

Nghiên cứu chế tạo polyme blend kháng khuẩn từ nhựa nhiệt dẻo và polyguanidine

Tường Thị Nguyệt Ánh*, Đặng Thảo Yên Linh, Phạm Ngọc Khánh, Nguyễn Hoài Trang,
Đoàn Hoàng Linh, Chu Xuân Quang, Trần Hùng Thuận

Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ

Ngày nhận bài 1/7/2022; ngày chuyển phản biện 4/7/2022; ngày nhận phản biện 21/7/2022; ngày chấp nhận đăng 26/7/2022

Tóm tắt:

Vi sinh vật là một trong những nguyên nhân chính gây hư hỏng thực phẩm và các bệnh ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người. Chính vì vậy, phát triển các loại vật liệu có khả năng kháng khuẩn nhằm kéo dài thời gian bảo quản và đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm đang nhận được nhiều sự quan tâm. Trong nghiên cứu này, đầu tiên, PE wax (PEW) được lựa chọn làm nền nhựa để tiến hành ghép maleic anhydrit (MAH) thu được PEW-g-MAH. Sau đó, PEW-g-MAH tiếp tục được sử dụng làm nền để ghép Polyhexamethylene guanidine (PHMG), vật liệu thu được là PEW-g-PHMG. Cuối cùng, PEW-g-PHMG được trộn hợp với nhựa LLDPE để chế tạo thành polyme blend kháng khuẩn, ứng dụng vào sản xuất màng bao gói dùng trong bảo quản nông sản. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn giữa các nguyên liệu đã được khảo sát. Kết quả đã xác định được các tỷ lệ nguyên liệu phù hợp với tỷ lệ MAH và Styren là 8 và 12%, PHMG và PEW-g-PHMG lần lượt là 45 và 7%. Với các tỷ lệ này, polyme blend kháng khuẩn tạo thành có tính chất cơ lý và tính kháng khuẩn phù hợp cho ứng dụng tạo màng bao gói, bảo quản thực phẩm.

Từ khóa: bảo quản thực phẩm, màng kháng khuẩn, polyguanidine, polyme blend, vật liệu kháng khuẩn.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Ngày nay, vấn đề bảo quản, duy trì chất lượng và đảm bảo an toàn thực phẩm đang trở thành những mối quan tâm lớn đối với ngành công nghiệp thực phẩm. Do đó, việc chế tạo được các vật liệu, bao bì có khả năng kháng khuẩn đang là một hướng nghiên cứu nhận được nhiều sự quan tâm. Bao bì kháng khuẩn được thiết kế để phóng thích tác nhân kháng khuẩn, ức chế sự phát triển của vi sinh vật bên trong và bên ngoài bao gói. Trong số các phương pháp chế tạo bao bì kháng khuẩn như: phủ hoặc hấp phụ các chất kháng khuẩn lên bề mặt polyme, cố định chất kháng khuẩn lên các polyme bằng liên kết ion hoặc liên kết cộng hóa trị hay sử dụng các polyme có sẵn khả năng kháng khuẩn... thì việc tổ hợp hay blend các polyme (đặc biệt là các polyme, copolyme đã được thương mại hóa và các vật liệu polyme có hoạt tính kháng khuẩn) trên các thiết bị gia công nhựa nhiệt dẻo đang là một hướng đi rất có triển vọng để chế tạo được các vật liệu polyme mới, kết hợp được nhiều tính chất của polyme thành phần, đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật đặt ra [1, 2].

Trong nghiên cứu này, polyguanidine là chất kháng khuẩn chính được sử dụng. Đây là một polyme hữu cơ tổng hợp trong cấu trúc của nó có phân tử guanidine. Phổ diệt khuẩn của polyguanidine rất rộng, có hiệu quả với cả vi khuẩn gram dương và gram âm, cũng như các loại nấm mốc [3]. Polyme diệt khuẩn gốc guanidin là một polyme có hiệu lực diệt khuẩn cao, không độc hại, dễ sử dụng, thân thiện

