

Chế tạo màng PVA/CNC/Ag bằng phương pháp electrospinning

Vũ Năng An*, Huỳnh Trọng Kha, Nguyễn Thị Cẩm Tiên, Bùi Kim Ngân, Nguyễn Thị Thanh Mỹ, Lê Văn Hiếu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Bài báo trình bày những kết quả về hình thái, cấu trúc và tính chất của màng từ ba thành phần là poly(vinylalcohol), nano tinh thể cellulose và nano bạc (PVA/CNC/Ag), được chế tạo theo phương pháp electrospinning. CNC, được cô lập từ bẹ lá dừa nước Việt Nam bằng phương pháp hóa học, được sử dụng làm giá mang để tổng hợp hạt nano Ag (CNC/Ag) bằng kỹ thuật xử lý nhiệt đơn giản. Sự hiện diện của Ag NPs trên nền CNC cùng khả năng kháng khuẩn của CNC/Ag được chứng minh bằng phương pháp khảo sát vòng kháng khuẩn. Vật liệu CNC/Ag sau đó được phối trộn với PVA và tiến hành electrospinning. Màng PVA/CNC/Ag được phân tích bằng các phương pháp như giải phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và phương pháp nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC). Kết quả FESEM cho thấy PVA/CNC/Ag có hình thái là sợi không đồng đều, bề mặt gồ ghề, đường kính sợi trung bình khoảng 70 nm, lớn hơn so với cả PVA và PVA/CNC. Phân tích DSC cho thấy sự hiện diện của CNC/Ag có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất nhiệt của vật liệu màng PVA/CNC/Ag. Những kết quả bước đầu này cho thấy cần khảo sát một cách chi tiết về các thông số chế tạo của quá trình electrospinning để tối ưu hóa đặc tính của màng PVA/CNC/Ag nhằm tạo ra vật liệu có tính năng phù hợp để có thể làm màng băng vết thương.

Từ khóa: Màng băng vết thương, nano tinh thể cellulose, nano Ag, phương pháp electrospinning, poly(vinylalcohol)

MỞ ĐẦU

Vật liệu dạng sợi có kích thước nanomet được chế tạo bằng phương pháp electrospinning (electrospun) được sự quan tâm nghiên cứu nhằm định hướng ứng dụng trong rất nhiều các lĩnh vực công nghiệp. Electrospinning có một số các đặc điểm thú vị như tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích lớn, hoạt tính hóa học cao, có thể mở rộng quy mô chế tạo với chi phí hiệu quả^{1,2}. Cho đến nay, nhiều loại polymer đã được chế tạo thành công bằng phương pháp electrospinning như polyacrylonitrile (PAN)^{3,4}, polystyrene (PS)⁵, polyamide (PA)⁶, polyimide (PI)⁷, polyurethane (PU)⁸ và polysulfone (PSU)⁹, với hình dạng và hình thái liên kết của các electrospun có thể điều chỉnh khi thay đổi các thông số chế tạo của quá trình này. Những vật liệu này có định hướng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, nhất là làm màng lọc khí và xử lý môi trường^{10,11}.

Quá trình chế tạo vật liệu electrospun thường bao gồm giai đoạn hòa tan các polymer trong dung môi, chủ yếu là dung môi hữu cơ, là những hóa chất rất dễ cháy và độc hại. Thông thường, dung dịch electrospinning được điều chế ở nồng độ thấp hơn 30%, nghĩa là quá trình chế tạo cần sử dụng một lượng lớn dung môi hữu cơ. Biết rằng, tiếp xúc với các dung môi hữu cơ với số lượng nhiều trong quy trình sản

xuất hoặc thậm chí tiếp xúc ở số lượng ít nhưng trong thời gian dài, nhất là khi các sản phẩm cuối cùng được giải ly ra trong quá trình sử dụng, có thể dẫn đến các vấn đề về sức khỏe và môi trường. Ngoài ra, việc xử lý các vật liệu này sau quá trình sử dụng cũng là một vấn đề đáng quan tâm, khi các loại polymer sử dụng đều là loại không có khả năng tự phân hủy, vì thế cũng góp phần làm cho lượng rác thải ra ngoài môi trường ngày càng tăng. Nhằm khắc phục các vấn đề trên, một hướng tiếp cận khác là sử dụng các loại polymer có khả năng phân hủy sinh học, hòa tan được trong nước và thân thiện với môi trường.

Trong số hơn năm mươi loại polymer khác nhau có thể được chế tạo bằng phương pháp electrospinning, electrospun của poly(vinyl alcohol) (PVA) cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực y sinh, thí dụ làm các giá thể nuôi cấy mô hay làm màng băng vết thương. Điều này có được nhờ vào khả năng hòa tan trong nước, khả năng tương thích sinh học và khả năng phân hủy sinh học của PVA¹². Tuy nhiên, nhược điểm của electrospun PVA là tính năng cơ lý yếu. Vì vậy, một số phương pháp đã được áp dụng để cải thiện vấn đề trên như sử dụng tác nhân tạo liên kết khâu mạng¹³, phối trộn với một loại polymer khác¹⁴, xử lý sau khi chế tạo¹⁵, hay sử dụng thêm một pha gia cường ở kích thước nanomet¹⁶. Các nghiên

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 26-10-2021
- Ngày chấp nhận: 10-3-2022
- Ngày đăng: 19-5-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1142



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: An VN, Kha HT, Tiên NT C, Ngân BK, Mỹ NTT, Hiếu LV. **Chế tạo màng PVA/CNC/Ag bằng phương pháp electrospinning.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):1979-1990.

cứu trước đây cho thấy tính năng cơ lý của electrospun PVA có thể được tăng cường bằng cách thêm vào các pha gia cường có kích thước nanomet như ống nano carbon^{16,17}, graphene¹⁸ và nano tinh thể cellulose (CNC)^{19,20}. Trong số đó, CNC thu hút được rất nhiều sự quan tâm do có một số tính năng nổi trội như độ cứng cao, tỷ trọng thấp (khoảng $1,57 \text{ g.cm}^{-3}$), hệ số giãn nở nhiệt thấp và module đàn hồi cao (khoảng 150 GPa). Nhờ những tính chất này, CNC đang trở thành một ứng cử viên đầy triển vọng trong việc làm pha gia cường cho các loại polymer nhiệt dẻo và nhiệt rắn nhằm hướng đến các ứng dụng khác nhau²¹⁻²³. Các nghiên cứu trước đây cho thấy khi gia cường CNC vào hệ PVA, độ bền kéo của vật liệu thu được tăng lên 80% và module tích cũng tăng gấp 3 lần^{19,24}.

Hoạt tính kháng/khử khuẩn của các hạt nano kim loại, đặc biệt là hạt nano bạc (Ag NPs), cùng khả năng ứng dụng của vật liệu này trong lĩnh vực sinh học và kháng khuẩn đã được nghiên cứu khá nhiều trong hơn hai thập kỷ qua. Ag NPs thể hiện hoạt tính kháng khuẩn đáng kể chống lại *Bacillus subtilis* và *E. coli*²⁵, là những tác nhân chủ yếu gây ra nhiễm trùng xâm lấn ở các vết thương. Gần đây, sự ra đời của các loại màng có chứa các tác nhân kháng khuẩn như các hạt nano bạc (Ag NPs)²⁶, hạt nano đồng (Cu NPs)²⁷, iode và thậm chí là mật ong, được chế tạo bằng quá trình ngâm tẩm trực tiếp, đã cung cấp cho lĩnh vực y tế một loại màng băng vết thương có khả năng kháng chế hiện tượng nhiễm trùng này²⁸.

