BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ HỒNG THI

CHẾ TẠO MÀNG SỢI TRÊN CƠ SỞ XENLULO AXETAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUAY ĐIỆN

CHUYÊN NGÀNH : VẬT LÝ CHẤT RẮN
MÃ SỐ : 60. 44. 01. 04

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC
ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC
TS. TRƯƠNG VĂN CHƯƠNG

Thừa Thiên Huế, 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, các kết quả đã nêu trong luận văn thạc sĩ khoa học này là do tôi thực hiện, dưới sự hướng dẫn của thầy Trương Văn Chương. Các kết quả này là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố.

Tác giả

Nguyễn Thị Hồng Thi

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến thầy Trương Văn Chương đã tận tình hướng dẫn, định hướng khoa học và truyền đạt cho tôi nhiều kiến thức quý báu giúp tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô giáo trong khoa Vật lý, bộ môn Vật lý chất rắn, trường Đại học Khoa học Huế đã luôn tạo điều kiện thuận lợi, giúp đỡ và động viên tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn.

Tôi cũng xin gửi đến Sở GD&ĐT Phú Yên, Ban Giám hiệu trường và các đồng nghiệp trong Tổ Vật lý – Công nghệ Trường THPT Nguyễn Huệ lời cảm ơn trân trọng vì sự quan tâm, tạo điều kiện hỗ trợ tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các NCS, học viên ở phòng thí nghiệm Vật lý chất rắn, những người đã luôn động viên và hỗ trợ tôi trong quá trình làm thực nghiệm.

Cuối cùng, tôi xin dành những tình cảm đặc biệt và lòng biết ơn sâu sắc đến mẹ, chồng, các con và những người thân trong gia đình đã luôn ở bên tôi, hỗ trợ và động viên, giúp tôi vượt qua mọi khó khăn để thực hiện tốt đề tài luận văn.

