LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tác giả xin được bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc nhất tới Phó Giáo sư, Tiến sĩ Vũ Thị Hồng Khanh và Tiến sĩ Nguyễn Văn Thông, những người thầy tâm huyết đã tận tình hướng dẫn hết lòng, động viên khích lệ, dành nhiều thời gian trao đổi, góp ý cho tác giả trong quá trình thực hiện luận án.

Thứ hai, tác giả cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các Thầy Cô giáo, các bạn đồng nghiệp thuộc Viện Dệt may - Da giày và Thời trang, Viện Đào tạo Sau Đại học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi nhất để tác giả có thể hoàn thành luận án.

Tiếp theo, tác giả xin trân trọng cảm ơn Viện Dệt may và Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội (Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam) là các đơn vị chủ trì và hợp tác thực hiện đề tài cấp Nhà nước: Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chiếu xạ tia gamma trong ngành dệt, mã số đề tài: 06/HĐ-ĐT2010/ĐVPX, đã tạo điều kiện để tác giả tham gia đề tài nghiên cứu và đồng ý cho tác giả được sử dụng một phần các kết quả đề tài mà tác giả đã thực hiện trực tiếp, để viết báo cáo của luận án. Lời cảm ơn sâu sắc cũng xin được gửi tới cá nhân Tiến sĩ Trần Minh Quỳnh, người đã hết lòng tư vấn giúp đỡ tác giả trong thời gian làm việc tại Trung tâm chiếu xạ Hà Nội.

Tác giả cũng xin trân trọng cám ơn Trung tâm thí nghiệm Vật liệu dệt may Da giày, Viện Dệt may - Da giày và Thời trang, Trung tâm nghiên cứu và phát triển công nghệ sinh học – Viện công nghệ sinh học và công nghệ thực phẩm, Viện tiên tiến khoa học và công nghệ (AIST) và các phòng thí nghiệm của Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Trung tâm thí nghiệm Viện Dệt may 478 Minh Khai Hà Nội, Trung tâm khoa học và công nghệ quốc gia đã tạo điều kiện thuận lợi để cho tác giả thực hiện các nghiên cứu tại các cơ sở này.

Lời cảm ơn chân thành của tác giả xin được gửi tới Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp, nơi tác giả làm việc đã tạo điều kiện cho tác giả trong suốt thời gian học tập.

Tác giả xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới toàn thể gia đình đã tạo điều kiện tốt nhất cho tác giả về thời gian, tinh thần cũng như vật chất để tác giả toàn tâm thực hiện nghiên cứu, hoàn thành luận án này.

Cuối cùng, tác giả cũng xin được bày tỏ lời cảm ơn tới tất cả các bạn bè đồng nghiệp đã ủng hộ, động viên tác giả trong mọi thời điểm khó khăn để hoàn thành luận án.

Tác giả

LỜI CAM ĐOAN

Tôi cam đoan những kết quả trình bày trong luận án là của tôi. Các số liệu và kết quả trong luận án là trung thực.

Một phần kết quả của luận án được chính tôi thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp Nhà nước*: Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chiếu xạ tia gamma trong ngành dệt, mã số đề tài: 06/HĐ-ĐT2010/ĐVPX*, (do TS Nguyễn Văn Thông đồng thời là thầy hướng dẫn luận án làm chủ nhiệm). Tôi đã được chủ nhiệm đề tài và các đồng tác giả đồng ý cho phép sử dụng các kết quả này trong báo cáo của luận án (có giấy xác nhận của chủ nhiệm đề tài, các đồng tác giả và cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia đóng kèm theo trong phụ lục 12 số 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14). Các kết quả này cũng đã được công bố trong 2 bài báo (công trình số 2 và số 4 trong danh mục các công trình đã công bố của luận án) và đã được các đồng tác giả đồng ý cho phép nghiên cứu sinh được sử dụng kết quả đã công bố này để viết luận án (giấy xác nhận của các đồng tác giả đóng trong phụ lục 12 số 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10).

Nghiên cứu sinh và tập thể hướng dẫn cũng đã công bố một số kết quả nghiên cứu khác của luận án trong 1 bài báo (công trình số 1 trong danh mục các công trình đã công bố của luận án) và 2 bài báo đăng trong kỷ yếu Hội thảo khoa học quốc tế (công trình số 3 và số 5 trong danh mục các công trình đã công bố của luận án). Các đồng tác giả trong các bài báo này cũng đã đồng ý cho phép nghiên cứu sinh được sử dụng các kết quả đã công bố này để viết luận án (giấy xác nhận của các đồng tác giả đóng trong phụ lục 12 số 2, 3, 4, 5, 6, 7).

Hà Nội, ngày 09 tháng 12 năm 2015

Tập thể hướng dẫn | Tác giả

PGS.TS Vũ Thị Hồng Khanh | TS. Nguyễn Văn Thông | ThS. Lưu Thị Tho

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN ..... *i*
LỜI CAM ĐOAN ..... *ii*
MỤC LỤC ..... *iii*
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT ..... *vii*
DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ ..... *ix*
DANH MỤC BẢNG BIỂU ..... *xii*
MỞ ĐẦU *1*
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CHITOSAN *6*
1.1 Giới thiệu chung về chitosan **6**
1.1.1 Cấu trúc hóa học **6**
1.1.2 Điều chế chitosan **7**
1.1.3 Tính chất của chitosan **9**
1.1.3.1 Độ hòa tan của chitosan *10*
1.1.3.2 Đặc tính của chitosan *11*
1.1.3.3 Tính chất dung dịch của chitosan *11*
1.1.3.4 Biến đổi hóa học của chitosan *11*
1.1.4 Tác dụng diệt khuẩn của chitosan **12**
1.1.4.1 Cơ chế *12*
1.1.4.2 Các yếu tố ảnh hưởng tới tính kháng khuẩn *12*
1.2 Ứng dụng của chitosan **13**
1.2.1 Ứng dụng của chitosan trong các ngành **13**
1.2.1.1 Trong nông nghiệp và công nghiệp thực phẩm *15*
1.2.1.2 Trong y học và mỹ phẩm *15*
1.2.2 Ứng dụng của chitosan trong ngành dệt **16**
1.2.2.1 Ứng dụng của chitosan trong kéo sợi *16*
1.2.2.2 Ứng dụng của chitosan trong xử lý trước *17*
1.2.2.3 Ứng dụng của chitosan trong nhuộm màu *17*
1.2.2.4 Ứng dụng của chitosan trong lĩnh vực xử lý nước thải nhuộm *18*
1.2.2.5 Ứng dụng của chitosan trong hoàn tất và hoàn tất kháng khuẩn cho vật liệu dệt *19*
1.3 Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ trong công nghiệp dệt **30**
1.3.1 Các tiến bộ ứng dụng xử lý chiếu xạ polyme **31**
1.3.1.1 Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để khâu mạch polyme *31*
1.3.1.2 Ứng dụng kỹ thật chiếu xạ để cắt mạch polyme *32*
1.3.1.3 Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để cắt mạch chitosan *32*
1.3.2 Các ứng dụng chiếu xạ để xử lý vật liệu dệt may **33**
1.3.3 Nhận xét chung về ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để cắt mạch chitosan **36**
1.4 Các phương pháp hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan **37**
1.4.1 Phương pháp tận trích **37**
1.4.2 Phương pháp ngấm ép **37**
1.5 Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn và khả năng liên kết của chitosan với vật liệu dệt **38**
1.5.1 Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt **38**
1.5.1.1 Phương pháp định lượng AATCC 100 - 2004 [24] *38*
1.5.1.2 Phương pháp định tính AATCC 147 – 2004 [25] *39*
1.5.1.3 Tiêu chuẩn ASTM E 2149-01 [31] *40*
1.5.2 Phương pháp đánh giá khả năng liên kết của chitosan với vải bông **40**
1.5.2.1 Phương pháp so sánh khối lượng [41] *40*
1.5.2.2 Phương pháp hình ảnh *41*
1.5.2.3 Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR *43*
1.5.2.4 Phương pháp hóa học *46*

