

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG POLYMER KHÁNG KHUẨN TRÊN CƠ SỞ POLYLACTIDE VÀ POLYPHENOL TRÀ XANH

STUDY ON PREPARATION OF ANTIBACTERIAL POLYMER FILM BASED ON POLYLACTIDE AND GREEN TEA POLYPHENOLS

Phạm Hồng Quyên<sup>1</sup>, Mai Tùng Dương<sup>1</sup>, Nguyễn Thanh Thảo<sup>1</sup>, Tô Nguyễn Bảo Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Nga<sup>2</sup>, Lê Thị Hà Đông<sup>3</sup>, Nguyễn Thị Thủy<sup>1\*</sup>

## TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả về nghiên cứu chế tạo và các tính chất của màng polymer kháng khuẩn trên cơ sở axit polylactic (PLA) và polyphenol trà xanh. Màng tổ hợp PLA/polyphenol với các tỷ lệ khác nhau được chế tạo bằng phương pháp bay hơi dung môi. Các tính chất cơ học, phổ hồng ngoại, hàm lượng ẩm và khả năng kháng khuẩn của màng được đánh giá. Kết quả thu được cho thấy màng tổ hợp PLA/polyphenol có độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt cao hơn so với mẫu PLA ban đầu khi chế tạo với tỉ lệ PLA/polyphenol là 97/3. Các màng tổ hợp có hiệu quả kháng các chủng vi khuẩn *S. aureus* và *E. coli*.

**Từ khóa:** Poly lactide, polyphenol trà xanh, màng polymer kháng khuẩn, độ bền kéo đứt, khả năng kháng khuẩn.

## ABSTRACT

This paper presents the results of study on preparation and properties of antibacterial polymer film based on polylactic acid (PLA) and green tea polyphenols. The PLA/polyphenol composite films with different ratio were prepared by solvent evaporation method. The mechanical properties, infrared spectra, moisture content and antibacterial ability of the composite films were evaluated. The obtained results show that PLA/polyphenol composite film prepared at the ratio of PLA/polyphenols of 97/3 had the best tensile strength and elongation at break as compared to PLA film. The composite films could against to *S. aureus* and *E. coli* strains.

**Keywords:** Poly lactide, green tea polyphenols, antibacterial polymer film, tensile strength, antibacterial ability.

<sup>1</sup>Trường Trung học phổ thông Vinschool Imperia

<sup>2</sup>Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội

<sup>3</sup>Trường Đại học Hải Phòng

\*Email: v.thuynt208@vinschool.edu.vn

Ngày nhận bài: 05/5/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 09/6/2022

Ngày chấp nhận đăng: 27/6/2022

## 1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu được tập trung khám phá sử dụng các vật liệu sinh học tự nhiên hoặc tổng hợp trong ứng dụng màng bao gói, như chitosan, axit polylactic (PLA), tinh bột,... vì các vật liệu này có các ưu điểm đó là có khả năng tương hợp sinh học, phân hủy sinh

học, thân thiện môi trường và an toàn với người sử dụng [1, 2]. Trong đó, PLA là một trong những vật liệu sinh học được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực bao gói do nó có thể sản xuất với sản lượng lớn từ các nguồn thực vật nên giá thành rẻ [3, 4]. Tuy nhiên, PLA có tính chất cơ học thấp và không có khả năng kháng khuẩn như chitosan [1]. Do đó, để mở rộng ứng dụng của PLA trong lĩnh vực màng bao gói, các hoạt chất có khả năng kháng khuẩn được đưa vào trong màng PLA để cải thiện khả năng kháng khuẩn của màng. Trong số các hoạt chất sinh học có khả năng kháng khuẩn, polyphenol trà với giá thành rẻ và khả năng kháng khuẩn, kháng nấm tốt nên được sử dụng cho màng polymer [1, 5-9]. Zhang và cộng sự đã nghiên cứu tính chất của màng có thể ăn được với thành phần gồm natri alginate và polyphenol trà [5]. Họ và cộng sự cũng chỉ ra các sợi tổ hợp chitosan/polyphenol trà/nisin có hiệu quả ức chế sự phát triển của vi khuẩn gây bệnh và hư hỏng trên thịt cừu ướp lạnh [6]. Liu và cộng sự đã chế tạo sợi nano PLA/polyphenol trà bằng phương pháp phun sợi điện [1]. Các tác giả đã chỉ ra sự có mặt của polyphenol trà làm giảm độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của PLA, tuy nhiên lại cải thiện khả năng chống oxy hóa và kháng khuẩn của PLA. Ye và cộng sự cũng chế tạo và nghiên cứu các tính chất của màng tổ hợp PLA-polyphenol trà - chitosan và ứng dụng màng này trong bảo quản quả anh đào [10]. Màng kháng khuẩn PLA chứa 2% chất chống oxy hóa họ phenol tổng hợp được chế tạo bằng phương pháp đùn [11].