với môi trường và được đánh giá là có khả năng ứng dụng trong chế tạo vật liệu kháng khuẩn dùng cho bao gói và bảo quản nông sản thực phẩm. Tuy nhiên, polyme diệt khuẩn gốc guanidin có tính tan tốt, đây là ưu điểm đồng thời cũng là nhược điểm của loại polyme này, tùy thuộc vào mục đích và đối tượng ứng dụng [4, 5]. Do vậy, việc nghiên cứu tổng hợp polyme blend là một hướng phát triển nhằm mở rộng khả năng ứng dụng, phát huy ưu điểm, khắc phục nhược điểm của loại polyme diệt khuẩn này. Việc nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu polyme blend có hoạt tính kháng khuẩn với tác nhân diệt khuẩn là polyme diệt khuẩn gốc guanidin và đánh giá được khả năng ứng dụng trong bao gói bảo quản thực phẩm sẽ góp phần nâng cao tính ứng dụng phục vụ các nhu cầu thiết yếu của đời sống xã hội.

Trong nghiên cứu này, đầu tiên, PEW được lựa chọn làm nền nhựa để tiến hành ghép MAH thu được PEW-g-MAH. Sau đó, PEW-g-MAH tiếp tục được sử dụng làm nền để ghép PHMG, vật liệu thu được là PEW-g-PHMG. Cuối cùng, PEW-g-PHMG được trộn hợp với nhựa LLDPE để chế tạo thành vật liệu polyme blend kháng khuẩn, ứng dụng cho việc sản xuất màng bao gói dùng trong bảo quản nông sản.

Nghiên cứu tập trung vào việc xác định ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn giữa các nguyên liệu để thu được vật liệu polyme blend kháng khuẩn có những tính chất phù hợp cho màng bao quản thực phẩm.

*Tác giả liên hệ: Email: nguyetanhk28@gmail.com

Research and production of antimicrobial polymer blends from thermoplastic and polyguanidine

Thi Nguyet Anh Tuong*, Thao Yen Linh Dang,
Ngoc Khanh Pham, Hoai Trang Nguyen,
Hoang Linh Doan, Xuan Quang Chu, Hung Thuan Tran

Center for Advanced Materials Technology,
National Center for Technological Progress

Received 1 July 2022; accepted 26 July 2022

Abstract:

Microorganisms are one of the main causes of food spoilage and diseases that seriously affect human health. Therefore, the development of materials with antibacterial ability to help repel diseases and epidemics, improve the quality of life and, in particular, ensure food safety and hygiene is receiving much attention. In this study, first, PE wax was selected as the resin matrix for grafting maleic anhydride (MAH) to obtain PEw-g-MAH. Then, PEw-g-MAH continued to be used as the frame for Polyhexamethylene guanidine (PHMG) grafting; the obtained material was PEw-g-PHMG. Finally, PEw-g-PHMG was mixed with LLDPE resin to make antimicrobial polymer blend materials and applied to produce antibacterial films used in preserving agricultural products. The mixing ratio amongst materials was investigated to attain suitable properties. The results determined the proportions of materials suitable for MAH and Styrene were 8 and 12%, PHMG and PEw-g-PHMG were 45 and 7%, respectively. At these ratios, the resulting polymer blend has mechanical and antimicrobial properties suitable for applying film packaging and food preservation.

Keywords: antibacterial films, antibacterial materials, food preservatives, polyguanidine, polymer blends.

Classification number: 2.5

Vật liệu và phương pháp thực nghiệm

Nguyên vật liệu

- Hạt nhựa polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp: LLDPE 218WJ, $\rho=921 \text{ kg/m}^3$, chỉ số chảy MFI=2,4 g/10 phút, xuất xứ Trung Quốc.

- Polyme kháng khuẩn gốc polyguanidine: PHMG>98%, xuất xứ Nga.

- PEw: Nhiệt độ mềm hóa 95-100°C, xuất xứ Trung Quốc.

- MAH: Nhiệt độ nóng chảy 53°C, xuất xứ Trung Quốc.

- Chất khơi mào dicumyl peroxit DCP: Nhiệt độ mềm hóa 39°C, xuất xứ Đức.

- Dung môi Styren $\rho=0,907 \text{ g/ml}$, độ tinh khiết 99%, xuất xứ Trung Quốc.

- Metanol, ethanol, xylen: Độ tinh khiết 99%, xuất xứ Trung Quốc.

- Chất chỉ thị phenol phtalein: Bột màu trắng, độ hòa tan 400 mg/l, xuất xứ Trung Quốc.

- Các chủng vi khuẩn kiểm định *Esherichia coli* LMG 2093, *Coliform* VTCC 12272 được giữ giống tại Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ.