Huế, tháng 10 năm 2016

Nguyễn Thị Hồng Thi

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i

LỜI CẢM ƠN ii

MỤC LỤC iii

DANH MỤC CÁC BẢNG vi

DANH MỤC CÁC HÌNH vii

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT xi

MỞ ĐẦU 1

Chương 1. TỔNG QUAN VỀ KỸ THUẬT QUAY ĐIỆN VÀ ỨNG DỤNG 4

1.1. TỔNG QUAN VỀ KỸ THUẬT QUAY ĐIỆN 4

1.1.1. Kỹ thuật quay điện 4

1.1.2. Kỹ thuật quay điện/ đan lưới 6

1.1.3. Một số thiết kế khác nhau của thiết bị quay điện 9

1.1.4. Tác động của các thông số khác nhau đến quá trình quay điện 11

1.2. TỔNG QUAN VỀ ỨNG DỤNG CỦA QUAY ĐIỆN 12

Chương 2. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN 23

2.1. TÌM HIỂU THIẾT BỊ QUAY ĐIỆN E-HUSC-01 23

2.2. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG XENLULO AXETAT VÀ MÀNG XENLULO AXETAT PHA TẠP 24

2.2.1. Chế tạo màng Xenlulo Axetat 24

2.2.2. Chế tạo màng Xenlulo Axetat pha tạp Bạc Nitrat ($AgNO_3$) 26

2.2.3. Chế tạo màng Xenlulo Axetat pha tạp CDs 27

2.3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 29

2.3.1. Ảnh SEM 29

2.3.1.1. Ảnh SEM của màng CA và CA pha tạp $AgNO_3$ 29

2.3.1.2. Ảnh SEM của màng CA pha tạp CDs. 31

2.3.2. Phổ hồng ngoại 32

2.3.2.1. Phổ hồng ngoại của CA và CA pha tạp $AgNO_3$ 32

2.3.2.2. Phổ hồng ngoại của CA pha tạp CDs. 33

2.3.3.Kết quả đo độ bền kéo của các màng sợi 34

Chương 3. MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG 41

3.1. ỨNG DỤNG CÁC MÀNG SỢI XENLULO AXETAT ĐỂ DIỆT KHUẨN 41

3.1.1. Chế tạo màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp $AgNO_3$ để diệt khuẩn 41

3.1.2. Chuẩn bị khuẩn và môi trường nuôi cấy 42

3.1.2.1. Quy trình cấy khuẩn *Vibrio* spp. 42

3.1.2.2. Chuẩn bị môi trường 42

3.1.2.3. Chuẩn bị khuẩn để cấy lên đĩa thạch TCBS 43

3.1.3. Quy trình nuôi cấy khuẩn *Vibrio* spp. lên đĩa thạch TCBS 43

3.1.4. Đếm số lượng vi khuẩn *Vibrio* spp. trên môi trường thạch TCBS 44

3.1.5. Đánh giá tính diệt khuẩn của các màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp $AgNO_3$ 45

3.1.6. Cơ chế diệt khuẩn của các màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp $AgNO_3$ 50

3.2. Khả năng phát quang của dung dịch CDs và màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp CDs. 51

3.2.1. Dung dịch CDs 51

3.2.2. Màng Xenlulo Axetat pha tạp CDs 53

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 55

1. Về lý thuyết 55

2. Về thực nghiệm 55

3. Về ứng dụng.....55
TÀI LIỆU THAM KHẢO 57

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Khái quát về tác động của các thông số đến hình thái và cấu trúc sợi nano……11

Bảng 2.1. Các đặc tính của dung dịch và tính chất của sợi nano PAA, PU và PA6.....26

Bảng 3.1. Kết quả diệt khuẩn Vibrio của giấy lọc, giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetat, giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetatpha tạp $AgNO_3$……45

Bảng 3.2. Kết quả diệt khuẩn Vibrio spp. của giấy lọc, giấy lọc có phủ màng sợi CA, giấy lọc có phủ màng sợi CA pha tạp $AgNO_3$ được giặt rửa nhiều lần……47

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Các khối cơ bản của thiết bị quay điện 4

Hình 1.2. Hình ảnh tia lỏng tạo ra từ đầu kim phun về cực góp 5

Hình 1.3. Cơ chế của quy trình phun điện 6

Hình 1.4. (a và b) Ảnh FE-SEM của màng NFN PA-6 được hình thành với hiệu điện thế 20kV; Biểu đồ phân bố đường kính (c) của sợi nano và (d) dây nano của các màng này 7

Hình 1.5 (a) Sơ đồ minh họa cơ chế hình thành mạng lưới nano trong quá trình quay điện / đan lưới. (b) Các lực tác dụng lên giọt chất lỏng tích điện, (c) Ảnh FE-SEM của mạng lưới nano gelatin / NaCl. Hình nhỏ là hình ảnh quang học của mạng nhện, (d) Hình ảnh của bong bóng xà phòng, (e) Cấu trúc mạng lưới nanô PAA giống như bong bóng xà phòng 8

Hình 1.6. Một số phương án thiết kế khác nhau của thiết bị quay điện 9

Hình 1.7. Một số thiết kế của kỹ thuật quay đa vòi.....10

Hình 1.8. Một số lĩnh vực ứng dụng tiêu biểu của công nghệ quay điện.....13

Hình 1.9. (a) Số lượng bài báo khoa học trong lĩnh vực quay điện từ năm 1999 đến năm 2014, (b) số lượng các bài báo nghiên cứu về việc sử dụng quay điện cho các lĩnh vực năng lượng từ năm 1998 đến năm 2014. 14

Hình 1.10. Biểu đồ sự gia tăng số lượng bằng phát minh trong lĩnh vực quay điện 15

Hình 1.11. Cấu tạo của máy phát áp điện và vi cấu trúc của các sợi PZT 16

Hình 1.12. Băng chữa lành vết thương bằng kỹ thuật quay điện.....17

Hình 1.13. Các nhà khoa học Nhật Bản chế tạo được loại màng lưới làm bằng sợi nano có thể dùng để thay thế cho phương pháp lọc thận hiện hành ở bệnh nhân suy thận (Biomaterials Science - The Royal Society of Chemistry 2014) 18