Có thể thấy, chế tạo và tính chất của màng tổ hợp PLA/polyphenol trà xanh chế tạo bằng phương pháp phun sợi điện đã được nghiên cứu [1], tuy nhiên, chưa có nghiên cứu để cập đến chế tạo màng tổ hợp PLA/polyphenol trà xanh bằng phương pháp dung dịch bay hơi dung môi. Do đó, bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo và tính chất cơ học, cấu trúc và khả năng kháng khuẩn của màng tổ hợp PLA/polyphenol trà xanh chế tạo bằng phương pháp dung dịch bay hơi dung môi.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

PLA do hãng NatureWorks sản xuất (mã 3001D) có tỷ trọng 1,24g/cm<sup>3</sup>, chỉ số chảy (MFI) 10 - 30g/10

phút/190°C/2,16 kg. Polyphenol trà xanh (TPP, độ tinh khiết ≥ 98%, HPLC), diclometan (DCM) (độ tinh khiết 99%), etanol (độ tinh khiết 99,5%) là sản phẩm thương mại của Trung Quốc.

**2.2. Chế tạo màng tổ hợp PLA/polyphenol trà xanh**

Màng tổ hợp PLA/TPP được chế tạo như sau: Đầu tiên, đong 100ml dung dịch DCM cho vào cốc thủy tinh, sau đó cho PLA vào và khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ đến khi PLA tan hoàn toàn. Hút 20ml etanol cho vào cốc thủy tinh, sau đó cho TPP vào, khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ và đem đi rung siêu âm đến khi polyphenol tan hoàn toàn. Sau đó, trộn các dung dịch trên với nhau và khuấy trên máy khuấy từ trong 1 giờ. Đổ dung dịch ra đĩa petri và để khô tự nhiên trong không khí, thu được màng tổ hợp màu vàng nhạt. Bóc màng ra khỏi đĩa petri và bảo quản màng trong túi zip để đo đạc các đặc trưng, tính chất. Tỷ lệ thành phần và khối lượng các tiền chất được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ thành phần các mẫu màng tổ hợp PLA/TPP

TT	Mẫu	Tỷ lệ PLA/polyphenol	Khối lượng PLA (g)	Khối lượng polyphenol trà (g)
1	M1	100/0	1,00	0
2	M2	97/3	1,94	0,06
3	M3	90/10	1,80	0,20

**2.3. Các phương pháp đặc trưng**

Phổ hồng ngoại (IR) của màng tổ hợp PLA/TPP được ghi trên thiết bị phổ hồng ngoại Nicolet iS10 của hãng Thermo Scientific (Mỹ).

Tính chất cơ học của màng được đo trên thiết bị cơ lý đa năng Zwick (Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D882.

Hàm lượng ẩm trong màng được xác định theo công thức [12]:

$$\text{Hàm lượng ẩm (\%)} = \frac{(w_i - w_a)}{w_i} \times 100 \tag{1}$$

Trong đó,  $w_i$  là khối lượng mẫu ban đầu,  $w_a$  là khối lượng mẫu sau khi sấy ở 105°C trong 24 giờ.