Thực nghiệm

Phương pháp chế tạo chủ liệu polyme blend kháng khuẩn được thực hiện như sau:

Ghép PEw-g-MAH trong bình cầu: Tỷ lệ thành phần các chất được sử dụng cho phản ứng ghép PEw-g-MAH như sau:

	PEw	MAH	DCP	Styren
Tỷ lệ (%)	100	6 và 8	0,75	10, 12 và 14

Các nguyên liệu được cân khối lượng theo tỷ lệ như trên, sau đó lần lượt được đưa vào bình cầu ba cổ. Phản ứng ghép được tiến hành trong bình cầu có sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt, sinh hàn nước và nhiệt kế. Khí N_2 được sục liên tục vào bình trong quá trình phản ứng để tạo môi trường khí trơ cho phản ứng.

Ghép PEw-g-MAH và PHMG: Tiến hành chế tạo PEw-g-PHMG trong thiết bị trộn kín (thiết bị phản ứng Haake như sau:

Bước 1: Nóng chảy hỗn hợp PEw-g-MAH trong khoảng thời gian 2 phút.

Bước 2: Sau khi hỗn hợp PEw-g-MAH nóng chảy hoàn toàn, đưa PHMG với các tỷ lệ 15 và 45% vào trộn hợp tiếp trong khoảng thời gian 6 phút.

- Tốc độ trục vít: 60 vòng/phút.

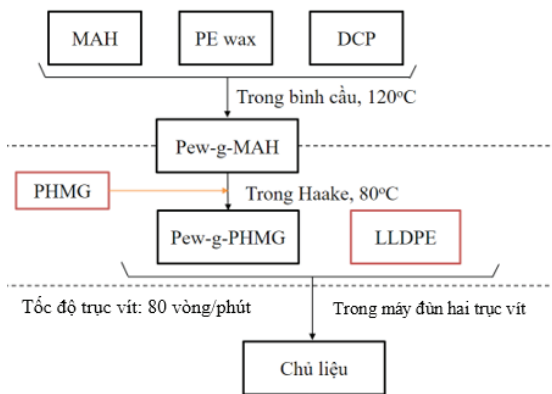
- Nhiệt độ trộn: 80°C.

Thiết bị trộn kín được sử dụng là Thermo scientific Haake Rheomix OS; max mô men là 5 Nm/shaft, có thể kết nối nhiều loại cảm biến trục vít đơn, trục vít đôi và máy trộn.

Trộn hợp LLDPE và PEw-g-PHMG: Nhựa nền LLDPE được trộn hợp cùng với hỗn hợp PEw-g-PHMG ở giai đoạn trên bằng máy trộn cơ học Mixer 10L, sau đó hỗn hợp thu được sẽ được đưa đến bộ phận nạp liệu của máy đùn 2 trục vít liên hợp với máy cắt hạt series SHJ-30A với 10 vùng gia nhiệt. Nhựa được đùn qua một chuỗi những lỗ tròn bố trí xếp thành hàng ngang trên khuôn tạo sợi để định dạng sợi

nhựa tròn. Những sợi này được kéo liên tục qua máng nước làm nguội, tại đây sợi nhựa sẽ đông cứng lại. Khi ra khỏi máng nước làm nguội, nước còn dính lại trên sợi nhựa được lấy đi bằng cách dùng khí thổi mạnh vào sợi nhựa hay sử dụng máy hút chân không để tránh nước văng ra khu vực xung quanh máy. Sau khi làm khô, sợi nhựa được kéo qua máy cắt sợi, nhựa được cắt thành hạt hình trụ ngắn, sau đó thoát ra cửa xả của máy cắt và rơi vào máy tách hạt thu được các hạt nhựa có kích thước đồng đều.

Quy trình chế tạo polyme blend kháng khuẩn được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo polyme blend kháng khuẩn.

Phương pháp thử nghiệm đánh giá

Phương pháp xác định độ ghép MAH lên PEw: Để xác định độ ghép MAH, sử dụng chuẩn độ axit-bazơ gồm các bước sau:

Bước 1: Hòa tan 0,5 g PEW-g-MAH trong 50 ml dung dịch xylen ở nhiệt độ sôi.

Bước 2: Thêm 50 μl nước vào hỗn hợp dung dịch để thủy phân các nhóm anhydrit.