Hình 1.14. (a) Vật liệu có cấu trúc giống tổ ong, (b) Vật liệu có tính năng siêu không dính ướt giống lá sen..... 19

Hình 1.15. Màng nano chế tạo bằng phương pháp quay điện cho phép phát hiện chất gây nổ ở ngưỡng cực nhỏ 22

Hình 1.16. Cận cảnh minh họa của " Bóng đèn siêu nhỏ" 22

Hình 2.1. Sơ đồ thiết bị quay điện E-HUSC-01 23

Hình 2.2. Bên trái: Mô hình của CDs, (a) sau khi xử lý oxy hóa bề mặt và (b) sau khi chức năng hóa với tác nhân thụ động hóa bề mặt. Bên phải: Tính chất và khả năng ứng dụng của CDs..... 28

Hình 2.3. (a) Ảnh SEM của mẫu M12, (b) Ảnh SEM của mẫu M14, (c) Ảnh SEM của mẫu M16, (d) Ảnh SEM của mẫu M18 30

Hình 2.4. (a) Ảnh SEM của mẫu M14+0.5%$AgNO_3$, (b) Ảnh SEM của mẫu M14+1.0%$AgNO_3$ 31

Hình 2.5. Ảnh SEM của mẫu M14+1.0CDs 32

Hình 2.6. Phổ hồng ngoại của các màng Xenlulo Axetat và Xenlulo Axetat có pha tạp $AgNO_3$ với các nồng độ khối lượng khác nhau 33

Hình 2.7. Phổ hồng ngoại của các màng Xenlulo Axetat pha tạp CDs với các nồng độ khối lượng khác nhau 34

Hình 2.8. Độ bền kéo và độ dãn dài của vật liệu CA pha tạp $AgNO_3$ 36

Hình 2.9. Độ bền kéo và độ dãn dài của vật liệu CA pha tạp CDs 36

Hình 2.10. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mô đun kéo và sức căng theo đường kính sợi 37

Hình 2.11. (a) Đồ thị sức căng - biến dạng của màng NFN 7-PEO và 7-PEO/CNC chế tạo bằng kỹ thuật quay điện, (b-d) ảnh SEM của màng NFN (b) 7-PEO, (c) 7-PEO/CNC-10 và (d) 7-PEO/CNC-20 38

Hình 2.12. Sự thay đổi hình thái màng sợi nano 7-PEO/CNC-20 theo độ lớn biến dạng 39

Hình 3.1. Các màng sợi quay điện dùng để diệt khuẩn 42

Hình 3.2. Đĩa thạch TCBS 43

Hình 3.3. Quy trình cấy khuẩn *Vibrio* spp. lên đĩa thạch TCBS 44

Hình 3.4. Đếm khuẩn lạc *Vibrio* spp. 45

Hình 3.5. Khuẩn lạc *Vibrio* spp. trên đĩa thạch TCBS:(1) mẫu đối chứng không lọc qua giấy lọc; (2) mẫu chỉ lọc qua giấy lọc; (3) mẫu lọc qua giấy lọc có màng sợi Xenlulo Axetat; (4) mẫu lọc qua giấy lọc có màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 0,5% $AgNO_3$; (5) mẫu lọc qua giấy lọc có màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 1,0% $AgNO_3$ 46

Hình 3.6. Khả năng diệt khuẩn của các loại giấy lọc khác nhau: Mẫu 1: Đối chứng; Mẫu 2: giấy lọc; Mẫu 3: giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetat;Mẫu 4: giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 0.5%$AgNO_3$; Mẫu 5: giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 1.0%$AgNO_3$ 47

Hình 3.7. Khuẩn lạc Vibrio spp trên đĩa thạch TCBS: (1) Mẫu đối chứng không lọc qua giấy lọc; (2) Mẫu chỉ lọc qua giấy lọc; (3) Mẫu lọc qua giấy lọc có màng sợi Xenlulo Axetat; (a4), (a5)Mẫu lọc qua giấy lọc có màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 0.5% $AgNO_3$, 1.0%$AgNO_3$ được giặt rửa 20 lần; (b4), (b5) Mẫu lọc qua giấy lọc có màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 0.5% $AgNO_3$, 1.0%$AgNO_3$ được giặt rửa 60 48