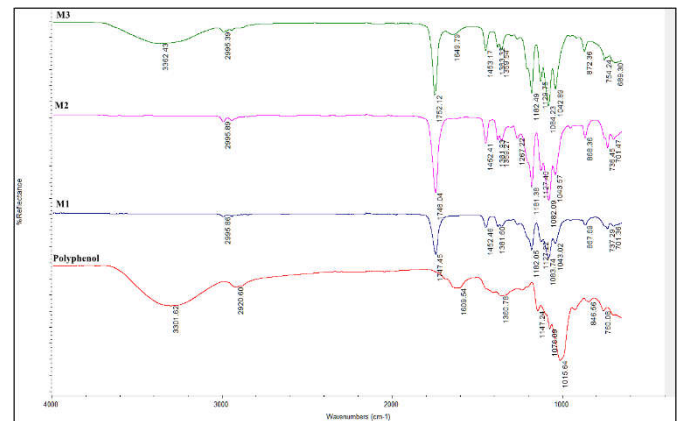
Khả năng kháng khuẩn của màng được đánh giá theo phương pháp lỗ thạch. Các vi khuẩn với nồng độ 10<sup>6</sup> cfu/ml được trang đều trên bề mặt thạch trong đĩa petri trước khi lần lượt đặt từng mẫu thử (có đường kính 10mm) lên trên bề mặt thạch. Đĩa petri được nuôi ở tủ ấm 37°C để vi sinh vật phát triển trong 18 - 24 giờ. Lấy các đĩa thạch ra khỏi tủ ấm. Đo và ghi lại kích thước vòng vô khuẩn.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Phổ hồng ngoại**

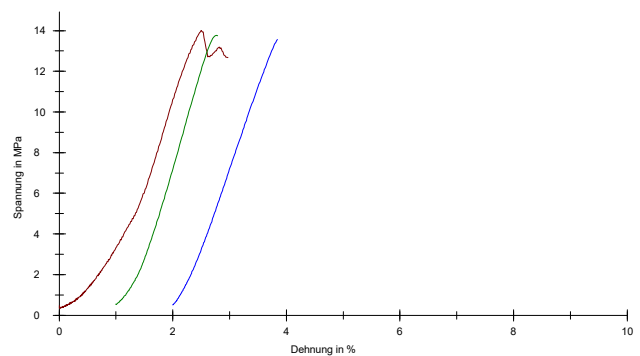
Hình 1 trình bày phổ IR của polyphenol trà xanh và các màng tổ hợp PLA/TPP với các tỉ lệ khác nhau. Quan sát hình 1 có thể thấy trên phổ IR của PLA xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C-H no ở số sóng 2995cm<sup>-1</sup>, nhóm C=O ở số sóng 1747cm<sup>-1</sup>, nhóm C-O ở số sóng 1083cm<sup>-1</sup> và 1182cm<sup>-1</sup>, nhóm C-C ở 1043cm<sup>-1</sup> và 1127cm<sup>-1</sup>. Ngoài ra cũng quan sát được dao động biến dạng và dao động ngoài mặt phẳng của nhóm C-H no ở các

vị trí 1452cm<sup>-1</sup>, 1381cm<sup>-1</sup> và 867cm<sup>-1</sup> [1]. Phổ IR của polyphenol xuất hiện các pic đặc trưng cho các nhóm O-H (3301cm<sup>-1</sup> và 1609cm<sup>-1</sup>), C-H no (2920cm<sup>-1</sup>, 1360cm<sup>-1</sup>, 846cm<sup>-1</sup>), C=O (vai pic ở 1695cm<sup>-1</sup>), nhóm C-O, C-C (1015cm<sup>-1</sup>, 1076cm<sup>-1</sup>, 1147cm<sup>-1</sup>) trong cấu trúc của polyphenol [1, 10]. So sánh phổ IR của mẫu M2 và M3 với phổ IR của mẫu M1 và TPP, có thể thấy trên phổ IR của các mẫu màng M2 và M3 đều xuất hiện các pic dao động của TPP và PLA, chứng tỏ TPP đã được đưa thành công vào màng PLA. Khi đưa TPP vào PLA với hàm lượng lớn (tỷ lệ PLA/TPP là 90/10), có thể thấy rõ các pic dao động của TPP ở 3362cm<sup>-1</sup>, 1649cm<sup>-1</sup>. Vị trí các pic dao động đặc trưng cho các nhóm chức O-H, C=O dịch chuyển nhẹ chứng tỏ các nhóm chức O-H, C=O trong TPP đã tương tác với nhóm C=O trong PLA.