Bước 3: Thêm 10 ml dung dịch NaOH. Hỗn hợp được đun nóng hồi lưu trong ít nhất 10 phút.

Bước 4: Thêm vào một vài giọt chất chỉ thị phenolphthalein. Tiến hành chuẩn độ hỗn hợp dung dịch bằng HCl 0,1 N trong isopropyl alcohol. Mẫu trống là mẫu chứa PEw.

Công thức xác định độ ghép của MAH như sau:

$$\text{Độ ghép} = \frac{C(V_2 - V_1) \times 98}{2m \times 1000} \times 100\%$$

trong đó: C: nồng độ axit (mol/l); V_1 : thể tích axit sử dụng trong mẫu thử (ml); V_2 : thể tích axit sử dụng trong mẫu trống (ml); m: khối lượng của mẫu (g).

Phương pháp thử nghiệm đánh giá tính chất cơ lý: Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D882 [6] trên thiết bị đo cơ lý đa năng Instron 5569.

Phương pháp đo chỉ số chảy MFI: Tiến hành đo chỉ số chảy MFI của chủ liệu polyme blend kháng khuẩn theo phương pháp ASTM D1238 [7] trên thiết bị đo chỉ số chảy Ray-Ran.

Phương pháp thử nghiệm đánh giá khả năng kháng khuẩn: Khả năng kháng khuẩn của vật liệu polyme được xác định theo phương pháp đặt đĩa thạch được mô tả bởi Nguyễn Phi Trung (2018) [8].

Kết quả và bàn luận

Ghép MAH lên PEw

Mức độ ghép của MAH lên mạch PEw càng cao thì hàm lượng PHMG liên kết với PEw càng cao. Vì vậy, để mức độ ghép là cao nhất, đồng thời ức chế sự phân hủy của PEw, Styren được lựa chọn làm comonome. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ MAH và Styren đến khả năng ghép MAH lên PEw. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ MAH và Styren đến độ ghép MAH lên PEw.

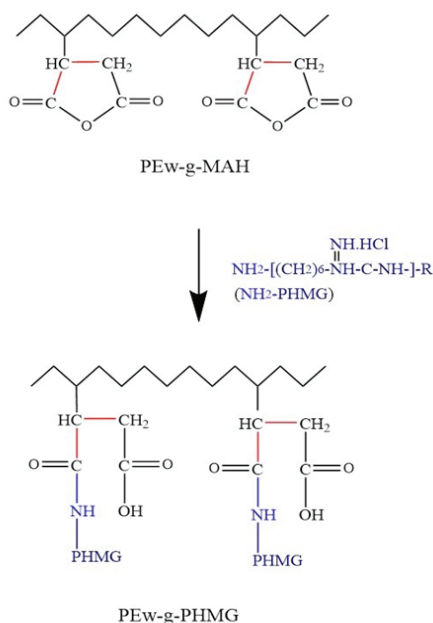
Ký hiệu mẫu	PE wax (%)	DCP (%)	MAH (%)	Styren (%)	Mức độ ghép (%)
MS1	100	0,75	6	10	0,76 ^c
MS2	100	0,75	6	12	0,83 ^d
MS3	100	0,75	6	14	0,95 ^c
MS4	100	0,75	8	10	1,12 ^b
MS5	100	0,75	8	12	1,26 ^a
MS6	100	0,75	8	14	1,25 ^a

Ghi chú: các chữ cái khác nhau trong cùng một cột thể hiện mức độ ghép là khác nhau ở mức ý nghĩa $\alpha=0,05$.

Kết quả bảng 1 cho thấy, tỷ lệ MAH và Styren có ảnh hưởng đến độ ghép MAH lên PEw. Hàm lượng MAH và Styren càng tăng thì độ ghép càng tăng. Công thức có tỷ lệ 6% MAH - 10% Styren có mức độ ghép đạt thấp nhất (0,76%). Công thức có tỷ lệ 8% MAH - 12% Styren có mức độ ghép đạt cao nhất (1,26%) và khi tăng tỷ lệ Styren lên 14% thì mức độ ghép cũng không tăng lên nữa, sự khác nhau về độ ghép ở công thức sử dụng 12 và 14% Styren là không có ý nghĩa ở mức $\alpha=0,05$. Điều này có thể giải thích là do khi bổ sung từng giọt dung dịch DCP/Styren, DCP vẫn ở nồng độ tương đối thấp trong hệ thống nóng chảy PEw/MAH, dẫn đến nồng độ thấp của các gốc tự do. Nồng độ gốc tự do thấp và thời gian phản ứng tương đối dài dẫn đến việc ghép được nhiều MAH, ít phân hủy PEw hơn. Cụ thể, khi hàm lượng Styren thấp hơn nhiều so với MAH, Styren và PEw chủ yếu tạo thành gốc đại phân tử PEw-styryl, hỗ trợ ghép MAH và cải thiện hiệu quả ghép. Khi tỷ lệ mol của Styren/MAH (nSt/nMAH) tăng 10-12%, nhiều phức hợp chuyển điện tích giữa Styren và MAH được hình thành và ghép vào chuỗi PEw [9], điều này dẫn đến việc tăng hiệu quả ghép. Khi tiếp tục tăng hàm lượng Styren, khi đó Styren và MAH