Hình 3.8. Khả năng diệt khuẩn sau 20 lần (hình trái) và sau 60 lần (hình phải) của các loại giấy lọc khác nhau: Mẫu 1: Đối chứng; Mẫu 2: giấy lọc; Mẫu 3: giấy lọc

có phủ màng sợi Xenlulo Axetat; Mẫu 4: giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 0.5%$AgNO_3$; Mẫu 5: giấy lọc có phủ màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp 1.0%$AgNO_3$ 49

Hình 3.9. Cơ chế phá hủy màng tế bào vi sinh vật của ion Ag^+ 50

Hình 3.10. Dung dịch CDs phát quang.....52

Hình 3.11. Phổ UV-Vis của dung dịch CDs ở các nồng độ khác nhau.....52

Hình 3.12. Phổ kích thích và phát xạ được chuẩn hóa khi đo dung dịch CDs

0.9%kl 52

Hình 3.13. Các màng sợi Xenlulo Axetat pha tạp C dots: (a) khi chưa chiếu bức xạ tử ngoại và (b) phát quang khi chiếu bức xạ tử ngoại..... 53

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

CA	Cenlulose Acetate (Xenlulo Axetat)
CDs	Carbon Nanodots (Cacbon chấm lượng tử)
DMF	N,N – Dimethylformamide
EHD	Electrohydrodynamics (Kỹ thuật thủy điện động học)
ESN	Electrospinning/netting (Kỹ thuật quay điện/đan lưới)
SEM	Scanning electron microscope (Kính hiển vi điện tử quét)
TCBS	Thiosulphate citrate bile salt agar (Môi trường nuôi cấy khuẩn *Vibrio* spp.)

MỞ ĐẦU

Ngày 9-11-1989, đánh dấu sự ra đời của một kỷ nguyên mới trong sự phát triển của Vật lý học đó là kỷ nguyên " Công nghệ nano". Kể từ đó, công nghệ nano không ngừng được phát triển và đã đạt được những thành tựu to lớn. Các sản phẩm của công nghệ nano đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật, đời sống. Bằng công nghệ nano, người ta có thể "nhét" tất cả thông tin của 27 cuốn Từ điển Bách khoa toàn thư của Anh nằm gọn trong một thiết bị chỉ bằng sợi tóc. Người ta cũng có thể chế tạo ra những con robot mà mắt thường không nhìn thấy được. Và, còn vô số điều kỳ lạ khác mà con người có thể khai thác nhờ vào công nghệ nano. Một số lĩnh vực đang hướng đến ứng dụng mạnh mẽ công nghệ nano. Để giải quyết những vấn đề môi sinh, người ta có thể tạo ra những màng lọc lọc các phân tử gây ô nhiễm nhỏ bé nhất. Những ứng dụng gần hơn với đời sống thường ngày là hiện nay một số công ty đã bắt tay vào sản xuất hạt nano dùng trong sơn, kính che nắng và ống cacbon dùng trong công nghiệp điện tử, v.v...[25].

Để chế tạo các vật liệu có kích thước nano(nanomet) thì thường dùng các phương pháp như: siêu âm, vi sóng, thủy nhiệt. Tuy nhiên, các phương pháp này cần nhiều bước thực hiện, do đó khá tốn kém và mất nhiều thời gian. Một trong những phương pháp đơn giản, hiệu quả, ít tốn kém được ứng dụng phổ biến hiện nay để tạo ra các vật liệu có kích thước nano là kỹ thuật Electrospinning- tạm dịch là kỹ thuật quay điện. Những sợi hoặc cấu trúc dạng sợi siêu nhỏ được tạo nên từ polyme với đường kính giảm xuống mức siêu nhỏ cỡ nanomet, có thể được chế tạo dễ dàng bằng kỹ thuật này [5]. Chế tạo sợi nano dùng phương pháp quay điện đã thu hút được sự chú ý trên khắp thế giới nhờ vào tính linh hoạt trong sản xuất các cấu trúc sợi có độ xốp, định hướng và kích thước kiểm soát được. Thêm vào đó, quay điện là một phương pháp thuận tiện để tạo ra các màng sợi mềm dẻo và siêu mỏng, khiến chúng dễ sử dụng hơn trong nhiều lĩnh vực đặc thù.