1.6 Kết luận phần tổng quan và hướng nghiên cứu của luận án 47
1.6.1 Kết luận phần tổng quan 47
1.6.2 Hướng nghiên cứu của luận án 48
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 49
2.1 Đối tượng nghiên cứu 49
2.1.1 Vải bông 49
2.1.2 Chitosan Việt Nam 50
2.1.3 Các chất liên kết ngang 51
2.1.3.1 Axit Citric ($C_6H_8O_7$) 51
2.1.3.2 Arkofix NET 51
2.2 Nội dung nghiên cứu 52
2.2.1 Nghiên cứu đặc tính kỹ thuật và tách các phân đoạn của các mẫu chitosan sau chiếu xạ tia gamma 52
2.2.1.1 Nghiên cứu đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan sau chiếu xạ ... 52
2.2.1.2 Nghiên cứu tách các phân đoạn chitosan chiếu xạ 52
2.2.1.3 Nghiên cứu đặc tính tan của các phân đoạn chitosan chiếu xạ 52
2.2.2 Nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng trong xử lý kháng khuẩn cho vải bông 52
2.2.2.1 Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông được xử lý bằng chitosan 52
2.2.2.2 Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý với chitosan sau các lần giặt 53
2.2.2.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và tính chất cơ lý của vải bông xử lý bằng chitosan 53
2.3 Phương pháp nghiên cứu 54
2.3.1 Phương pháp kiểm tra đặc tính kỹ thuật và tách phân đoạn của chế phẩm chitosan sau chiếu xạ tia gamma 54
2.3.1.1 Phương pháp kiểm tra đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan sau chiếu xạ 54
2.3.1.2 Phương pháp tách phân đoạn của chế phẩm chitosan sau chiếu xạ . 55
2.3.2 Phương pháp nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng trong xử lý kháng khuẩn cho vải bông 59
2.3.2.1 Quá trình thực nghiệm tạo mẫu vải kháng khuẩn và mẫu vải kháng khuẩn sau các lần giặt 59
2.3.2.2 Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải bông sau xử lý bằng chitosan 61
2.3.2.3 Phương pháp phân tích hàm lượng nhóm amin và Nitơ có trên vải bông 66
2.3.2.4 Phương pháp đánh giá sự ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW của chitosan tới tính chất cơ lý của vải sau xử lý 74
2.4 Kết luận chương 2 76
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN 78
3.1 Kết quả kiểm tra các đặc tính kỹ thuật và tách các phân đoạn của chitosan sau chiếu xạ 78
3.1.1 Kết quả kiểm tra đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan sau chiếu xạ 78
3.1.1.1 Kiểm tra khối lượng phân tử của chitosan 78
3.1.1.2 Kiểm tra mức độ deaxetyl hóa của chitosan 81
3.1.2 Tách các phân đoạn của chitosan sau chiếu xạ 82

3.1.2.1 Đặc tính khối lượng phân tử của phân đoạn chitosan 83
3.1.2.2 Mức độ deaxetyl hóa của chitosan phân đoạn 84
3.1.2.3 Tính tan của các phân đoạn chitosan 84
3.2 Nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng trong xử lý kháng khuẩn cho vải bông 85
3.2.1 Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông *..... 86*
3.2.1.1 Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông 87
3.2.1.2 Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông 89
3.2.2 Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý bằng chitosan 911
3.2.2.1 Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý bằng chitosan 92
3.2.2.2 Ảnh hưởng của số lần giặt tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan 93
3.2.2.3 Kết quả nghiên cứu phân tích hàm lượng nhóm amin và nitơ có trên vải bông 94
3.2.2.4 Giải thích về khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng của vải bông xử lý với chitosan sử dụng chất liên ngang CA 98
3.2.3 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và tính chất cơ lý của vải bông xử lý bằng chitosan *..... 1000*
3.2.3.1 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan 101
3.2.3.2 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan 1012
3.2.3.3 Kết quả phân tích hàm lượng nhóm amin và Nitơ có trên vải bông 1022
3.2.3.4 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan đến tính chất cơ lý của vải bông sau xử lý 110
3.2.3.5 Giải thích về khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý với chitosan sử dụng chất liên ngang Arkofix NET 120
3.2.3.6 Lựa chọn loại chitosan và chất liên kết ngang để xử lý kháng khuẩn cho vải bông phù hợp với mục đích sử dụng 123
3.3 Kết luận chương 3 123
KẾT LUẬN CỦA LUẬN ÁN VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO 126
TÀI LIỆU THAM KHẢO 1288
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦALUẬN ÁN..... 1366
PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Sơ đồ tận trích thuốc nhuộm axit của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 2: Kết quả thực nghiệm kiểm tra khả năng kháng khuẩn của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 3: Kết quả phân tích hình ảnh sử dụng máy hiển vi điện tử quét FE-SEM của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 4: Kết quả kiểm tra độ rủ của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 5: Kết quả kiểm tra góc hồi nhàu của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 6: Kết quả kiểm tra độ bền kéo đứt và độ giãn đứt của vải theo hướng sợi dọc và theo hướng sợi ngang

Phụ lục 7: Kết quả kiểm tra độ thoáng khí của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 8: Kết quả xác định độ ẩm của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 9: Kết quả kiểm tra tính truyền nhiệt và truyền ẩm của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 10: Kết quả kiểm tra độ trắng của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 11: Kết quả kiểm tra đặc tính bề mặt của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Phụ lục 12: Giấy xác nhận