tạo thành đồng trùng hợp xen kẽ của Styren và MAH (St-alt-MAH) macroradicals styryl và liên kết với chuỗi PEw. Nhờ vậy, hiệu quả ghép tăng lên đáng kể, có thể thấy sự thay đổi rõ rệt ở lượng Styren 12 ml. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lượng Styren từ 12 lên 14% thì sự gia tăng độ ghép thu được là không đáng kể, điều này có thể là do chất khơi mào lúc này đã đủ để ghép lên bề mặt PEw [10].

Hình 2 thể hiện mối liên hệ giữa mức độ ghép MAH với khả năng ghép PHMG. Với mức độ ghép MAH cao sẽ dễ dàng ghép PHMG lên mạch PEw. Từ đó dễ thuận lợi cho quá trình chế tạo chủ liệu polyme blend kháng khuẩn.



Hình 2. Cơ chế của phản ứng thay thế MAH bằng PHMG.

Ghép PEw-g-MAH và PHMG

Trong giai đoạn này, ảnh hưởng của tỷ lệ PHMG đến các tính chất cơ bản của vật liệu tạo thành là PEw-g-PHMG đã được khảo sát.

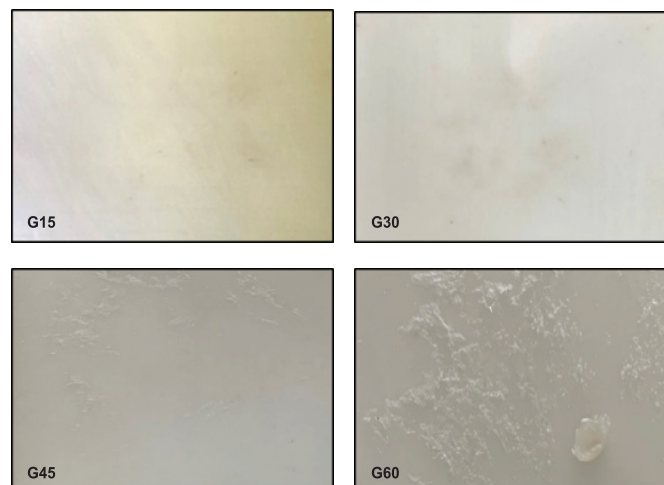
Ảnh hưởng của hàm lượng PHMG đến độ nhớt và ngoại quan của PEw-g-PHMG: Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng PHMG đến tính chất của polyme blend kháng khuẩn PEw-g-PHMG tiến hành chế tạo mẫu vật liệu Gi với các thông số và điều kiện khảo sát như đã nêu ở trên và đo độ nhớt của mẫu.

Khảo sát hàm lượng PHMG có trong hỗn hợp vật liệu ở 15 (G15), 30 (G30), 45 (G45) và 60% (G60). Hình ảnh của các mẫu thu được sau quá trình trộn hợp thể hiện ở hình 3 cho thấy:

- Mẫu G15: có sự phân tán, tương hợp giữa các thành phần nguyên vật liệu, màu hơi ngả vàng.
- Mẫu G30: có sự phân tán, tương hợp giữa các thành phần nguyên vật liệu, màu sáng nhưng không đồng đều.

- Mẫu G45: có sự phân tán, tương hợp giữa các thành phần nguyên vật liệu, màu sắc đồng đều.