Nhược điểm của Ag NPs là do các hạt nano này không bền nhiệt động học vì có năng lượng tự do bề mặt lớn, nên các hạt có xu hướng tập hợp lại, để tạo thành khối trong dung dịch. Để giải quyết vấn đề trên, nhiều nghiên cứu đã sử dụng các chất ổn định có nguồn gốc tự nhiên, như cellulose, để kiểm soát sự kết tụ và tăng trưởng của các hạt kim loại dựa trên một số phương pháp: khử *in-situ* muối kim loại trong huyền phù cellulose, điều chế vật liệu nanocellulose/kim loại, gắn hạt nano bạc vào màng giấy lọc và cellulose vi khuẩn. Trong số các phương pháp chế tạo Ag NPs, quá trình khử hóa học là phương pháp phổ biến nhất nhờ quy trình và thiết bị đơn giản và khả năng tổng hợp ra các hạt nano với kích thước đồng nhất²⁹⁻³¹. Tuy nhiên, hầu hết các quá trình khử hóa học thông thường đều sử dụng chất khử, chất ổn định và/hoặc dung môi độc hại³¹⁻³³. Trong nghiên cứu này, CNC được sử dụng, vừa giữ vai trò là giá mang, giúp ổn định Ag NPs, mà còn là chất khử nhằm chuyển đổi Ag^+ thành Ag NPs. Hoạt tính khử của CNC là nhờ trên bề mặt của CNC có các nhóm chức hydroxyl, có khả năng khử ion kim loại thành kim loại có kích thước nanomet. Việc gắn kết Ag trên giá mang CNC giúp ổn định hình thái, cấu

trúc của Ag, khiến cho CNC/Ag phân tán tốt trong nền polymer PVA ở quá trình electrospinning. Mục đích của nghiên cứu này là áp dụng phương pháp electrospinning để bước đầu chế tạo vật liệu tổ hợp ba thành phần dạng sợi là PVA/CNC/Ag, là cấu trúc cơ bản trong việc chế tạo màng băng vết thương.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Nguồn nguyên liệu bẹ lá dừa nước được thu gom từ khu vực vùng ngập mặn, tỉnh Tiền Giang, Việt Nam. Bẹ dừa nước sau khi thu về, được chế thành từng đoạn nhỏ dài 25–30 cm, dày khoảng 1 cm. Tiếp đến loại bỏ phần vỏ của mẫu và cán trên máy cán hai trục. Sản phẩm được phơi khô, tách ra thành sợi và xay nhuyễn thành bột. Bột này được sàng lọc bằng rây với lưới inox, kích thước ô lưới là 0,95 mm. Bột sau rây được sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. Poly (vinylalcohol) (PVA, M_w 13.000–23.000, độ thủy phân 87–89%) là hóa chất tinh khiết thương mại có xuất xứ từ Sigma-Aldrich. NaOH, HCOOH, H_2O_2 , HCl, cùng tiền chất của Ag là AgNO_3 đều là các hóa chất thương mại, có xuất xứ từ Trung Quốc. Tất cả các hóa chất đều được sử dụng trực tiếp mà không qua bất kỳ quá trình tinh chế nào.

Phương pháp phân tích

Các mẫu dạng bột được nghiền mịn và sấy 24 giờ ở 80 °C. Tiếp đến, một lượng nhỏ mẫu (2–3 mg) được ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100, ở lực nén 250 kN. Viên nén được phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) trên thiết bị quang phổ EQUINOX 55 (Bruker, Đức), trong vùng số sóng từ 4000–400 cm^{-1} và độ phân giải 4 cm^{-1} . Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu dạng bột được đo trên thiết bị D2 PHASER (Bruker, Đức). Quá trình phân tích được thực hiện tại góc 2θ trong khoảng từ 10–80° và bước chuyển 0,02 °/phút. Hình thái bề mặt của các vật liệu được phân tích bằng ảnh hiển vi quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10 kV. Hàm lượng nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), sử dụng hệ Emax Energy kết hợp trên thiết bị S-4800. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để khảo sát hình thái của vật liệu CNC/Ag dưới dạng huyền phù. Trước khi quan sát, CNC/Ag được phân tán trong nước (0,01 mg/mL) bằng siêu âm trong 30 phút, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng và phủ lên một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích.

Giảm độ nhiệt–khối lượng (TGA) nhằm đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu được phân tích trên máy TGA

Q500 của Mỹ. Mẫu được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 30–800 °C trong môi trường khí nitrogen, tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút. Nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g), kết tinh lạnh và nhiệt độ nóng chảy (T_m) của vật liệu được phân tích bằng phép phân tích nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC). Phép phân tích này được thực hiện trên máy DSC, TA Q100 của Mỹ. Mẫu được đo trong môi trường khí quyển nitrogen. Mẫu phân tích được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 250 °C, tiếp đến hạ nhiệt độ từ 250 °C đến nhiệt độ phòng cùng với tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút. Quá trình xử lý nhiệt này được thực hiện trong 3 chu trình liên tiếp.

Cô lập cellulose từ bẹ lá dừa nước và thủy phân tạo CNC

Quá trình cô lập cellulose và thủy phân tạo CNC từ bẹ lá dừa nước được thực hiện theo công bố trước đây của nhóm chúng tôi³⁴. Bột dừa nước thô được khuấy tại 90 °C trong 2 giờ với nước DI theo tỉ lệ 1:20 (khối lượng bột/thể tích nước), tiếp đến, sản phẩm được lọc, rửa lại với nước và sấy khô ở 60 °C. Bước tiếp theo bột dừa được đun khuấy hoàn lưu ở 100 °C trong 2 giờ trong dung dịch HCOOH 90%, tỷ lệ giữa khối lượng bột dừa và thể tích HCOOH là 1:15. Hỗn hợp sau khi xử lý được lọc, rửa với nước cất để loại hết HCOOH dư và sấy khô ở 60 °C. Bột dừa nước được tiếp tục xử lý với hỗn hợp PFA theo tỉ lệ 1:20 (khối lượng/ thể tích) và hỗn hợp PFA bao gồm 90% dung dịch HCOOH 90%, 4% dung dịch H₂O₂ 30% và 6% nước. Hệ được khuấy hoàn lưu trong 2 giờ ở 80 °C. Bước cuối cùng là giai đoạn tẩy trắng bột dừa để thu được cellulose tinh khiết. Cụ thể, bột sau khi xử lý PFA được tạo dung dịch huyền phù với nước cất (3%), sau đó cho NaOH 1 M vào huyền phù để điều chỉnh đến pH 11, thêm H₂O₂ vào (khối lượng chiếm 40% khối lượng sợi). Khuấy đều hỗn hợp trên ở 80 °C trong 1 giờ. Sau đó lọc, rửa hệ bằng nước cất và sấy khô sản phẩm rắn. Sản phẩm thu được là cellulose tinh khiết.

Sợi cellulose được tiếp tục thủy phân bằng dung dịch HCl 6 M để thu được nano tinh thể cellulose (CNC). Trong giai đoạn này, sợi cellulose được khuấy đun hoàn lưu trong dung dịch HCl 6M (tỷ lệ khối lượng sợi: thể tích axit là 1:25) ở 90 °C trong 90 phút. Huyền phù sau khi thủy phân được ly tâm trong nước cất với tốc độ 4.000 vòng/phút trong 10 phút. Bước ly tâm này được thực hiện nhiều lần đến khi dung dịch trung hòa có pH 7. Sau đó, ly tâm tiếp 2 lần bằng acetone. Kết quả thu được mẫu CNC dạng bột trắng sau khi sấy khô ở khoảng 50 °C.

Chế tạo CNC/Ag

Trong quá trình này, 50 mL dung dịch AgNO₃ với nồng độ 0,4 mM được thêm vào 50 mL dung dịch huyền phù CNC (0,1% theo khối lượng). Sau đó, hỗn hợp phản ứng được đuổi hết không khí bằng cách bơm khí nitrogen (N₂) và gia nhiệt ở 100 °C, trong 12 giờ. Quá trình phản ứng luôn được duy trì trong môi trường khí quyển N₂. Sau đó, huyền phù được rửa sạch bằng cách ly tâm (tốc độ 4000 vòng/ phút trong 20 phút) để loại bỏ hết dung dịch AgNO₃ dư, chưa tham gia phản ứng. Sản phẩm thu được là dạng bột màu nâu, kí hiệu là CNC/Ag.