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

^{60}Co	Nguồn Coban - 60
AATCC	The American Association of Textile Chemists and Colorists - Hiệp hội các nhà hóa dệt và chất màu Mỹ
ASTM	American Society for Testing and Materials - Hiệp hội các thử nghiệm và vật liệu Mỹ
BTCA	1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid
CA	Citric acid - Axit Citric
CFU	Colonies forming unit - Số khuẩn lạc
CNCX	Công nghệ chiếu xạ
CTS	Chitosan
CTS-PD1	Chitosan - phân đoạn 1
CTS – PD2	Chitosan – phân đoạn 2
CTS – PD3	Chitosan – phân đoạn 3
CTS – PD4	Chitosan – phân đoạn 4
CTS – PD5	Chitosan – phân đoạn 5
CTS – PD6	Chitosan – phân đoạn 6
Da	Dalton - Đơn vị của khối lượng phân tử (g/mol)
ĐC	Mẫu đối chứng (mẫu chưa xử lý)
DD	Mức độ deacetyl hóa
DMDHEU	Dimethylol Dihydroxyl Ethylene Ure
DP	Mức độ polyme hóa
FTIR	Fourier Transform Infra Red spectroscopy - Phổ hồng ngoại
HMW	Khối lượng phân tử cao
H-NMR	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân
HPLC	Sắc khí lỏng hiệu năng cao
ISO	Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế
LB	Luria bertain - Môi trường thạch
LMW	Khối lượng phân tử thấp
LVN	Chỉ số độ nhớt giới hạn
MIU	Giá trị trung bình hệ số ma sát
MMD	Mean deviation of the cofficient of friction - Độ lệch trung bình của hệ số ma sát
MW	Khối lượng phân tử trung bình khối
Mn	Khối lượng phân tử trung bình số
NLNTVN	Viện năng lượng nguyên tử quốc gia
OD	Optical density - Mật độ quang học
owb	On weight of bath - So với thể tích dung dịch
owf	On weigth of fabric - So với khối lượng vải
PDI	Chỉ số đa phân tán
PLA	Polylactic acid - Axit polylactic
ppm	Part per million - Một phần triệu
SEM	Scanning Electronic Microscopy - Ảnh hiển vi điện tử quét
SHP	Sodium hypophotsphite - Natri hypophotphit
SMD	Mean deviation of surface roughness - Độ lệch trung bình của độ nhám bề mặt

TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
TLTK	Tài liệu tham khảo
Tm	Độ dày của mẫu vải dưới áp lực 50cN/cm^2
TNHH MTV	Trách nhiệm hữu hạn một thành viên
To	Thickness - Độ dày của mẫu vải dưới áp lực 0,5cN/cm^2
UV	Ultra violet - Tia cực tím
UV-vis	Thiết bị quang phổ tử ngoại khả kiến
WPU	Wet pick-up - Mức ép
WT	Tensile energy - Năng lượng kéo
XL	Xử lý
XLKK	Xử lý kháng khuẩn

DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ

Hình 1.1: Cấu trúc hoá học của xenlulo, chitin và chitosan (nguồn: [69]) 7
Hình 1.2. Quy trình tách chiết chitin và sản xuất chitosan 8
Hình 1.3. Sản xuất chitin, chitosan từ vỏ tôm, cua 9
Hình 1.4: Quá trình deacetyl hóa chitin để tạo thành chitosan (nguồn: [115]) 9
Hình 1.5: Những vị trí các nhóm hoạt tínhcủa chitin và chitosan (nguồn: [96]) 12
Hình 1.6: Biểu đồ về một số dữ liệu tài liệu nghiên cứu khảo sát các ứng dụng trong nước thải của chitosan và chitin: 14
Hình 1.7: Bảng nguồn của thiết bị chiếu xạ 34
Hình 1.8:Vùng hoạt động xung quanh mẫu vải (thạch trong, không có vi khuẩn phát triển)39
Hình 1.9: Khối lượng tăng thêm của vải bông ở các nồng độ CMCH/CH khác nhau (nguồn: [41]) 41
Hình 1.10: Ảnh SEM của bề mặt xơ bông trước (trái) và sau xử lý bằng chitosan (phải) (nguồn: [63]) 42
Hình 1.11: Ảnh SEM của bề mặt xơ bông trước (trái) và sau xử lý bằng chitosan (phải) (nguồn: [87]) 42
Hình 1.12: Phổ FTIR của chitosan (a) và carboxymethyl chitosan (b) (nguồn: [41]) 43
Hình 1.13: Phổ FTIR của chitosan (nguồn: [43]) 44
Hình 1.14: Phổ FTIR của xenlulo chiếu xạ xử lý với chitosan, CA và NaH_2PO_4(nguồn:[43])44
Hình 1.15: Phổ FTIR của chitosan (nguồn: [26]) 45
Hình 1.16: Phổ FTIR của chitosan thương mại (a), chitosan đã deacetyl (b), HTCC (c), và NMA-HTCC (d) (nguồn: [97]) 45
Hình 2.1: Cấu trúc hóa học của xenlulo (nguồn: [79]) 49
Hình 2.2: Mẫu chitosan thương mại (a) và chitosan sử dụng trong nghiên cứu (b) 50
Hình 2.3: Công thức hóa học của axit Citric (nguồn: [12]) 51
Hình 2.4: Công thức cấu tạo hóa học của Arkofix NET 52
Hình 2.5: Thiết bị chụp phổ hồng ngoại Nicolet 6700 55
Hình 2.6: Phổ FTIR của mẫu chitosan điển hình và cách tính diện tích phổ (nguồn:[4]) 55
Hình 2.7: Dụng cụ siêu lọc Centrprep 57
Hình 2.8: Tách chất tan với màng lọc 58
Hình 2.9: Tủ điều hòa Type M250 – RH 60
Hình 2.10: Máy khuấy từ Starlet 60
Hình 2.11: Cân Sartorius 60
Hình 2.12: Máy đo pH MettlerToledo 60
Hình 2.13: Máy ngấm ép Roaches 60
Hình 2.14: Máy sấy định hình Hisaka 60
Hình 2.15: Máy giặt nhanh Quickwash Plus 61
Hình 2.16 : Thiết bị hấp thanh trùng HVA - 110 61
Hình 2.17: Buồng cấy vô trùng 64
Hình 2.18: Máy lắc Vortex 64
Hình 2.19: Máy đếm vi khuẩn 64
Hình 2.20: Tủ nuôi lắc 64
Hình 2.21: Một số dụng cụ thí nghiệm kháng khuẩn (Pipep, đĩa peptri, bình tam giác) 64
Hình 2.22: Sơ đồ tận trích thuốc nhuộm axit và giặt mẫu sau nhuộm cho vải bông sau xử lý bằng CTS (2,6 kDa) tại 0,1% 67