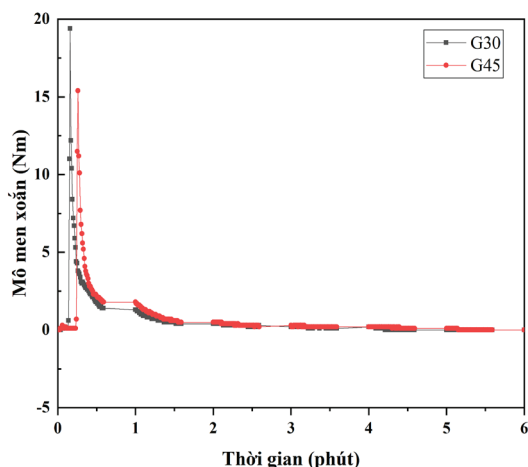
- Mẫu G60: sự phân tán các thành phần không đồng đều, bột dính.



Hình 3. Cảm quan các mẫu PEw-g-PHMG với nồng độ PHMG khác nhau.

Trong quá trình gia công, đối với mẫu G15, hàm lượng PHMG ít hơn so với hàm lượng PEw rất nhiều, do vậy với điều kiện gia công hỗn hợp vật liệu bị chảy loãng, không thích hợp cho quá trình chế tạo thử nghiệm. Đối với mẫu G60 có sự bột dính, độ tương hợp không đồng đều giữa các thành phần chế tạo. Do vậy, tiến hành đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng PHMG đến độ nhớt của hỗn hợp đối với 2 hàm lượng 40 và 45%.

Kết quả tính chất của các mẫu PEw-g-PHMG với các hàm lượng 30 và 45% được thể hiện trên giản đồ mô men xoắn ở hình 4.



Hình 4. Đồ thị mô men xoắn của các mẫu PEw-g-PHMG với nồng độ PHMG khác nhau.

Trên giàn đồ mô men xoắn ở hình 4 cho thấy sự chảy nhớt của hỗn hợp vật liệu có đặc trưng hình dạng giống nhau. Mô men xoắn tăng lên và đạt giá trị cực đại, nguyên nhân là do nguyên liệu ban đầu đều ở trạng thái rắn nên ma sát giữa các thành phần là rất lớn. Sau đó dưới tác dụng nhiệt của buồng trộn, hỗn hợp vật liệu nóng chảy, mô men xoắn giảm dần và đạt giá trị ổn định, phản ánh mức độ đồng nhất của hỗn hợp. Độ nhớt của hỗn hợp nóng chảy (mô men xoắn) tăng lên khi hàm lượng PHMG tăng từ 30 đến 45%. Như vậy, với điều kiện tốc độ trộn 60 vòng/phút, nhiệt độ trộn 80°C chỉ sau khoảng 3 phút, PHMG đã phân tán tốt vào hỗn hợp nền. Tuy nhiên, độ nhớt cao cũng ảnh hưởng tới quá trình trộn hợp trong các giai đoạn tiếp theo, do đó lựa chọn sử dụng G45 để tiến hành chế tạo mẫu cho những nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của hàm lượng PHMG đến khả năng kháng khuẩn của PEw-g-PHMG: PEw-g-PHMG là vật liệu đã được gắn PHMG, nguyên liệu đóng vai trò là tác nhân kháng khuẩn, do đó kiểm tra khả năng kháng khuẩn của vật liệu này là cần thiết trước khi tiến hành các bước tiếp theo. Kết quả xác định khả năng kháng khuẩn của 2 mẫu G45 được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Khả năng kháng khuẩn của các mẫu G45.

Mẫu	Đường kính vòng kháng khuẩn (mm)	
	<i>Coliform</i> VTCC 12272	<i>E. coli</i> LMG 2093
PEw-g-MAH	0	0
G45	16,71±0,03	17,93±0,02

Ghi chú: G45: mẫu ghép PEw-g-MAH với 45% PHMG.

Kết quả bảng 2 cho thấy, PEw-g-MAH là sản phẩm được tạo thành từ giai đoạn 1 chưa được ghép PHMG không có khả năng ức chế sự phát triển của 2 chủng vi sinh vật kiểm định, thể hiện ở việc không xuất hiện vòng kháng khuẩn hay đường kính vòng kháng khuẩn bằng 0 mm. Mẫu G45 là mẫu ghép PEw-g-MAH với 45% PHMG có khả năng ức chế sự phát triển cho cả 2 chủng vi sinh vật kiểm định, đường kính vòng kháng khuẩn đạt 16,71 mm với *Coliform* VTCC 12272 và 17,93 với *E. coli* LMG 2093. Từ kết quả này, lựa chọn mẫu G45 để sử dụng cho giai đoạn 3.