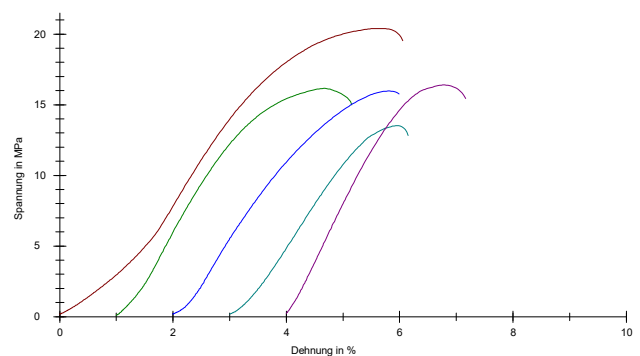


Hình 1. Phổ hồng ngoại (IR) của polyphenol và các mẫu màng M1, M2, M3

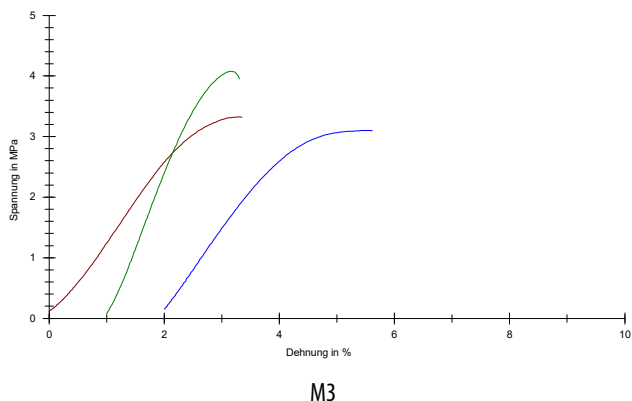
**3.2. Tính chất cơ học**



M1



M2



Hình 2. Đồ thị phụ thuộc lực kéo - độ dãn của các mẫu màng tổ hợp PLA/TPP

Bảng 2. Độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của các mẫu màng tổ hợp PLA/TPP

TT	Mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ dãn dài khi đứt (%)
1	M1	13,79 ± 0,22	2,22 ± 0,68
2	M2	16,49 ± 2,47	4,09 ± 1,20
3	M3	3,50 ± 0,51	3,14 ± 0,74

Độ bền cơ học là một trong các tính chất quan trọng để đánh giá các màng tổ hợp polymer trong ứng dụng bao gói, bảo quản [1, 2]. Màng có tính chất cơ học tốt sẽ bền, dai, giúp bảo quản hoa quả, thực phẩm tốt hơn. Đặc biệt là trong quá trình vận chuyển, điều này sẽ giúp các màng hạn chế sự tác động của ngoại lực vào thực phẩm. Hình 2 và bảng 2 trình bày các kết quả độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của các mẫu màng tổ hợp PLA/TPP.

Kết quả ở hình 2 cho thấy các mẫu màng có cấu trúc khá đồng đều nên sự chênh lệch tính chất cơ học tại các vị trí mẫu khác nhau là không nhiều. Bảng 2 cho thấy hàm lượng TPP có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của mẫu. Khi đưa TPP vào màng PLA với các tỷ lệ PLA/TPP 97/3 và 90/10, độ dãn dài khi đứt của PLA được cải thiện 1,84 lần và 1,41 lần so với PLA ban đầu. Ở tỷ lệ PLA/TPP 97/3, TPP đã cải thiện độ bền kéo đứt của PLA 1,2 lần trong khi ở tỷ lệ PLA/TPP 90/10, độ bền kéo đứt của màng tổ hợp giảm so với PLA. Điều này chứng tỏ ở tỷ lệ 97/3, PLA và polyphenol đã tương tác và trộn lẫn với nhau tốt, nên cải thiện độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của vật liệu. Mặc dù đã có nghiên cứu chỉ ra TPP làm giảm nhẹ độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của PLA khi vật liệu được chế tạo bằng phương pháp phun sợi điện [1, 13], nhưng trong nghiên cứu này, TPP đã cải thiện độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của PLA ở tỷ lệ PLA/TPP 97/3. Kết quả này là ưu điểm của nghiên cứu này khi vật liệu được chế tạo bằng phương pháp dung dịch bay hơi dung môi.