Hình 2.23: Phổ UV- vis của các dung dịch thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R 69
Hình 2.24: Đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa độ hấp phụ A tại bước sóng λ_{max} = 440nm và nồng độ dung dịch thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R 69
Hình 2.25: Máy nhuộm Mathis colorstar CJ.R. SWISS 71
Hình 2.26: Máy nhuộm cao áp Starlet 71
Hình 2.27: Thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-1601PC 72
Hình 2.28: Máy đo màu quang phổ phản xạ Gretag Macbeth Color Eye - 2180UV 72
Hình 2.29: Thiết bị Nito Rapid III của hãng Elementar Anaysensystem GmbH của Đức 73
Hình 2.30: Thiết bị FE-SEM model JSM 7600 được cung cấp bởi hãng JEOL – Nhật Bản. 73
Hình 2.31: Thiết bị đo độ rủ của vải 74
Hình 2.32: Dụng cụ xác định góc hồi nhàu 74
Hình 2.33: Thiết bị Testometric M350-5kN của Anh 74
Hình 2.34: Thiết bị đo độ thoáng khí 75
Hình 2.35: Tủ sấy có gắn liền cân 75
Hình 2.36: Hệ thống thiết bị Kawabata 76
Hình 3.1: Sự thay đổi độ nhớt thực của dung dịch chitosan theo liều chiếu 79
Hình 3.2: Ảnh hưởng của liều chiếu xạ đến khối lượng phân tử của chitosan 79
Hình 3.3: Phân bố khối lượng phân tử của mẫu chitosan ban đầu CTS01 và mẫu chiếu xạ liều 500kGy CTS01-500 80
Hình 3.4: Phổ FTIR của mẫu chitosan trước chiếu xạ (CTS02-187kDa) và một số mẫu chitosan sau chiếu xạ lần lượt từ trên xuống dưới: 2,6; 5; 10; 30 và 50kDa 81
Hình 3.5: Phân bố khối lượng phân tử của các phân đoạn chitosan khác nhau (PD1; PD2; PD3; PD4; PD5; PD6) 83
Hình 3.6: Phổ FTIR của các phân đoạn chitosan khác nhau (PD1; PD2; PD3; PD4; PD5; PD6) 84
Hình 3.7: Phổ FTIR của các mẫu chitosan trước chiếu xạ 187 kDa (CTS02) và chitosan sau chiếu xạ 2,6kDa (CTS02-PD6); 50kDa (CTS02-PD1) 86
Hình 3.8: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải xử lý với chitosan tại 03 nồng độ sử dụng (0,1; 0,3 và 1,0% (o.w.f)) 88
Hình 3.9: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý bằng 03 loại chitosan (2,6; 50 và 187 kDa) 90
Hình 3.10: Ảnh hưởng của số lần giặt tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng 0,1% chitosan [MW 50 kDa] 93
Hình 3.11: Ảnh hưởng của MW của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý tại nồng độ sử dụng 0,1% chitosan (o.w.f) 96
Hình 3.12: Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải bông đã xử lý 0,1% chitosan 96
Hình 3.13: Giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý 0,1% chitosan sau các lần giặt 97
Hình 3.14: Dự đoán phản ứng liên kết ngang giữa Chitosan (R_1NH_2)- Axit Citric - Xenlulo (R_2OH) 99
Hình 3.15: Ảnh hưởng của chất liên kết ngang tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý (0,3% chitosan (o.w.f)) sau các lần giặt 104
Hình 3.16: Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông được xử lý (0,3% chitosan (o.w.f)) sau các lần giặt[23] 104
Hình 3.17: Kết quả đo giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt 104
Hình 3.18: Phản ứng xảy ra giữa chất liên kết ngang Arkofix NET và thuốc nhuộm Axit . 106
Hình 3.19: Phổ EDX của mẫu vải bông trước xử lý kháng khuẩn 108
Hình 3.20: Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 2,6kDa với CA 108

Hình 3.21: Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 2,6kDa với Arkofix NET 108
Hình 3.22: Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 187kDa với CA 109
Hình 3.23: Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 187kDa với Arkofix NET 109
Hình 3.24: Kết quả đo hệ số độ rủ của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan ... 111
Hình 3.25: Kết quả đo góc hồi nhàu của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan 112
Hình 3.26: Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ bền giãn đứt của vải trước và sau xử lý với chitosan 113
Hình 3.27: Kết quả đo độ trắng của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan .. 114
Hình 3.28: Kết quả độ thoáng khí của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan 115
Hình 3.29: Kết quả xác định hàm ẩm của vải bông trước và sau xử lý bằng chitosan..... 116
Hình 3.30: Kết quả đo nhiệt trở của vải 117
Hình 3.31: Kết quả đo ẩm trở của vải..... 117
Hình 3.32: Ảnh SEM của các mẫu vải bông trước và sau xử lý bằng 0,3% chitosan với các chất liên kết ngang (CA và NET)..... 119

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1: Độ tan của chitosan trong axit hữu cơ (nguồn: [37]) 10
Bảng 1.2: Các ứng dụng của chitin và chitosan (nguồn: [49]) 14
Bảng 1.3: Các ứng dụng trong y học của chitosan (nguồn: [37]) 15
Bảng 1.4: Sử dụng chitosan để xử lý kháng khuẩn cho vật liệu dệt 26
Bảng 1.5: Chỉ tiêu kỹ thuật của chitosan nguyên liệu (nguồn: [11]) 35
Bảng 1.6: Liều hấp thụ trong mẫu chitosan theo thời gian chiếu xạ (nguồn: [11]) 36
Bảng 1.7: Các tiêu chuẩn phương pháp thử đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt (nguồn: [19]) 38
Bảng 1.8: Tổng hợp các bước sóng hấp thụ của nhóm chức amin 46
Bảng 2.1: Các chỉ tiêu kỹ thuật của vải bông 50
Bảng 2.2: Chỉ tiêu kỹ thuật của chitosan sử dụng làm chất kháng khuẩn trong nghiên cứu 50
Bảng 2.3: Các phân đoạn chitosan tách từ mẫu chitosan chiếu xạ tương ứng 56
Bảng 2.4: Thành phần pha môi trường nuôi cấy vi khuẩn 62
Bảng 2.5: Kiểm tra nồng độ của thuốc nhuộm trên đường chuẩn 60
Bảng 2.6: Kiểm tra nồng độ của dung dịch thuốc nhuộm pha mới 70
Bảng 3.1: Kết quả kiểm tra độ nhớt và khối lượng phân tử của các mẫu chitosan 78
Bảng 3.2: Mức độ DD của các mẫu chitosan khác nhau 81
Bảng 3.3: Tỷ lệ các phân đoạn tách được từ các mẫu chitosan chiếu xạ khác nhau 82
Bảng 3.4: Thông số phân tử của các phân đoạn chitosan 83
Bảng 3.5: Thời gian tan trong nước và axit axetic loãng của các mẫu chitosan phân đoạn (phút) 84
Bảng 3.6: Nồng độ thực tế sử dụng chitosan 86
Bảng 3.7: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của vải bông đã được xử lý với chitosan tại nồng độ 0,1% (o.w.f) (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml) [phụ lục 2] 87
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của vải bông đã được xử lý với chitosan tại nồng độ 0,3% (o.w.f) (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml) [phụ lục 2] 87
Bảng 3.9: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của vải bông đã được xử lý với chitosan tại nồng độ 1,0% (o.w.f) (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml) [phụ lục 2] 88
Bảng 3.10: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan MW2,6kDa (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml) [phụ lục 2] 89
Bảng 3.11: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan MW 50kDa (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml) [phụ lục 2] 89
Bảng 3.12: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan MW 187kDa (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml) [phụ lục 2] 90
Bảng 3.13: Tỷ lệ giảm của vi khuẩn E.coli sau một giờ tiếp xúc với các mẫu vải (%) [phụ lục 2] 92
Bảng 3.14: Lượng thuốc nhuộm trong dung dịch và có trên vải bông đã xử lý với 0,1% chitosan sau các lần giặt 94
Bảng 3.15: Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải bông đã xử lý với 0,1% chitosan sau các lần giặt 95
Bảng 3.16: Giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý 0,1% chitosan sau các lần giặt 96
Bảng 3.17: Kết quả đo hàm lượng Nitơ có trên vải bông trước và sau xử lý bằng chitosan với chất liên kết ngang CA 98
Bảng 3.18: Ảnh hưởng của chất liên kết ngang tới khả năng kháng khuẩn của vải bông xử lý với 0,3% (o.w.f) chitosan [phụ lục 2] 101
Bảng 3.19: Tỷ lệ giảm E.coli (%) sau các giờ tiếp xúc với các mẫu vải sau xử lý và sau các lần giặt [phụ lục 2] 102
Bảng 3.20: Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông đã xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt 103
Bảng 3.21: Kết quả đo giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý với 0.3% chitosan sau các lần giặt . 103
Bảng 3.22: Kết quả đo hàm lượng Nitơ có trên các mẫu vải bông trước và sau xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt 107