Chế tạo màng PVA/CNC/Ag bằng phương pháp electrospinning

0,05 gam mẫu CNC/Ag được thêm vào 50,00 gam nước và được đánh siêu âm khoảng 30 phút cho hợp chất rắn phân tán đều, hình thành hệ huyền phù CNC/Ag trong nước. Sau đó 6,00 gam PVA được cho vào hệ huyền phù và khuấy đều. Quá trình khuấy được gia nhiệt nhẹ cho PVA tan hoàn toàn. Sau đó, dung dịch được thực hiện electrospinning trên máy ELMARCO chuyên dụng, ở điện áp 50 kV, đường kính đầu phun là 0,9 mm, khoảng cách giữa đầu phun và đế là 20 cm, tốc độ đầu phát là 200 mm/s. Kết thúc quá trình phun, thu được màng PVA/CNC/Ag. Với mục đích so sánh đối chứng, các màng PVA và PVA/CNC cũng được điều chế ở cùng nồng độ và được thực hiện electrospinning ở điều kiện tương tự như PVA/CNC/Ag.

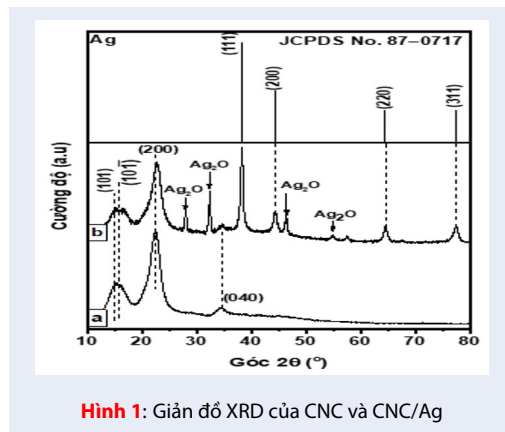
KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Phân tích vật liệu CNC/Ag đã chế tạo

Giản đồ XRD

Hình 1 là giản đồ XRD của CNC và composite CNC/Ag. Cấu trúc tinh thể của CNC được đặc trưng bởi bốn đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 2θ lần lượt là 14,4°; 16,5°; 22,6° và 34,9°, tương ứng với các mặt mạng (101), (10 $\bar{1}$), (002) và (040)³⁵. Phổ XRD của CNC/Ag cho thấy các đỉnh đặc trưng cho tinh thể Ag tại các góc $2\theta = 38,2^\circ; 44,4^\circ; 64,6^\circ$ và $77,5^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311) của Ag³⁶. Ngoài ra, quá trình hình thành Ag trên giá mạng CNC dưới tác động của nhiệt độ cũng kèm theo sự tạo thành của Ag₂O. Điều này được minh chứng thông qua hai đỉnh nhiễu xạ có cường độ tương đối tại $2\theta = 27,9^\circ$ và $32,2^\circ$, đặc trưng cho mặt mạng (220) và (122) của Ag₂O (JCPDS 76-1393) và các đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu tại các góc $2\theta = 46,5^\circ$ và $57,6^\circ$ ³⁷. Kết quả XRD cũng cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ của CNC trong CNC/Ag có cường độ giảm. Như vậy, giản đồ XRD đã xác minh sự tồn tại của nano Ag trong

composite CNC/Ag. Quá trình hình thành của Ag và Ag₂O đã ảnh hưởng đến CNC, làm cho cấu trúc tinh thể của CNC không còn hoàn hảo so với ban đầu.

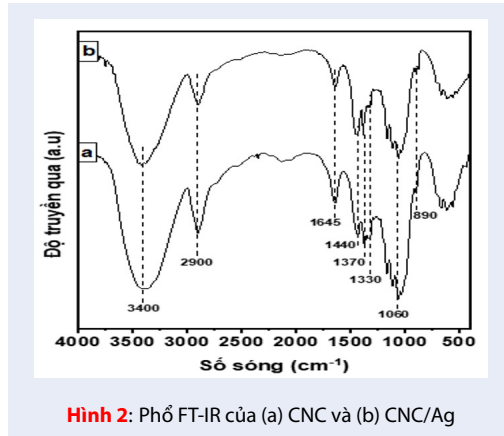


Hình 1: Giản đồ XRD của CNC và CNC/Ag

Phổ FT-IR

Phổ FT-IR của CNC (Hình 2a) cho thấy rõ tính chất ưa nước của CNC, đặc trưng bởi dải phổ rộng tại số sóng 3400 cm⁻¹. Đây là vùng dao động kéo dãn của các nhóm hydroxyl trong cấu trúc CNC. Mũi hấp thụ tại 2900 cm⁻¹ là dao động kéo dãn của liên kết C-H^{38,39}. Mũi 1440 cm⁻¹ ứng với dao động biến dạng của các nhóm -CH₂-. Mũi quan sát được tại 1370 cm⁻¹ là dao động biến dạng bất đối xứng của liên kết C-H. Các mũi ở 1000-1200 cm⁻¹ do dao động kéo dãn của liên kết C-O. Dao động khung C-O-C của vòng pyranose là một dải rõ ở 1060 cm⁻¹, đặc trưng cho hợp chất polysaccharide³⁸. Mũi hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc của cellulose là mũi ở 890 cm⁻¹. Mũi này nhỏ và nhọn đặc trưng cho dao động uốn của O-H trong liên kết β-glycoside³⁹. Cả hai phổ đều có mũi ở khoảng 1645 cm⁻¹, mũi này được cho là có liên quan đến sự hấp thụ hơi ẩm tạo liên kết hydrogen liên phân tử của nhóm O-H đặc trưng trên các thành phần của sợi thực vật với các phân tử nước trong không khí.

Phổ FT-IR của CNC/Ag được thể hiện trên Hình 2b. Nhìn chung, sau khi gắn Ag lên CNC, các dao động đặc trưng của các liên kết trong CNC không thay đổi. Tỷ lệ cường độ mũi hấp thụ tại số sóng 1330 cm⁻¹ đặc trưng cho biến dạng quạt của nhóm -CH₂ với mũi hấp thụ ở 1645 cm⁻¹ ở mẫu CNC/Ag bị giảm so với mẫu CNC thuần. Điều này được giải thích là do Ag liên kết với các nhóm -OH, trong đó có nhóm -OH liên kết với nhóm -CH₂ làm cho nhóm này khó dao động hơn nên cường độ hấp thụ bị giảm. Kết quả XRD cho thấy có sự hình thành Ag₂O do Ag trong không khí bị oxy hóa, tuy nhiên phổ FT-IR không phát



Hình 2: Phổ FT-IR của (a) CNC và (b) CNC/Ag

hiện mũi hấp thụ cho liên kết Ag-O bởi vì số sóng đặc trưng cho liên kết này ở vùng số sóng thấp (gần 400 cm⁻¹) nên dễ bị nhiễu và chồng lấp bởi các dao động khác.