Với sự linh hoạt trong việc tạo ra các màng sợi có cấu trúc đa dạng từ nhiều loại vật liệu khác nhau, quay điện được sử dụng trong nhiều lĩnh vực, từ y tế, công

nghệ sinh học và kỹ thuật môi trường cho đến an ninh quốc phòng, chế tạo năng lượng, v.v...[10].

Nhiều vật liệu đã được sử dụng để sản xuất sợi nano bằng phương pháp quay điện, bao gồm cả các polyme tự nhiên và tổng hợp, hỗn hợp polyme, tổ hợp của polyme với vật liệu gốm và các hợp chất kim loại. Các ứng dụng thực tế đa dạng trên thế giới đã và đang tiếp tục phát triển trong những năm gần đây như bộ lọc không khí hiệu suất cao, cảm biến, dệt may, y học, pin quang điện, pin nhiên liệu, tụ điện, vv….

Gần đây, đã có sự thay đổi trong việc sử dụng các nguyên liệu tinh khiết phù hợp để chế tạo các vật liệu có các chức năng khác nhau, hướng tới ứng dụng trên thị trường. Trong số các vật liệu đó, polyme tự nhiên là đối tượng được quan tâm nhất hiện nay trong năm lĩnh vực quan trọng như công nghệ sinh học, thực phẩm, nước, môi trường và năng lượng. Polyme tự nhiên lợi thế hơn so với các vật liệu tổng hợp khi chế tạo vật liệu sinh học, độc tính thấp, nguồn nguyên liệu tái tạo, kiểm soát phân hủy sinh học và sự gia tăng sản lượng, khả năng chi phí sản xuất thấp hơn.

Một trong những polyme tự nhiên được dùng trong phương pháp quay điện là Xenlulo Axetat. Xenlulo Axetat là một polyme có nguồn gốc tự nhiên nên rất gần gũi với môi trường và dễ phân hủy. Ngoài ra, nguồn Xenlulo để tạo Xenlulo Axetat là vô tận trong tự nhiên nên Xenlulo Axetat là một lựa chọn tối ưu cho quay điện. Tùy thuộc vào cách nó đã được tạo ra mà Xenlulo Axetat có thể được sử dụng cho các ứng dụng khác nhau (ví dụ như cho các màng mỏng, các màng lọc). Các tính chất của Xenlulo Axetat là rất phù hợp cho các ứng dụng này [9].

Từ những lý do trên chúng tôi chọn đề tài nghiên cứu của mình là:

CHẾ TẠO MÀNG SỢI TRÊN CƠ SỞ XENLULO AXETAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUAY ĐIỆN

Mục tiêu nghiên cứu của đề tài là:

1- Nghiên cứu thiết bị quay điện của trường Đại học khoa học Huế (E - HUSC - 01). Chế tạo màng sợi trên cơ sở Xenlulo Axetat bằng phương pháp quay điện trên thiết bị E - HUSC - 01.
2- Nghiên cứu cấu trúc, vi cấu trúc từ ảnh SEM, phổ hồng ngoại FT-IR,... của màng sợi, từ đó đánh giá tính chất cơ lý, mức độ định hướng của màng sợi chế tạo được.
3- Nghiên cứu khả năng ứng dụng của các màng sợi trên cơ sở Xenlulo Axetat có pha thêm tạp chất ở các lĩnh vực khác nhau (Diệt khuẩn, chế tạo màng lọc...)
4- Thử nghiệm ứng dụng các màng sợi chế tạo được.