Bảng 3.23: Kết quả đo thành phần Nitơ có trên vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan [phụ lục 3] 109
Bảng 3.24 : Kết quả đo hệ số độ rủ của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan [phụ lục 4] ... 110
Bảng 3.25: Kết quả đo góc hồi nhàu của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan 111
[phụ lục 5] 111
Bảng 3.26: Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ bền giãn đứt của vải trước và sau xử lý với chitosan [phụ lục 6] 113
Bảng 3.27: Kết quả đo độ trắng của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan [phụ lục 10] 114
Bảng 3.28: Kết quả độ thoáng khí của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan [phụ lục 7] 115
Bảng 3.29: Kết quả xác định hàm ẩm của vải bông trước và sau xử lý bằng chitosan [phụ lục 8] 116
Bảng 3.30: Kết quả đo nhiệt trở và ẩm trở của vải [phụ lục 9] 116
Bảng 3.31 : Kết quả nghiên cứu đặc tính bề mặt của vải trước và sau khi xử lý với chitosan [phụ lục 11] 118

MỞ ĐẦU

Công nghiệp dệt bao gồm một chuỗi các công đoạn xử lý vật liệu từ khâu kéo sợi, dệt vải, xử lý hóa học kết hợp với xử lý cơ học để tạo ra vải thành phẩm. Vải sau xử lý có màu sắc mong muốn, có các tính chất giá trị gia tăng cao như chống nhàu, chống cháy, chống thấm nước, tính kháng khuẩn...Để có được các tính năng trên, vải mộc thường được xử lý trước để loại bỏ các tạp chất không mong muốn và nhận được vải bán thành phẩm có các tính năng đáp ứng yêu cầu cho các công đoạn tiếp theo như nhuộm màu hoặc in hoa và các xử lý hoàn tất để cho vải thành phẩm có các tính chất mong muốn.

Các chất trợ ngành dệt phần lớn là hóa chất công nghiệp. Trong thời gian gần đây xu hướng sử dụng các hợp chất thiên nhiên làm chất trợ dệt đang được nhiều nghiên cứu quan tâm vì có nhiều tính chất quý, lại có bản chất thân thiện với môi trường. Trong số các hợp chất thiên nhiên, chitosan đang được quan tâm nghiên cứu nhiều như một chất trợ ngành dệt.

Chitosan có một số đặc tính đặc biệt như khả năng phân huỷ sinh học, không độc hại, đặc tính cation và đặc biệt là khả năng kháng khuẩn. Chitosan đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong lĩnh vực y tế, mỹ phẩm, nông nghiệp, bảo quản thực phẩm… nhưng chitosan được ứng dụng nhiều nhất trong các ứng dụng như là một tác nhân có khả năng kháng khuẩn. Các nghiên cứu ứng dụng chitosan trong dệt may bao gồm một dãy rộng các lĩnh vực: kéo sợi chitosan, ứng dụng chitosan trong xử lý trước, trong nhuộm, trong xử lý hoàn tất, trong xử lý nước thải và một trong những ứng dụng được quan tâm nhiều là hoàn tất kháng khuẩn cho các vật liệu dệt, nhất là cho vải bông. Việc sử dụng chitosan trong xử lý hoàn tất không chỉ tạo thêm đặc tính chức năng kháng khuẩn cho vật liệu dệt mà còn có ý nghĩa tốt về mặt sinh thái môi trường.

Tuy nhiên việc sử dụng chitosan trong công nghiệp dệt có một số trở ngại:

1- Chitosan công nghiệp không tan trong nước và chỉ tan trong dung dịch axit hoặc một số dung môi nhất định;

2- Dung dịch của loại chitosan có khối lượng phân tử lớn thường có độ nhớt cao, gây khó khăn trong sử dụng. Để có thể sử dụng trong các xử lý vật liệu dệt, đạt được các tính năng mong muốn, chitosan thường được cắt mạch thành các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp hơn. Một điểm cần quan tâm là do tính năng yêu cầu trong mỗi ứng dụng mà sản phẩm chitosan cần có khối lượng phân tử và các tính chất đặc trưng phù hợp.

Chitosan có khối lượng phân tử thấp có thể nhận được từ quá trình cắt mạch chitosan theo các phương pháp hóa học, sinh học và chiếu xạ. Việc cắt mạch chitosan bằng kỹ thuật chiếu xạ được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm do một số lý do: Quá trình thực hiện ở nhiệt độ phòng, việc kiểm soát quá trình tin cậy; Quá trình triển khai cho sản xuất qui mô lớn thuận tiện và tính kinh tế của phương pháp này so với các phương pháp khác.

Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để tạo ra chế phẩm chitosan có khối lượng phân tử phù hợp để sử dụng trong xử lý kháng khuẩn vật liệu dệt là một trong các hướng đi mới, có ý nghĩa thực tiễn đối với ngành dệt may Việt Nam. Đây cũng chính là lý do luận án này lựa chọn đề tài: ***"Nghiên cứu sử dụng chitosan Việt Nam như chất kháng khuẩn cho vải bông"***.