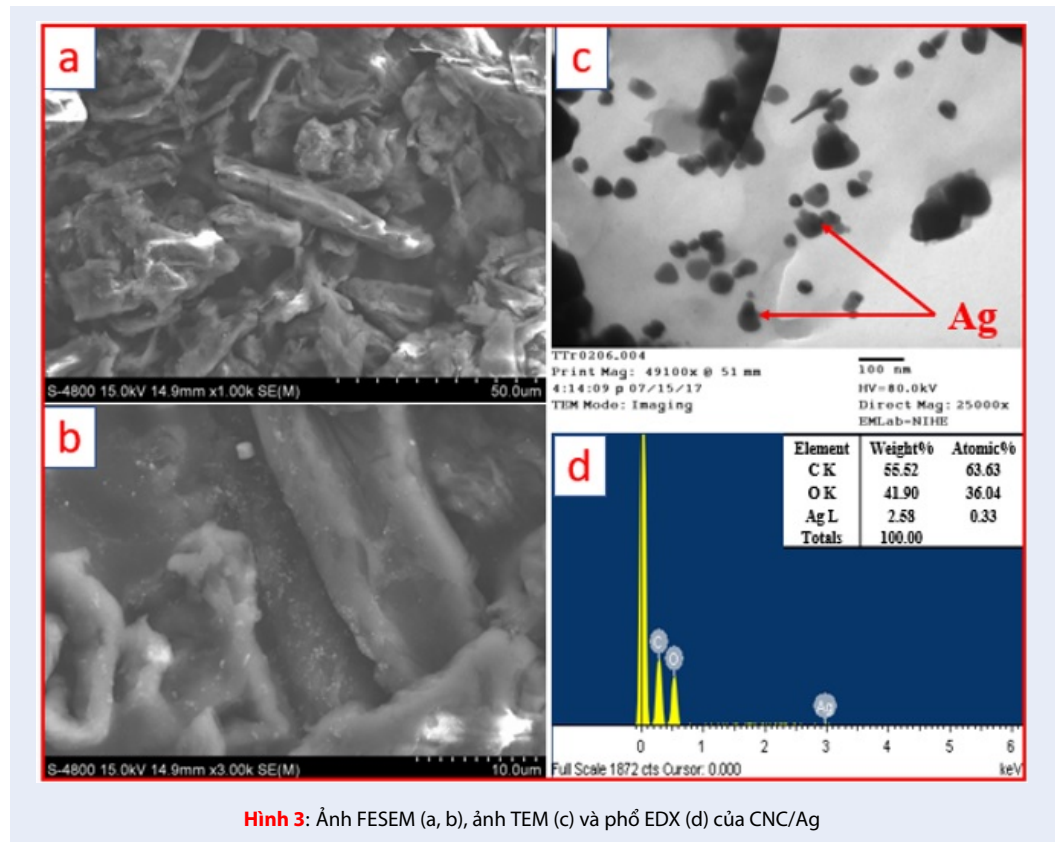
Ảnh TEM, ảnh FESEM và phổ EDX

Ảnh FESEM của CNC/Ag ở các thang đo khác nhau được thể hiện trên Hình 3a và Hình 3b. Kết quả cho thấy CNC sau khi thủy phân có dạng thanh, trên bề mặt CNC có sự phân tán của Ag dạng hạt cầu. Ảnh TEM của CNC/Ag (Hình 3c) xác nhận Ag tạo thành trên giá mang CNC có dạng hạt cầu với đường kính trong khoảng 20-30 nm và phân bố đồng đều trên bề mặt CNC. Giá mang CNC giúp ổn định kích thước của các hạt Ag, tránh hiện tượng các hạt kết tụ lại với nhau để tạo thành cấu trúc khối có kích thước lớn. Phổ EDX một lần nữa xác định sự hiện diện của Ag trên CNC thông qua sự có mặt của các nguyên tố C, O và Ag với phần trăm khối lượng và nguyên tử được thể hiện trên Hình 3d.

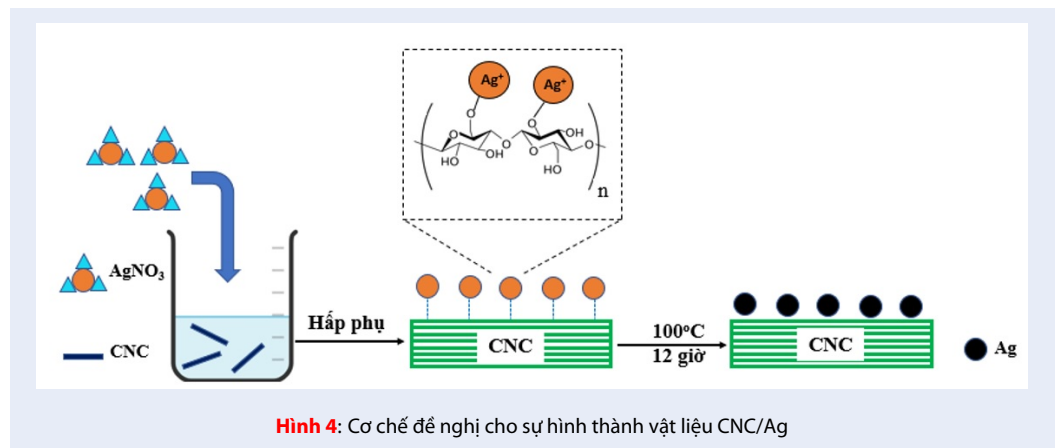
Thông qua các kết quả XRD, FT-IR, FESEM, EDX và TEM, có thể giải thích sự hình thành của CNC/Ag thông qua cơ chế hình thành vật liệu được trình bày trong Hình 4. Đầu tiên, dung dịch AgNO₃ được thêm vào huyền phù CNC. Khi đó, các cation Ag⁺ được hấp phụ trên bề mặt của CNC thông qua tương tác tĩnh điện của các cation mang điện tích dương này và các nhóm hydroxyl mang điện tích âm của CNC. Tiếp đến, hỗn hợp được gia nhiệt ở 100 °C trong môi trường nitrogen. Dưới tác động của nhiệt độ trong 12 giờ, các nhóm hydroxyl trên bề mặt CNC đóng vai trò là chất khử các ion Ag⁺ thành Ag cố định trên bề mặt CNC.

Phân tích TGA

Hình 5 là giản đồ TGA và DTG của CNC và CNC/Ag. Cả hai vật liệu đều có một giai đoạn phân hủy nhiệt



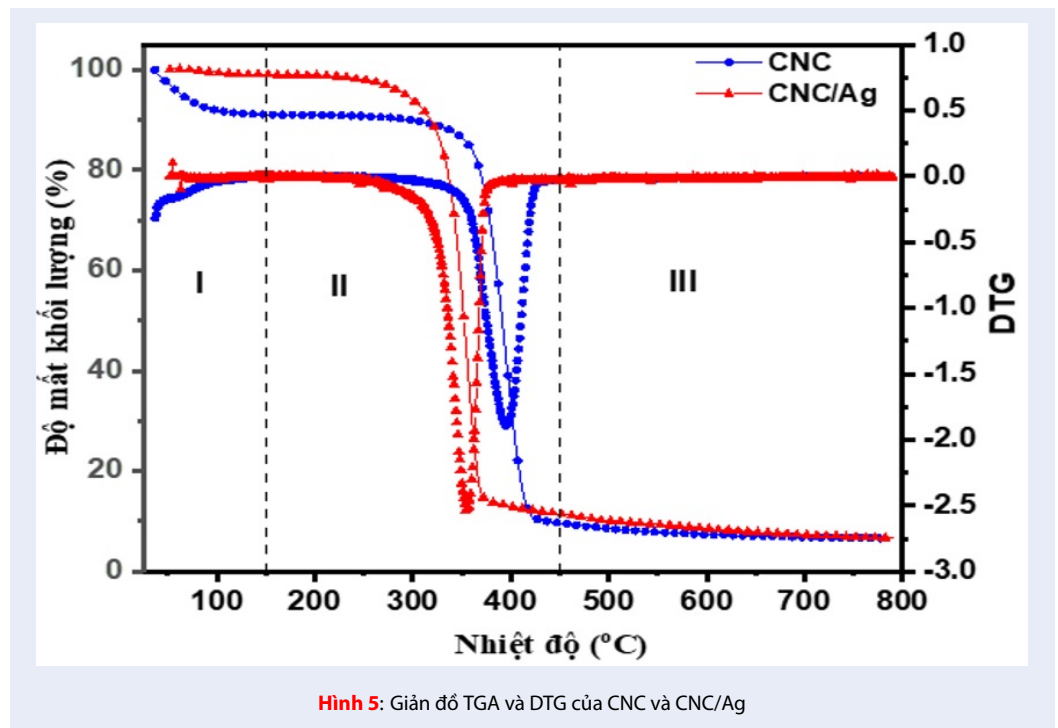
Hình 3: Ảnh FESEM (a, b), ảnh TEM (c) và phổ EDX (d) của CNC/Ag