### 3.3. Hàm lượng ẩm

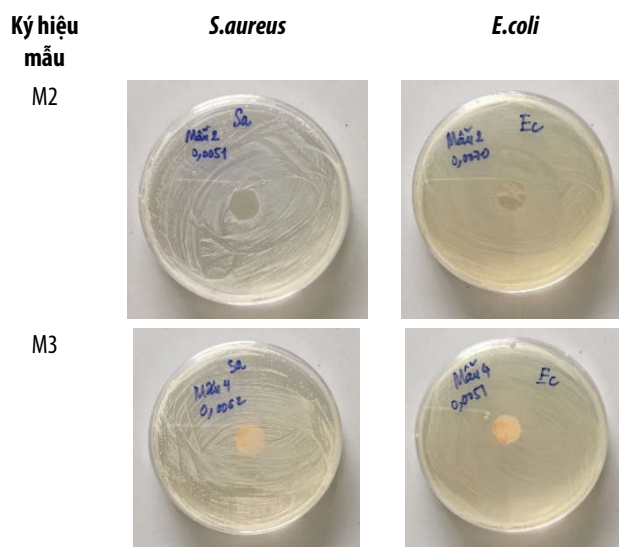
Kết quả ở bảng 3 cho thấy các mẫu màng tổ hợp có TPP có hàm lượng ẩm cao hơn so với màng PLA ban đầu. Đặc biệt, khi sử dụng tới 10 % TPP (tỷ lệ PLA/TPP 90/10), màng có hàm ẩm rất cao, lên tới 12,22%. Điều này có thể do khi sấy ở 105°C, polyphenol cũng bị phân hủy một phần nên làm tăng hàm ẩm của mẫu.

Bảng 3. Hàm lượng ẩm của các mẫu màng M1, M2, M3

TT	Mẫu	Hàm lượng ẩm (%)
1	M1	1,11 ± 0,02
2	M2	3,01 ± 0,15
3	M3	12,22 ± 1,27

### 3.4. Khả năng kháng khuẩn

Màng PLA không có khả năng kháng khuẩn [14], nên trong nghiên cứu này, các mẫu màng tổ hợp PLA/TPP ở tỷ lệ PLA/TPP 97/3 và 90/10 được đánh giá khả năng kháng khuẩn với các chủng vi khuẩn Gram (+) *Staphylococcus aureus* và Gram (-) *Escherichia coli*. Hình 3 là hình ảnh đĩa thạch của các mẫu PLA/TPP trên các chủng *S. aureus* và *E. coli*. Bảng 4 trình bày kết quả đường kính vòng vô khuẩn của các mẫu màng PLA/TPP.



Hình 3. Hình ảnh đĩa thạch của mẫu thử trên chủng *S. aureus* và *E. coli*

Kết quả cho thấy các mẫu thử M2 và M3 có đường kính vòng vô khuẩn là 10 mm trên chủng *S. aureus* và *E. coli*. Như vậy, TPP đã phát huy vai trò kháng khuẩn đối với các chủng vi khuẩn Gram (+) *S. aureus* và Gram (-) *E. coli* khi được đưa vào PLA. Khi so sánh với màng PLA/nisin, màng PLA/nisin chỉ có khả năng kháng lại vi khuẩn Gram (+) nhưng không có khả năng kháng lại vi khuẩn Gram (-) (đường kính vòng vô khuẩn = 0) [14]. Kết quả này mở ra ứng dụng của màng tổ hợp PLA/TPP với độ bền cơ học cao và khả năng kháng khuẩn tốt đối với các chủng vi khuẩn Gram (+) *S. aureus* và Gram (-) *E. coli*.

Bảng 4. Đường kính vòng vô khuẩn của các mẫu màng tổ hợp PLA/TPP

STT	Tên mẫu	Đường kính vòng vô khuẩn của các loại màng (mm)	
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
1	M2	10	10
2	M3	10	10

### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, màng tổ hợp PLA/polyphenol trà xanh đã được chế tạo thành công bằng phương pháp dung