Luận án này tập trung nghiên cứu xác định khả năng sử dụng chitosan Việt nam dạng công nghiệp và chitosan sau cắt mạch từ chúng bằng phương pháp chiếu xạ để xử lý kháng khuẩn cho vải bông. So sánh khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải xử lý bằng chitosan trước và sau cắt mạch. Luận án cũng nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn và các tính chất cơ lý của vải sau xử lý. Để làm rõ bản chất khoa học của các vấn đề được nghiên cứu, luận án cũng phân

tích đánh giá các đặc tính của chitosan và hàm lượng Nitơ của vải bông đã được xử lý kháng khuẩn với các chế phẩm chitosan trước và sau chiếu xạ. Từ các kết quả nghiên cứu, luận án đã đưa ra các khuyến nghị về phạm vi ứng dụng của các loại chế phẩm chitosan trong hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông.

I. TÍNH CẤP THIẾT CỦA LUẬN ÁN

- Việt Nam hầu như phải nhập khẩu 100% chất trợ ngành dệt. Việc chủ động được nguồn nguyên phụ liệu cho sản xuất đang là mục tiêu quan trọng của ngành dệt may Việt Nam.
- Nghiên cứu sử dụng thành công chitosan Việt Nam sản xuất theo quy mô công nghiệp làm chất kháng khuẩn cho ngành dệt vừa có ý nghĩa khoa học và thực tiễn: tạo ra một chất trợ dệt, có khả năng tạo ra sản phẩm dệt may có tính năng khác biệt, có giá trị gia tăng cao, góp phần nâng cao tỷ lệ sử dụng chất trợ dệt nội địa trong ngành dệt may Việt Nam.

II. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN

- Xác định được ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn theo các lần giặt của vải bông được xử lý bằng chitosan.
- Xác định được khả năng liên kết của chitosan với vải bông bằng các chất liên kết ngang khác nhau.
- Góp phần khẳng định liên kết giữa chitosan với xenlulo có độ bền sau nhiều lần giặt.

III. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN

- Vải bông sau tiền xử lý.
- Các mẫu chitosan nguyên liệu (69, 187 và 345kDa được sản xuất tại công ty TNHH MTV chitosan Việt Nam) và các mẫu chitosan sau cắt mạch từ chúng được cung cấp từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước mã số: *06/HĐ-ĐT2010/ĐVPX* [11].
- Các chất liên kết ngang.
- Nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm.

IV. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN

Để đạt được mục tiêu trên, luận án được triển khai theo các nội dung nghiên cứu sau:

- Kiểm tra các đặc tính kỹ thuật của các loại chitosan công nghiệp Việt Nam trước và sau chiếu xạ. Nghiên cứu tách các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ để tạo ra các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp, đồng đều trong khoảng hẹp phù hợp ứng dụng trong ngành dệt.
  + Nghiên cứu kiểm tra đặc tính kỹ thuật của các loại chitosan trước và sau chiếu xạ (khối lượng phân tử, mức độ deacetyl hóa).
  + Nghiên cứu sử dụng màng siêu lọc ly tâm để tách các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ.
  + Kiểm tra tính tan của các phân đoạn chitosan sau tách lọc.
- Nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng như chất kháng khuẩn cho vải bông.

+ Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan sau chiếu xạ tới khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải sau xử lý. So sánh chúng với chitosan trước chiếu xạ.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn cũng như các tính chất cơ lý của vải sau xử lý.

V. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN

Nội dung nghiên cứu trên được thực hiện bằng các phương pháp sau:

- Nghiên cứu tổng quan các tài liệu.
- Nghiên cứu thực nghiệm tạo mẫu theo quy mô phòng thí nghiệm.
- Sử dụng các phương pháp phân tích cơ lý, hoá, vi sinh để kiểm tra các tính chất của mẫu chitosan trước và sau cắt mạch, sau tách phân đoạn và mẫu vải trước và sau xử lý kháng khuẩn.
- Sử dụng các phương pháp phân tích thống kê để phân tích xử lý số liệu thu được.
- Sử dụng các phương pháp so sánh để đánh giá kết quả nhận được.

VI. Ý NGHĨA KHOA HỌC CỦA LUẬN ÁN

- Luận án là công trình nghiên cứu một cách hệ thống và tương đối toàn diện về ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông: từ nguồn gốc của chitosan đến khối lượng phân tử chitosan sử dụng và chất liên kết ngang tới khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý, độ bền kháng khuẩn của vải và các tính chất cơ lý của vải sau xử lý.
- Đã sử dụng thành công kỹ thuật tách phân đoạn chitosan sau chiếu xạ bằng màng lọc ly tâm để làm rõ được ảnh hưởng của liều chiếu và MW của chitosan đầu vào tới MW của chế phẩm chitosan sau cắt mạch và nhận được chế phẩm chitosan có khối lượng phân tử đồng đều trong khoảng hẹp.
- Đã đánh giá được ảnh hưởng của MW và nồng độ sử dụng của chitosan Việt Nam sản xuất theo quy mô công nghiệp và sau cắt mạch từ chúng đến khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn của vải bông sau xử lý kháng khuẩn.
- Đã đánh giá được ảnh hưởng của 2 chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET) và khối lượng phân tử của chitosan (187 và 2,6 kDa) tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và các tính chất cơ lý của vải bông sau xử lý.
- Đã chứng minh được bản chất khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý bằng chitosan chính là nhờ chitosan có trên vải thông qua nghiên cứu sử dụng 03 phương pháp khác nhau để xác định sự có mặt của nhóm amin cũng như Nitơ có trên vải sau xử lý và sau các lần giặt.
- Đã sử dụng các phương pháp phân tích hóa, lý, sinh hiện đại: FTIR, sắc ký thẩm thấu GPC, FE-SEM, phương pháp nhuộm màu và phương pháp đo trực tiếp hàm lượng Nitơ trên vải để phân tích, kiểm tra các tính chất của mẫu thí nghiệm nên các kết luận có độ tin cậy cao.
- Đã sử dụng phối hợp thành công các phương pháp phân tích hóa lý, sinh khác nhau để giải thích được bản chất của kết quả nghiên cứu.