Hình 4: Cơ chế đề nghị cho sự hình thành vật liệu CNC/Ag

chính. Đối với CNC, khi gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến khoảng 150 °C, vật liệu có độ sụt giảm 10% khối lượng do sự bay hơi của lượng hơi ẩm hấp thu trong mẫu. Ở nhiệt độ 150–250 °C là khoảng bền nhiệt của CNC. Giai đoạn phân hủy chính của CNC là trong khoảng 250–450 °C tương ứng với độ mất khối lượng là 82%. Đây là giai đoạn cấu trúc CNC dao động hỗn loạn do nhiệt, từ đó xảy ra đồng thời cả ba quá trình bao gồm phá vỡ cấu trúc tinh thể, phân hủy nhóm chức bề mặt và bẻ gãy các mạch cellulose thành các

phân tử nhỏ hơn. Sau 450 °C là ứng với quá trình than hóa hình thành thành carbon graphite, với độ mất khối lượng vùng này chỉ là 2%. Đối với mẫu CNC/Ag, từ nhiệt độ phòng đến 140 °C là khoảng bay hơi của nước với độ mất khối lượng 1%. Độ mất khối lượng trong quá trình nước bay hơi của CNC/Ag thấp hơn so với CNC là do ở vật liệu CNC/Ag, Ag tương tác với các nhóm –OH của CNC làm cho các nhóm –OH này không thể tương tác được với H₂O ngoài không khí dẫn đến hàm lượng nước hấp phụ trong CNC/Ag



Hình 5: Giản đồ TGA và DTG của CNC và CNC/Ag

thấp hơn so với CNC. Từ 140–200 °C là khoảng bền nhiệt của CNC/Ag. Giai đoạn phân hủy chính của CNC/Ag xảy ra sớm hơn so với CNC (200–380 °C) với độ mất khối lượng là 88%. Nguyên nhân của hiện tượng này là do Ag có độ dẫn nhiệt rất tốt, vì vậy các hạt nano Ag trên bề mặt CNC giúp quá trình nhận và truyền nhiệt của CNC/Ag được thuận lợi hơn so với CNC thuần. Vì vậy, CNC/Ag phân hủy sớm và kém bền nhiệt hơn so với CNC. Từ 380–800 °C ứng với quá trình than hóa hình thành carbon graphite và tro rắn. Khối lượng tro rắn còn lại của CNC/Ag là 6%.

Khả năng kháng khuẩn của CNC/Ag

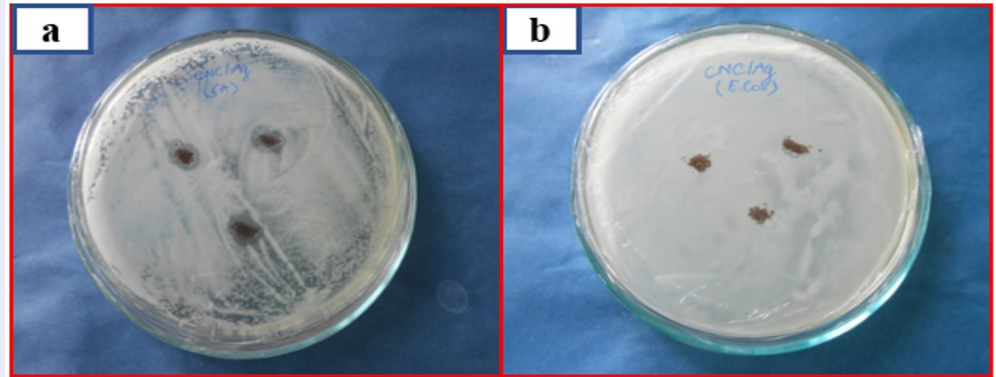
Trong phương pháp đo đường kính vòng kháng khuẩn, ở nhiệt độ phòng, một lượng nhỏ CNC/Ag (~0,01g) được đặt lên mặt môi trường thạch có cấy vi khuẩn Gram âm đại diện là *E. coli* và Gram dương là *S. aureus* tại 3 vị trí khác nhau. Sau thời gian 24 giờ, thành phần Ag trong CNC/Ag nhanh chóng khuếch tán trên môi trường thạch và ức chế sự sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn, tạo vòng kháng khuẩn. Tính kháng khuẩn mạnh hay yếu tùy thuộc vào đường kính vòng kháng khuẩn lớn hay nhỏ. Ở Hình 6, kết quả cho thấy đối với chủng vi khuẩn *E. coli* vòng kháng khuẩn có đường kính tại ba vị trí lần lượt là 7,05 mm; 6,42 mm và 7,07 mm. Đối với chủng vi khuẩn *S. aureus*, kết quả cho đường kính vòng kháng khuẩn tại ba vị trí là 8,00 mm; 6,90 mm và 7,35 mm. Điều này cho

thấy, vật liệu CNC/Ag dạng bột mặc dù có hàm lượng Ag khá nhỏ nhưng hoạt tính kháng khuẩn trên cả hai chủng vi khuẩn Gram âm (*E. coli*) và Gram dương (*S. aureus*) vẫn cho hiệu quả tương đối tốt.

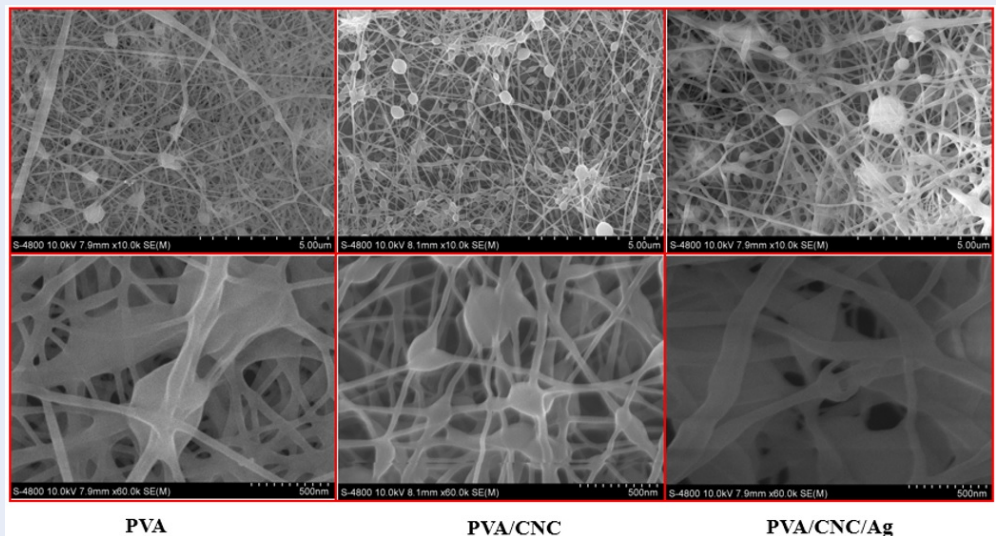
Phân tích vật liệu PVA/CNC/Ag được chế tạo bằng phương pháp electrospinning

Ảnh FESEM

Ảnh FESEM của PVA, PVA/CNC và PVA/CNC/Ag được thể hiện trên Hình 7. Quá trình electrospinning tạo ra các sợi PVA có kích thước khá đồng đều, với đường kính trung bình khoảng 50 nm. Tuy nhiên, hình thái sợi PVA có sự không ổn định. Bề mặt sợi gồ ghề, một vài vùng có sự tạo thành các mảng lớn. Khi có thêm CNC, đường kính của sợi PVA/CNC quan sát được có kích thước nhỏ hơn của PVA, tuy nhiên, mật độ của các cụm mảng lớn xuất hiện nhiều hơn. Đối với mẫu PVA/CNC/Ag, hình thái của sợi thu được không đồng đều, bề mặt gồ ghề và sợi có đường kính khoảng 70 nm, lớn hơn so với cả hai mẫu PVA và PVA/CNC. Ngoài ra, trong cấu trúc sợi dài của PVA/CNC/Ag vẫn có các cụm mảng lớn. Sự hiện diện các cụm mảng lớn trong cấu trúc cả ba sợi thu được có thể được giải thích là do dung dịch PVA được điều chế trong nghiên cứu này là 12%. Đây được coi là dung dịch có độ nhớt khá lớn để thực hiện electrospinning. Vì vậy, trong quá trình áp thế và dung dịch được phun ra khỏi đầu phun có sự vỡ thành các