Trộn hợp LLDPE và PEw-g-PHMG

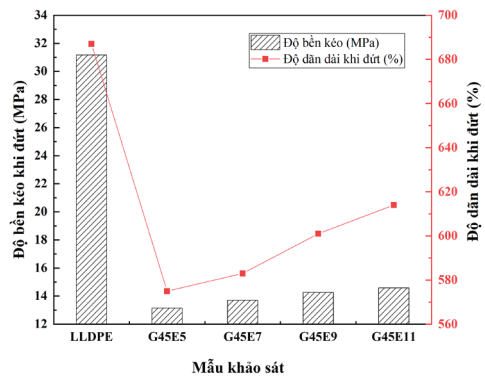
Ảnh hưởng của tỷ lệ PEw-g-PHMG đến tính chất cơ lý của polyme blend kháng khuẩn: Trong công đoạn này, mẫu G45 thu được sau khi kết thúc giai đoạn 2 là mẫu ghép PEw-g-MAH với 45% PHMG sẽ được sử dụng để trộn hợp với LLDPE sao cho tỷ lệ PHMG đạt lần lượt là 5, 7, 9 và 11% về khối lượng. Kết quả đo độ bền kéo của các mẫu chủ liệu được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ G45 đến tính chất cơ lý của polyme blend kháng khuẩn.

Mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
LLDPE	31,17 ^a	687 ^a
G45E5	13,15 ^d	575 ^d
G45E7	13,71 ^c	583 ^d
G45E9	14,27 ^b	601 ^c
G45E11	14,59 ^b	614 ^b

Ghi chú: G45E5: mẫu chứa 5% PHMG; G45E7: mẫu chứa 7% PHMG; G45E9: mẫu chứa 9% PHMG; G45E11: mẫu chứa 11% PHMG. Các chữ cái giống nhau trong cùng một cột thể hiện sự khác nhau là không có ý nghĩa ở mức $\alpha=0,05$.

Kết quả hình 5 cho thấy, hàm lượng G45 có ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của chủ liệu polyme blend kháng khuẩn. Khi hàm lượng G45 tăng lên tương ứng hàm lượng PHMG trong mẫu tăng lên 5-11%, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của mẫu chủ liệu có xu hướng tăng nhẹ.



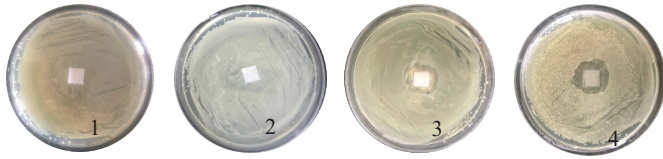
Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ PEw-g-PHMG đến tính chất cơ lý của polyme blend kháng khuẩn.

Ảnh hưởng của tỷ lệ PEw-g-PHMG đến tính chất kháng khuẩn của polyme blend kháng khuẩn: Khả năng kháng khuẩn của polyme blend sau khi trộn hợp LLDPE và G45 cũng đã được xác định, kết quả được thể hiện ở bảng 4 và hình 6.

Bảng 4. Khả năng kháng khuẩn của các mẫu vật liệu polyme blend.

Mẫu	Đường kính vòng kháng khuẩn (mm)	
	<i>Coliform</i> VTCC 12272	<i>E. coli</i> LMG 2093
LLDPE	0	0
G45E5	Vòng mờ	Vòng mờ
G45E7	17,87 ^a	17,11 ^a
G45E9	17,93 ^a	17,13 ^a
G45E11	17,97 ^a	17,21 ^a

Ghi chú: G45E5: mẫu chứa 5% PHMG; G45E7: mẫu chứa 7% PHMG; G45E9: mẫu chứa 9% PHMG; G45E11: mẫu chứa 11% PHMG. Các chữ cái giống nhau trong cùng một cột thể hiện sự khác nhau là không có ý nghĩa ở mức $\alpha=0,05$.



Hình 6. Khả năng kháng khuẩn của các mẫu vật liệu trên môi trường thạch. 1: Khả năng kháng *E. coli* của mẫu LLDPE; 2: Khả năng kháng *Coliform* của mẫu LLDPE; 3: Khả năng kháng *E. coli* của mẫu G45E7; 4: Khả năng kháng *Coliform* của mẫu G45E7.