VII. GIÁ TRỊ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

- Đã khẳng định được có thể sử dụng chitosan Việt Nam sản xuất theo quy mô công nghiệp và các chế phẩm sau chiếu xạ từ chúng với mức độ deacetyl hóa khoảng 75% kết hợp với các chất liên kết ngang có giá thành thấp (CA và Arkofix NET) để xử lý kháng khuẩn cho vải bông đảm bảo hiệu quả kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn cao so với kết quả sử dụng chitosan có đặc tính kỹ thuật tương đương trong các tài liệu đã công bố.
- Kết quả cho thấy có thể sử dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma cho chitosan ở trạng thái khô kết hợp với kỹ thuật lọc-ly tâm sử dụng màng siêu lọc để tạo ra các chế phẩm có khối lượng phân tử mong muốn với độ phân tán khối lượng thấp phù hợp với yêu cầu trong hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông.
- Đã chỉ ra được nồng độ cần sử dụng của từng loại chitosan (đối với ba loại chitosan đã sử dụng trong nghiên cứu) để đảm bảo hiệu quả diệt khuẩn đạt 100% sau xử lý, và độ bền kháng khuẩn của vải có thể có được tương ứng với khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan.
- Đã đánh giá được ảnh hưởng của chất liên kết ngang và loại chitosan sử dụng (khối lượng phân tử và nguồn gốc) tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và các tính chất cơ lý của vải bông sau xử lý, từ đó đề xuất các lựa chọn về loại chitosan và chất liên kết ngang cho phép tạo ra vải kháng khuẩn có các tính chất phù hợp với mục đích yêu cầu.
- Cung cấp cho ngành dệt Việt Nam nguồn chất trợ tại chỗ có giá thành thấp trong khi vẫn đảm bảo các yêu cầu chất lượng của sản phẩm.

VIII. NHỮNG ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

Luận án đã nghiên cứu một cách hệ thống và tương đối toàn diện việc sử dụng sản phẩm chitosan Việt Nam sản xuất dạng công nghiệp để hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông: nguồn gốc của chitosan, khối lượng phân tử chitosan sử dụng, chất liên kết ngang tới khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý, độ bền kháng khuẩn của vải và các tính chất cơ lý của vải sau xử lý.

- Kỹ thuật tách phân đoạn polyme bằng dụng cụ siêu lọc này lần đầu tiên được sử dụng ở Việt Nam để tách phân đoạn, tạo ra chế phẩm chitosan có khối lượng phân tử thấp, phân bố khối lượng đồng đều, phù hợp với yêu cầu sử dụng làm tác nhân hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông.
- Sử dụng chitosan Việt Nam công nghiệp có mức độ deacetyl hóa thấp (72,2%) và chitosan sau chiếu xạ từ nó có mức độ deacetyl hóa (75,25 – 77,03%) kết hợp với các chất liên kết ngang thông dụng (CA và Arkofix NET) để xử lý kháng khuẩn cho vải bông đạt được hiệu quả kháng khuẩn cao: vải sau xử lý có khả năng diệt khuẩn cao, sau 25 lần giặt vải vẫn có khả năng diệt khuẩn. Bước đầu đã quan sát được khả năng diệt khuẩn cao của vải xử lý bằng chitosan chiếu xạ so với các kết quả đã công bố sử dụng chitosan có khối lượng phân tử tương đương.
- Đã đánh giá được ảnh hưởng của khối lượng phân tử và chất liên kết ngang tới lượng chitosan có trên vải sau các lần giặt thông qua lượng thuốc nhuộm axit hấp phụ trên vải và hàm lượng Nitơ tổng của vải.
- Đánh giá được ảnh hưởng của 02 chất liên kết ngang CA và Arkofix NET và hai loại chitosan (trước chiếu xạ 187kDa và sau chiếu xạ 2,6kDa) đến khả năng kháng khuẩn,

độ bền kháng khuẩn và các tính chất cơ lý của vải. Từ đó cho phép tạo ra vải kháng khuẩn phù hợp với các yêu cầu sử dụng trong thực tế.

IX. KẾT CẤU CỦA LUẬN ÁN

Luận án gồm ba chương:

- Chương 1: Tổng quan về chitosan
- Chương 2: Đối tượng, nội dung và phương pháp nghiên cứu
- Chương 3: Kết quả nghiên cứu và bàn luận

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CHITOSAN

1.1 Giới thiệu chung về chitosan

Chitosan là dẫn xuất deacetyl hoá của Chitin, là polysaccharide tự nhiên rất phong phú đứng thứ hai sau xenlulo [96, 97, 115], nó được tìm thấy trong thành phần của vỏ giáp xác, côn trùng, động vật thân mềm và màng tế bào của một số loại nấm… [40, 104]. Sản lượng phế thải hàng năm được ước tính 10^9- 10^{10} tấn/năm [40]. Chitosan thu được từ chitin bằng cách thủy phân kiềm vô cơ, chủ yếu là quá trình thủy phân nhóm N-acetyl trong xương sống polyme [57, 104]. Chitosan chứa nhiều nhóm hoạt động hơn chitin do có nhóm amin. Một trong những đặc tính quan trọng nhất của chitosan là khả năng kháng khuẩn. Nhóm amin có thêm proton trong chitosan có khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn [115].

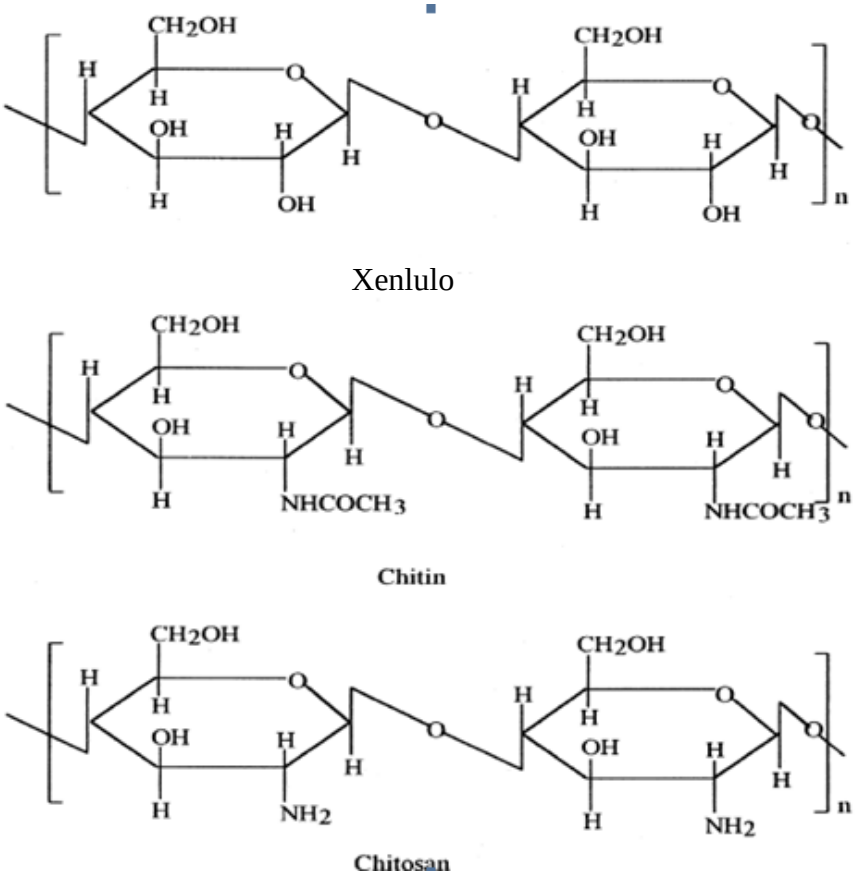
Chitosan có nhiều đặc tính độc đáo như không độc hại, tương hợp sinh học và phân hủy sinh học [104]. Chitosan đã nhận được nhiều sự quan tâm vì các hoạt tính sinh học của chúng như tính kháng khuẩn, tính chống ung thư và tăng sức đề kháng [35, 57]. Chitosan đãthu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và các ngành công nghiệp trong các lĩnh vực như công nghệ sinh học, dược phẩm, xử lý nước thải, mỹ phẩm, nông nghiệp, khoa học thực phẩm và dệt may... [96, 97]. Những ứng dụng của chitosan trong ngành dệt may đã thu hút được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, nhất là sử dụng chitosan để hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông là một phương pháp kinh tế và tránh gây hại tới cơ thể con người [57].