Hình 6: Khả năng kháng khuẩn của CNC/Ag đối với (a) vi khuẩn *S. aureus* và (b) vi khuẩn *E. coli*



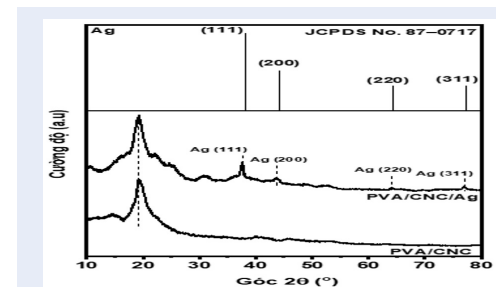
Hình 7: Ảnh FESEM của PVA, PVA/CNC và PVA/CNC/Ag ở các thang đo 5 μm và 500 nm.

giọt bắn chuyển động trong vùng điện trường và bám dính trên màng thu. Chính sự mất ổn định của tia chất lỏng trong quá trình electrospinning đã dẫn đến sự hình thành các màng lớn trên cấu trúc chiều dài của sợi^{40,41}.

Giải đồ XRD

Hình 8 là giải đồ XRD của các màng PVA/CNC và PVA/CNC/Ag thu được sau quá trình electrospinning. Kết quả cho thấy cả hai màng đều có đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 19,8^\circ$. Đây là đỉnh đặc trưng cho các vùng tinh thể trong cấu trúc PVA, được hình thành do mạng lưới liên kết hydrogen nội phân tử và liên phân tử của polymer này. Kết quả XRD của màng PVA/CNC/Ag, ngoài đỉnh đặc trưng cho PVA có cường độ cao, còn có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng

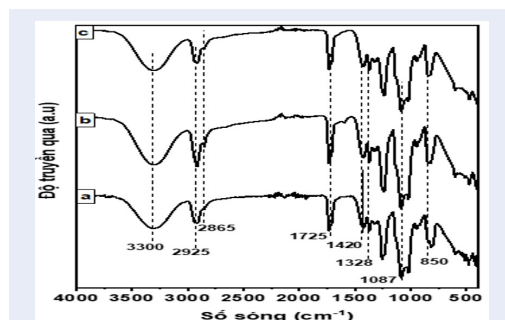
cho tinh thể Ag cấu trúc lập phương tại các góc $2\theta = 38,2^\circ; 44,4^\circ; 64,6^\circ$ và $77,5^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311) của Ag⁴².



Hình 8: Giải đồ XRD của PVA/CNC và PVA/CNC/Ag

Phổ FT-IR

Kết hợp cùng giản đồ XRD, phổ FT-IR (Hình 9) của các mẫu màng PVA, PVA/CNC và PVA/CNC/Ag cũng được khảo sát. Kết quả FT-IR cho thấy cả ba mẫu màng đều có một mũi hấp thụ lớn, dạng bầu tại số sóng 3300 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết O–H. Đây là liên kết đặc trưng cho các liên kết hydrogen nội phân tử, liên phân tử và cả các nhóm –OH tự do trong cấu trúc vật liệu. Các dao động kéo dãn đối xứng và bất đối xứng của nhóm $-\text{CH}_2$ với mũi hấp thụ ở 2865 và 2925 cm^{-1} . Các mũi hấp thụ đặc trưng cho PVA⁴² cũng được quan sát thấy trên Hình 9, bao gồm mũi ở 850 cm^{-1} (dao động C–C), 1087 cm^{-1} (kéo dãn và uốn của C–O), 1328 cm^{-1} (dao động kéo dãn C–C) và 1420 cm^{-1} (dao động kéo dãn C–C trong $-\text{CH}_2$). Mũi hấp thụ có cường độ mạnh tại 1725 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O, hiện diện trong thành phần $-\text{OCOCH}_3$ chưa bị thủy phân của PVA. Không có sự xuất hiện cũng như dịch chuyển vị trí của các mũi hấp thụ khi so sánh phổ FT-IR của cả ba vật liệu, điều này cho thấy trong quá trình phối trộn các thành phần và chế tạo bằng quy trình electrospinning không có sự liên kết cũng như kết hợp hóa học giữa các hợp phần.



Hình 9: Phổ FT-IR của các màng (a) PVA, (b) PVA/CNC/Ag và (c) PVA/CNC/Ag

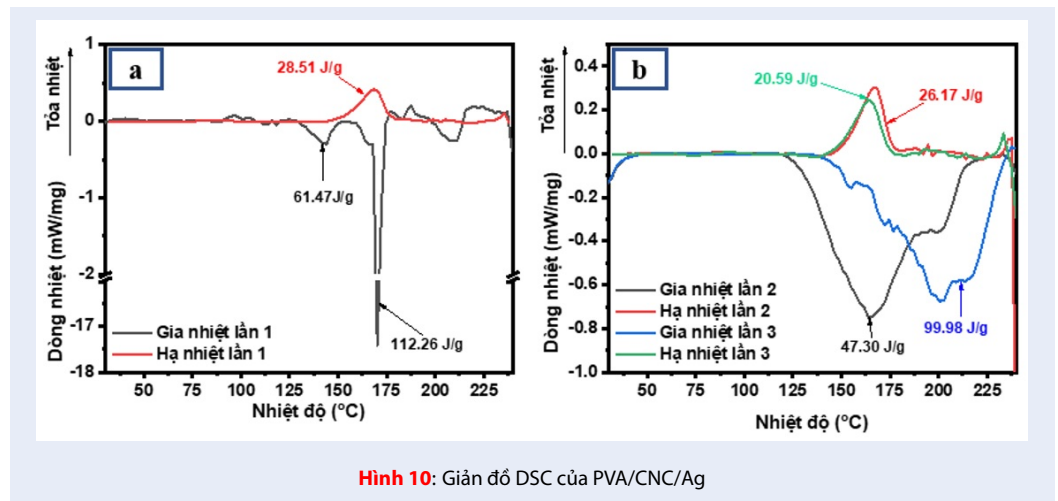
Phân tích DSC

Phân tích nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC) được sử dụng để phân tích tính chất nhiệt của màng PVA/CNC/Ag sau khi thực hiện electrospinning. Do PVA dễ bị phân hủy ở nhiệt độ trên $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nên phép đo DSC được khảo sát trong 3 chu kỳ từ nhiệt độ phòng đến $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ cùng với tốc độ gia nhiệt/hạ nhiệt là $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và không thực hiện bước đẳng nhiệt tại $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Giản đồ cùng kết quả phân tích DSC của PVA/CNC/Ag được hiển thị tại Hình 10 và Bảng 1. Ở chu kỳ đầu tiên, khi gia nhiệt, giản đồ DSC xuất hiện 2 mũi thu nhiệt. Mũi có cường độ thấp ở khoảng