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, mẫu LLDPE thông thường không có khả năng kháng 2 chủng vi khuẩn kiểm định. Các mẫu LLDPE trộn hợp với PEw-g-PHMG ở các tỷ lệ khác nhau thì đều có khả năng kháng 2 chủng vi sinh vật điển hình. Tuy nhiên, mẫu LLDPE trộn hợp với PEw-g-PHMG để tạo thành mẫu chứa 5% PHMG thể hiện khả năng kháng yếu khi vòng kháng khuẩn xuất hiện mờ, điều này chứng tỏ trong phạm vi vòng kháng khuẩn vẫn có sinh khối vi khuẩn phát triển. Các mẫu LLDPE trộn hợp với PEw-g-PHMG để tạo thành mẫu chứa 7, 9 và 11% PHMG đều có khả năng kháng với 2 chủng vi sinh vật kiểm định và sự khác nhau về đường kính vòng kháng khuẩn đối với 2 chủng vi sinh vật kiểm định ở các mẫu là không có ý nghĩa ở mức $\alpha=0,05$. Điều này có thể là do với tỷ lệ PEw-g-PHMG tăng lên thì khả năng phân tán tương đối tốt vào trong nhựa LLDPE. Khi ở hàm lượng cao hơn, PEw-g-PHMG phân tán kém hơn và có sự kết tụ lại làm cho tương tác giữa PEw-g-PHMG và mạng lưới LLDPE kém nên khả năng kháng khuẩn cũng không tăng lên nữa.

Kết luận

Kết quả đã xác định được các tỷ lệ nguyên liệu thích hợp cho chế tạo polyme blend kháng khuẩn từ nhựa nhiệt dẻo và polyguanidine. Cụ thể, xác định được tỷ lệ MAH và Styren thích hợp là 8 và 12%; tỷ lệ PHMG thích hợp là 45% và tỷ lệ PEw-g-PHMG thích hợp là 7%. Với các tỷ lệ này, polyme blend kháng khuẩn tạo thành có tính chất cơ lý và tính kháng khuẩn phù hợp cho ứng dụng tạo màng bao gói, bảo quản thực phẩm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp Bộ Khoa học và Công nghệ năm 2020-2021 (Hợp đồng số 07/2021/HĐ-ĐTCB) “Nghiên cứu công nghệ chế tạo polyme blend kháng khuẩn sử dụng polyguanidine ứng dụng trong bảo quản nông sản” do Trung tâm Công nghệ Vật liệu chủ trì. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.D. Erem, et al. (2013), “*In vitro* assessment of antimicrobial polypropylene/zinc oxide nanocomposite fibers”, *Text. Res. J.*, **83**, DOI: 10.1177/0040517513490060.
- [2] M. Li, et al. (2013), “Preparation, antimicrobial, crystallization and mechanical properties of nano-ZnO-supported zeolite filled polypropylene random copolymer composites”, *Compos. Sci. Technol.*, **81**, pp.30-36.
- [3] C. Yang, et al. (2007), “Preparation and properties of polyacrylonitrile fibers with guanidine groups”, *Fibers and Polymers*, **16**, pp.1611-1617.
- [4] D. Wei, et al. (2009), “Preparation and characterization of dual functional antimicrobial (bio)degradable polymers”, *Mater. Sci. Eng.*, **29**, DOI: 10.1002/app.46862.
- [5] C.Z. Sheng, et al. (2012), “Preparation, characterization, and antibacterial activities of para-biguanidiny l benzoyl chitosan hydrochloride”, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**(2), pp.1146-1151.
- [6] <https://www.instron.com/en/testing-solutions/astm-standards/astm-d882>.
- [7] <https://apandales4.files.wordpress.com/2014/02/d1238-370238-1.pdf>.
- [8] Nguyễn Phi Trung (2018), *Nghiên cứu công nghệ chế tạo masterbatch làm tăng tính năng của một số loại nhựa*, Báo cáo tổng hợp đề tài KC.02.01/16-20.
- [9] D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin, G. Costa (2001), “Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: Mechanism of melt grafting”, *Polymer*, **42**, pp.5549-5557.
- [10] M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, F.C. Thyron (2000), “Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy”, *Polymer*, **41**, pp.1989-1999.