dịch bay hơi dung môi. Kết quả phổ IR đã chỉ ra polyphenol trà xanh đã tương tác với PLA. Màng chế tạo ở tỷ lệ PLA/polyphenol 97/3 có độ bền cơ học cao, hàm lượng ẩm thấp, khả năng kháng khuẩn tốt, thích hợp ứng dụng trong lĩnh vực bao gói thực phẩm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Yaowen Liu, Xue Liang, Shuyao Wang, Wen Qin, Qing Zhang, 2018. *Electrospun antimicrobial poly(lactic acid)/tea polyphenol nanofibers for food-packaging applications*. *Polymers*, 10, 561. doi:10.3390/polym10050561.
- [2]. Christian Demitri, Vincenzo Maria De Benedictis, Marta Madaghiele, Carola Esposito Corcione, Alfonso Maffezzoli, 2016. *Nanostructured active chitosan-based films for food packaging applications: Effect of graphene stacks on mechanical properties*. *Measurement*, 90, 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.05.012>.
- [3]. Marina Patricia Arrieta, María Dolores Samper, Miguel Aldas, Juan López, 2017. *On the use of pla-phb blends for sustainable food packaging applications*. *Materials*, 10, 1008–1033. doi: 10.3390/ma10091008.
- [4]. E. Fortunati, F. Luzi, D. Uglia, F. Dominici, C. Santulli, J. M. Kenny, L. Torre, 2014. *Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Phormium tenax* leaves*. *Eur. Polym. J.*, 56, 77–91. 10.1016/j.eurpolymj.2014.03.030.
- [5]. Lihua Zhang, Shunfeng Li, Yu Dong, Huanhuan Zhi, Wei Zong, 2016. *Tea polyphenols incorporated into alginate-based edible coating for quality maintenance of Chinese winter jujube under ambient temperature*. *LWT-Food Sci. Technol.*, 70, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.02.046>.
- [6]. Li He, Likou Zou, Qianru Yang, Jinghua Xia, Kang Zhou, Yuanting Zhu, Xinfeng Han, Biao Pu, Bin Hu, Wenwen Deng, Shuliang Liu, 2016. *Antimicrobial activities of nisin, tea polyphenols, and chitosan and their combinations in chilled mutton*. *J. Food Sci.*, 81, M1466–M1471. 10.1111/1750-3841.13312.
- [7]. Ubonrat Siripatrawan, Bruce R. Harte, 2010. *Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract*. *Food Hydrocolloids*, 24 (8), 770–775. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.04.003>.
- [8]. Heng Xue Xiang, Chen Shao Hua, Cheng Yan Hua, Zhou Zhe, Zhu Mei Fang, 2013. *Structural characteristics and enhanced mechanical and thermal properties of full biodegradable tea polyphenol/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composite films*. *Express Polymer Letters*, 2013, 7 (9), 778–786. 10.3144/expresspolymlett.2013.75.
- [9]. Yu-Yue Qin, Ji-Yi Yang, Hong-Bo Lu, Sha-Sha Wang, Jing Yang, Xing-Chao Yang, Man Chai, Lin Li, Jian-Xin Cao, 2013. *Effect of chitosan film incorporated with tea polyphenol on quality and shelf life of pork meat patties*. *Int. J. Biol. Macromol.*, 61, 312–316. 10.1016/j.ijbiomac.2013.07.018.
- [10]. Jingsong Yea, Shuyao Wang, Weijie Lan, Wen Qin, Yaowen Liu, 2018. *Preparation and properties of poly(lactic acid)-tea polyphenol-chitosan composite membranes*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 2018, Pages 632-639. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.080>.
- [11]. Majid Jamshidian, Elmira Arab Tehrani, Stéphane Desobry, 2012. *Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly(lactic acid) (PLA) film*. *Food Control*, 28 (2), 2012, Pages 445-455. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.05.005>.
- [12]. Sabina Galus, Justyna Kadzinska, 2016. *Moisture Sensitivity, Optical, Mechanical and Structural Properties of Whey Protein-Based Edible Films Incorporated with Rapeseed Oil*. *Food Technol Biotechnol*. 2016 Mar; 54(1): 78–89. doi: 10.17113/ftb.54.01.16.3889.
- [13]. Yaru Wang, Tingting Cheng, Lan Xu, 2019. *Preparation, characterization, and adsorption application of poly (lactic acid)/tea polyphenols porous composite nanofiber membranes*. *The Journal of The Textile Institute*, 2019, 110, 1760-1766. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1618629>.
- [14]. Tran Thanh Thuy, Hoa Thi Minh Tu, Pham Ti Thu Phuong, Nguyen Quoc Viet, Bui Thi Thanh Mai, Tran Dinh Man, Le Thanh Binh, 2018. *Antibacterial effect of polylactic acid - nisin film*. *Journal of Science and Technology, VAST*, 51, 729-735.

#### AUTHORS INFORMATION

**Pham Hong Quyen<sup>1</sup>, Mai Tung Duong<sup>1</sup>, Nguyen Thanh Thao<sup>1</sup>,  
To Nguyen Bao Ngoc<sup>1</sup>, Nguyen Thi Nga<sup>2</sup>,  
Le Thi Ha Dong<sup>3</sup>, Nguyen Thi Thuy<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Vinschool Imperia High School

<sup>2</sup>Hanoi Medical College

<sup>3</sup>Haiphong University