$130\text{ }^{\circ}\text{C}$ là sự hay hơi của nước với giá trị enthalpy là $61,47\text{ J/g}$. Sự bay hơi của các phân tử nước tạo liên kết liên phân tử mạnh và nằm sâu trong cấu trúc của màng PVA/CNC/Ag sẽ được ghi nhận tại mũi thu nhiệt tiếp theo xuất hiện với cường độ cao tại $169\text{ }^{\circ}\text{C}$. Giá trị enthalpy ghi nhận cho quá trình này là $112,26\text{ J/g}$. Quá trình nóng chảy của các mạch PVA làm xuất hiện mũi thu nhiệt ở khoảng nhiệt độ $195\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Khi hạ nhiệt, các mạch PVA có sự tái sắp xếp cấu trúc và kết tinh ở $175,48\text{ }^{\circ}\text{C}$ với giá trị enthalpy là $28,51\text{ J/g}$. Ở chu kỳ thứ hai, mạch PVA bắt đầu nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn ở chu kỳ thứ nhất. Vùng thu nhiệt nóng chảy của PVA xảy ra trong khoảng nhiệt độ rộng $140\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$, với giá trị enthalpy là $47,30\text{ J/g}$. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sau khi nóng chảy ở lần gia nhiệt thứ nhất tại chu kỳ 1 thì CNC/Ag đã phân tán tốt vào pha nền PVA. Với đặc tính dẫn nhiệt tốt, ở lần gia nhiệt thứ hai, Ag nhận nhiệt và truyền cho PVA làm cho PVA dễ nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn. Pha nền PVA sau hai lần nóng chảy đã giúp cho CNC/Ag phân tán đồng đều trong cấu trúc. Sự tương tác giữa PVA và CNC/Ag đã làm cho các chuỗi mạch PVA trật tự và khó dao động nhiệt hơn. Chính vì vậy, ở lần gia nhiệt thứ ba, mũi thu nhiệt nóng chảy của PVA dịch chuyển về vùng nhiệt độ cao hơn ở $175\text{--}225\text{ }^{\circ}\text{C}$ và giá trị enthalpy tương ứng là $99,98\text{ J/g}$. Giá trị này cao hơn ở cả hai chu kỳ 1 và 2 trước đó. Trong cả ba lần hạ nhiệt thì mẫu PVA/CNC/Ag đều xuất hiện mũi tỏa nhiệt ở khoảng $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, tương ứng với quá trình kết tinh của PVA. Giá trị enthalpy tương ứng của quá trình này giảm dần qua 3 chu kỳ. Điều đó cho thấy khi CNC/Ag phân tán tốt hơn vào pha nền PVA thì CNC/Ag làm cho mạch PVA mất trật tự. Từ đó, PVA không thể kết tinh lại tốt như ban đầu.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, nano tinh thể cellulose (CNC), được cô lập từ nguồn nguyên liệu bẹ lá dừa nước Việt Nam, được sử dụng làm giá mang để Ag NPs tạo thành sau quá trình xử lý nhiệt gắn kết lên. Sự hiện diện của Ag NPs trên nền CNC cùng khả năng kháng khuẩn của CNC/Ag được xác minh bằng giản đồ XRD và phương pháp khảo sát vòng kháng khuẩn. Vật liệu CNC/Ag sau đó được phối trộn với dung dịch PVA và chế tạo thành sợi PVA/CNC/Ag bằng phương pháp electrospinning. Sợi PVA/CNC/Ag thu được có đường kính trung bình khoảng 70 nm . Phân tích DSC cho thấy sự hiện diện của CNC/Ag có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất nhiệt của vật liệu. Tuy nhiên, kết quả FESEM cho thấy để sợi PVA/CNC/Ag thu được có hình thái cùng sự định hướng tốt và kích thước đồng đều cần phải tiếp tục khảo sát chi tiết các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành vật liệu bằng



Hình 10: Giản đồ DSC của PVA/CNC/Ag

Bảng 1: Kết quả phân tích DSC của vật liệu PVA/CNC/Ag

	Chu kỳ	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PVA/CNC/Ag	1	195 – 210	60,96	175,48	28,51
	2	140 – 210	47,30	175,65	26,17
	3	175 – 225	99,98	173,84	20,59

T_m , T_c : Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ kết tinh của vật liệu
 ΔH_m , ΔH_c : Enthalpy của quá trình nóng chảy và kết tinh

phương pháp electrospinning. Những kết quả bước đầu này cho thấy màng PVA/CNC/Ag có thể được tối ưu hóa để tạo ra vật liệu có tính năng phù hợp nhằm ứng dụng trong lĩnh vực làm màng băng vết thương.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2021-24. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

- CNC Nano tinh thể cellulose
- DSC Nhiệt lượng kế quét vi sai
- EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X
- FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
- FESEM Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
- PVA Poly(vinylalcohol)
- TEM Kính hiển vi điện tử truyền qua
- TGA Phân tích nhiệt trọng lượng
- XRD Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Huỳnh Trọng Kha, Nguyễn Thị Cẩm Tiên, Bùi Kim Ngân, Nguyễn Thị Thanh Mỹ: thực nghiệm

Vũ Năng An, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Khan MQ, Kharaghani D, Nishat N, Ishikawa T, Ullah S, Lee H. The development of nanofiber tubes based on nanocomposites of polyvinylpyrrolidone incorporated gold nanoparticles as scaffolds for neuroscience application in axons. *Textile Research Journal*. 2018;89(13):2713-20; Available from: <https://doi.org/10.1177/0040517518801185>.
2. Khan MQ, Lee H, Koo JM, Khatri Z, Sui J, Im SS, et al. Self-cleaning effect of electrospun poly (1,4-cyclohexanedimethylene isosorbide terephthalate) nanofibers embedded with zinc oxide nanoparticles. *Textile Research Journal*. 2017;88(21):2493-8; Available from: <https://doi.org/10.1177/0040517517723026>.
3. Yun KM, Hogan CJ, Matsubayashi Y, Kawabe M, Iskandar F, Okuyama K. Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers. *Chemical Engineering Science*. 2007;62(17):4751-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.06.007>.
4. Bian Y, Wang R, Wang S, Yao C, Ren W, Chen C. Metal-organic framework-based nanofiber filters for effective indoor air quality control. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(32):15807-14; Available from: <https://doi.org/10.1039/C8TA04539A>.
5. Liu C, Hsu P-C, Lee H-W, Ye M, Zheng G, Liu N, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM2.5 capture. *Nature Communications*. 2015;6(1):6205; PMID: 25683688. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms7205>.
6. Ahn YC, Park SK, Kim GT, Hwang YJ, Lee CG, Shin HS, et al. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Current Applied Physics*. 2006;6(6):1030-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.013>.

