 : PVP khoảng 1:10 và thời gian chế tạo trong lò vi sóng là 3 phút 40 giây có độ ổn định tốt trong 6 tháng kể từ ngày chế tạo.
- Đã so sánh ảnh hưởng của nhiệt lò vi sóng và nhiệt độ của máy khuấy từ đến kích thước và hình dạng của các hạt keo nano Ag trong dung dịch. Kết quả cho thấy, tổng hợp dung dịch keo nano Ag sử dụng nhiệt lò vi sóng có sự phân bố kích thước đồng đều và nhỏ hơn so với sử dụng nhiệt độ bằng máy khuấy từ.
- Đã thành công trong việc đưa các hạt keo nano Ag lên trên nền vải nonwoven sử dụng phương pháp ngâm tẩm và khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ keo nano Ag đến khả năng bám dính sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý như FE - SEM, ICD - AAS. Kết quả cho thấy rằng, các hạt Ag bám dính tốt lên trên nền vải và phân bố khá đồng đều trên nền vải nonwoven. Đồng thời, khi tăng nồng độ dung dịch keo nano bạc thì khả năng bám dính của các hạt keo nano Ag trên vải nonwoven tăng.
- Vải nonwoven sau khi ngâm tẩm keo nano Ag với nồng độ 1000 ppm cho thấy khả năng kháng khuẩn với *E.Coli* và *S.Aureus* là trên 99,9%.

- Bên cạnh các kết quả đạt được, trong đề tài một số vấn đề quan trọng vẫn chưa được đề cập và giải quyết, đó là khảo sát độ bền của miếng lót mũ bảo hiểm sau một thời gian sử dụng, định giá thành sản phẩm tạo ra và định hướng nghiên cứu thương mại hoá sản phẩm.

4.2 Kiến nghị

- Tiếp tục nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn của vải nonwoven tẩm keo nano bạc trên nhiều chủng vi sinh vật khác kể cả vi nấm thường xuất hiện trên vải đã sử dụng.
- Nghiên cứu phương pháp làm tăng khả năng bám dính các hạt keo nano Ag trên nền vải và cơ chế bám dính của các keo bạc trên nền vải nonwoven.
- Triển khai nghiên cứu ứng dụng triển khai và thương mại hoá sản phẩm.

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Nguyen Van Thuan, Ngo Vo Ke Thanh, Phong Pham, Nguyen Thi Phuong Phong, *Synthesis of nano-sized silver colloids by using microwave irradiation*, Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần 6, 8-10-11-2009, Đà Nẵng

Nguyen Van Thuan, Ngo Vo Ke Thanh, Nguyen Thi Phuong Phong, *Investigation of fabrication for antibacterial nonwoven fabric incorporating nano-sized silver for biomedical application*, Tạp chí khoa học và phát triển - ĐHQG TpHCM (đã nộp bài)