7. Zhang R, Liu C, Hsu P-C, Zhang C, Liu N, Zhang J, Nanofiber Air Filters with High-Temperature Stability for Efficient PM2.5 Removal from the Pollution Sources. *Nano Letters*. 2016;16(6):3642-9;PMID: 27167892. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00771>.
8. Scholten E, Bromberg L, Rutledge GC, Hatten TA. Electrospun Polyurethane Fibers for Absorption of Volatile Organic Compounds from Air. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011;3(10):3902-9;PMID: 21888418. Available from: <https://doi.org/10.1021/am200748y>.
9. Gopal R, Kaur S, Feng CY, Chan C, Ramakrishna S, Tabe S, Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal. *Journal of Membrane Science*. 2007;289(1):210-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.056>.
10. Ding B, Kim H-Y, Lee S-C, Lee D-R, Choi K-J. Preparation and characterization of nanoscaled poly(vinyl alcohol) fibers via electrospinning. *Fibers and Polymers*. 2002;3(2):73-9; Available from: <https://doi.org/10.1007/BF02875403>.
11. Supaphol P, Chuangchote S. On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: A revisit. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;108(2):969-78; Available from: <https://doi.org/10.1002/app.27664>.
12. Huang Z-M, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003;63(15):2223-53; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7).
13. Peresin MS, Vesterinen A-H, Habibi Y, Johansson L-S, Pawlak JJ, Nevzorov AA, Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(11); Available from: <https://doi.org/10.1002/app.40334>.
14. Ding B, Kimura E, Sato T, Fujita S, Shiratori S. Fabrication of blend biodegradable nanofibrous nonwoven mats via multi-jet electrospinning. *Polymer*. 2004;45(6):1895-902; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.026>.
15. Jeun J-P, Jeon Y-K, Nho Y-C, Kang P-H. Effects of gamma irradiation on the thermal and mechanical properties of chitosan/PVA nanofibrous mats. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009;15(3):430-3; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.02.001>.
16. Wong KKH, Zinke-Allmang M, Hutter JL, Hrapovic S, Luong JHT, Wan W. The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers. *Carbon*. 2009;47(11):2571-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.05.006>.
17. Jeong JS, Moon JS, Jeon SY, Park JH, Alegaonkar PS, Yoo JB. Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers. *Thin Solid Films*. 2007;515(12):5136-41; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.058>.
18. Bao Q, Zhang H, Yang J-x, Wang S, Tang DY, Jose R. Graphene-polymer nanofiber membrane for ultrafast photonics. *Advanced Functional Materials*. 2010;20(5):782-91; Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.200901658>.
19. Peresin MS, Habibi Y, Zoppe JO, Pawlak JJ, Rojas OJ. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and Characterization. *Biomacromolecules*. 2010;11(3):674-81; PMID: 20088572. Available from: <https://doi.org/10.1021/bm901254n>.
20. Wanasekara ND, Santos RPO, Douch C, Frollini E, Eichhorn SJ. Orientation of cellulose nanocrystals in electrospun polymer fibres. *Journal of Materials Science*. 2016;51(1):218-27; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9409-y>.
21. Chen Y, Liu C, Chang PR, Cao X, Anderson DP. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*. 2009;76(4):607-15; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.030>.
22. El Achaby M, El Miri N, Aboulkas A, Zahouily M, Bilal E, Barakat A. Processing and properties of eco-friendly bio-nanocomposite films filled with cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;96:340-52; PMID: 27988293. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.040>.
23. Rajinipriya M, Nagalakshmaiah M, Robert M, Elkoun S. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(3):2807-28; Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03437>.
24. El Miri N, Abdelouahdi K, Zahouily M, Fihri A, Barakat A, Solhy A.. Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/chitosan polymer blend. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132(22); Available from: <https://doi.org/10.1002/app.42004>.
25. Kharaghani D, Kee Jo Y, Khan MQ, Jeong Y, Cha HJ, Kim IS. Electrospun antibacterial polyacrylonitrile nanofiber membranes functionalized with silver nanoparticles by a facile wetting method. *European Polymer Journal*. 2018;108:69-75; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.021>.
26. Gallo J, Panacek A, Pucek R, Kriegová E, Hradilová S, Hobza M., Silver Nanocoating Technology in the Prevention of Prosthetic Joint Infection. *Materials*. 2016;9(5):337; PMID: 28773461. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma9050337>.
27. Rakhmetova AA, Alekseeva TP, Bogoslovskaya OA, Leipunskii IO, Ol'khovskaya IP, Zhigach AN, Wound-healing properties of copper nanoparticles as a function of physicochemical parameters. *Nanotechnologies in Russia*. 2010;5(3):271-6; Available from: <https://doi.org/10.1134/S199507801003016X>.
28. Khan MQ, Lee H, Khatri Z, Kharaghani D, Khatri M, Ishikawa T, et al. Fabrication and characterization of nanofibers of honey/poly(1,4-cyclohexane dimethylene isosorbide terephthalate) by electrospinning. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;81:247-51; PMID: 28887970. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.011>.
29. Raveendran P, Fu J, Wallen SL. A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles. *Green Chemistry*. 2006;8(1):34-8; Available from: <https://doi.org/10.1039/B512540E>.
30. Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 2002;298(5601):2176-9; PMID: 12481134. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1077229>.
31. Liu J, Li X, Zeng X. Silver nanoparticles prepared by chemical reduction-protection method, and their application in electrically conductive silver nanopaste. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;494(1-2):84-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.079>.
32. Fabrega J, Luoma SN, Tyler CR, Galloway TS, Lead JR. Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International*. 2011;37(2):517-31; PMID: 21159383. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.012>.
33. Jiang D, Xie J, Chen M, Li D, Zhu J, Qin H. Facile route to silver submicron-sized particles and their catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(5):1975-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.107>.
34. Vu AN, Van Nguyen H, Nguyen UTN, Thuc NCH, Van Le H. Preparation of magnetic iron Oxide coated on the surface of cellulose nanocrystals by in-situ coprecipitation process. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*. 2019;3(4):271-8; Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v3i4.660>.
35. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*. 2010;110(6):3479-500; PMID: 20201500. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
36. Xu Q, Jin L, Wang Y, Chen H, Qin M. Synthesis of silver

- nanoparticles using dialdehyde cellulose nanocrystal as a multi-functional agent and application to antibacterial paper. *Cellulose*. 2019;26(2):1309-21; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2118-3>.
37. Jemal K, Sandeep BV, Pola S. Synthesis, characterization, and evaluation of the antibacterial activity of *Allophylus serratus* leaf and leaf derived callus extracts mediated silver nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. 2017;2017:4213275; Available from: <https://doi.org/10.1155/2017/4213275>.
 38. Sankar R, Manikandan P, Malarvizhi V, Fathima T, Shivashangari KS, Ravikumar V. Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;121:746-50; PMID: 24388701. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.020>.
 39. Mariño M, Lopes da Silva L, Durán N, Tasic L. Enhanced materials from nature: nanocellulose from citrus waste. *Molecules* (Basel, Switzerland). 2015;20(4):5908-23; PMID: 25854755. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules20045908>.
 40. Zhang C, Yuan X, Wu L, Han Y, Sheng J. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *European polymer journal*. 2005;41(3):423-32; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.027>.
 41. Li Q, Jia Z, Yang Y, Wang L, Guan Z, editors. Preparation and Properties of poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning. 2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics; 2007 8-13 July 2007; Available from: <https://doi.org/10.1109/ICSD.2007.4290790>.
 42. Aktürk A, Erol Taygun M, Karbancıoğlu Güler F, Goller G, Küçükbayrak S. Fabrication of antibacterial polyvinylalcohol nanocomposite mats with soluble starch coated silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;562:255-62; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.034>.

Fabrication of PVA/CNC/Ag membrane by electrospinning method

Vu Nang An*, Huynh Trong Kha, Nguyen Thi Cam Tien, Bui Kim Ngan, Nguyen Thi Thanh My, Le Van Hieu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

In this study, the morphology, structure, and properties of three-component composite membrane including poly(vinylalcohol), cellulose nanocrystals, and nanosilver (PVA/CNC/Ag) fabricated by electrospinning method were presented. CNC, isolated from *Nypa fruticans* branches by a chemical method, was used as a membrane to synthesize Ag nanoparticles (CNC/Ag) by a simple heat treatment technique. The presence of Ag NPs on CNC and the antibacterial ability of CNC/Ag were verified by the disc diffusion method. The CNC/Ag material was then mixed with PVA and the electrospinning step was performed. The PVA/CNC/Ag membrane was characterized by methods such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and differential scanning calorimetry (DSC). The FESEM results demonstrated that PVA/CNC/Ag had an irregular fiber morphology, rough surface, and fibers with an average diameter of about 70 nm, larger than both PVA and PVA/CNC. DSC analysis indicated that the presence of CNC/Ag had a significant effect on the thermal properties of the PVA/CNC/Ag material. These initial results showed that it was necessary to further investigate the fabricating parameters of the electrospinning process to optimize the properties of the PVA/CNC/Ag materials in order to afford membranes with suitable properties for wound dressing applications.

Từ khóa: Cellulose nanocrystals, electrospinning method, nano Ag, polyvinylalcohol, wound dressing

University of Science, VNU-HCM

Liên hệ

Vu Nang An, University of Science, VNU-HCM

Email: vnan@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 26-10-2021
- Ngày chấp nhận: 10-3-2022
- Ngày đăng: 19-5-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1142



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: An V N, Kha H T, Tien N T C, Ngan B K, My N T T, Hieu L V. Fabrication of PVA/CNC/Ag membrane by electrospinning method. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):1979-1990.