Do mạch phân tử của chitosan có các nhóm mang điện dương, chitosan có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm và có tác dụng như là một tác nhân mang điện dương cho vật liệu dệt.

1.1.1 Cấu trúc hóa học

Chitin có mạch phân tử giống xenlulo nhưng trong mạch phân tử có một nhóm acetamide ở nguyên tử cacbon thứ hai C-2 thay vì nhóm hydroxyl [96].

Chitosan là polysaccharide mạch thẳng chứa gốc β - (1 - 4) – 2 – amino – 2 – 2 – deoxy – D - glucopyranose và cấu trúc lý tưởng của chitosan giống với xenlulo như trong hình 1.1.



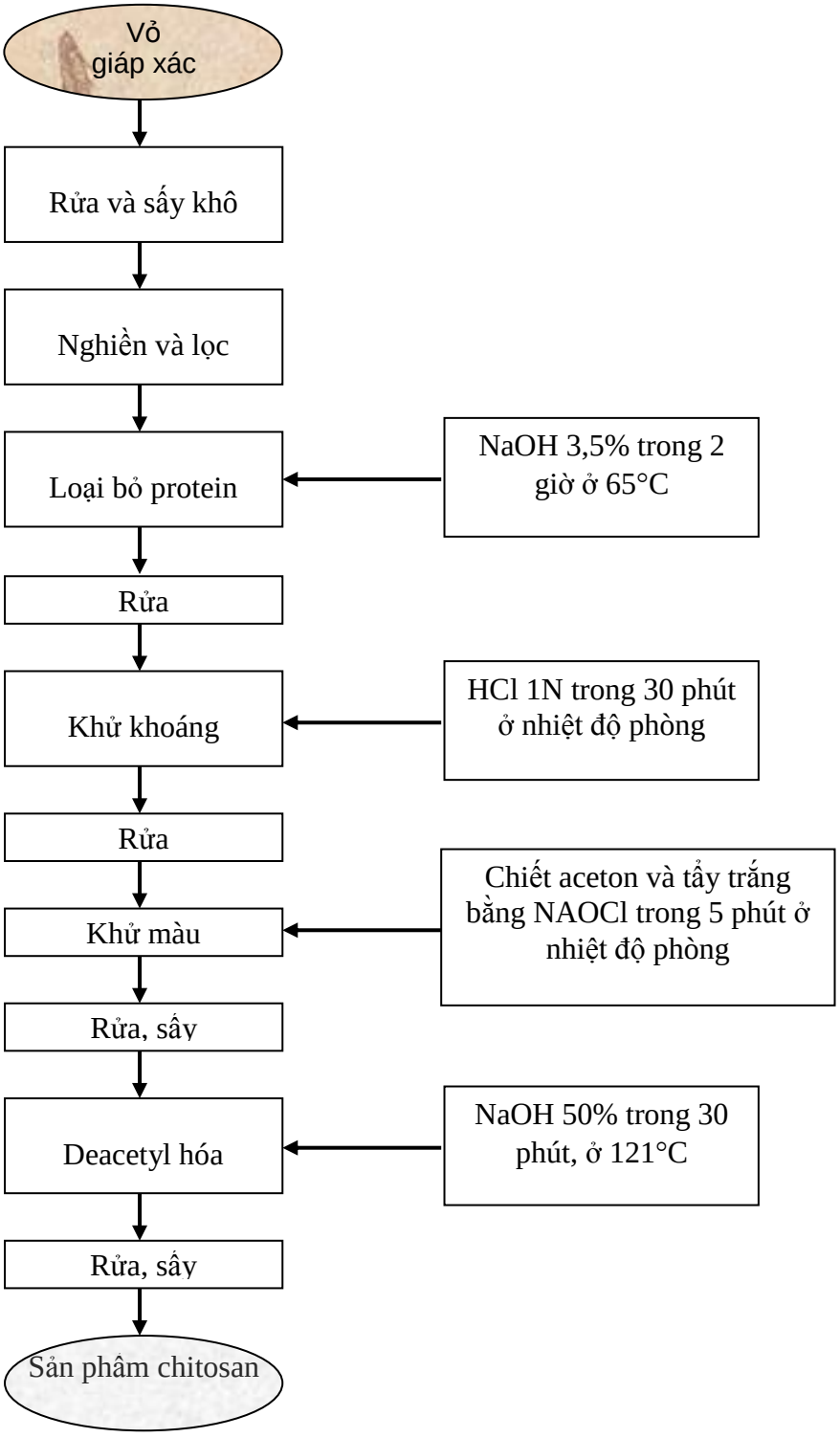
Hình 1.1: Cấu trúc hoá học của xenlulo, chitin và chitosan (nguồn: [69])

1.1.2 Điều chế chitosan

Trong nhiều năm qua, nhiều quy trình sản xuất chitin và chitosan khác nhau từ vỏ, xương các loài giáp xác khác nhau đã được phát triển. Tính chất hóa lý của chitin và chitosan phụ thuộc rất nhiều vào loại nguyên liệu ban đầu và phương pháp sản xuất. Như vậy mối quan hệ giữa các điều kiện xử lý và đặc tính của các sản phẩm phải được kiểm soát liên tục để đạt được sản phẩm có chất lượng phù hợp và đồng nhất.

Việc tách chitin từ vỏ, xương các loại giáp xác gồm ba bước cơ bản:
- Tách protein – khử protein hóa,
- Tách các muối calcium carbonate và phosphat calcium – khử khoáng,
- Loại bỏ các sắc tố - khử màu.

Hai bước đầu có thể hoán đổi cho nhau, nghĩa là khử khoáng rồi mới khử protein. Tuy nhiên, nếu muốn tận thu nguồn protein thì phải tách chiết protein trước khi khử khoáng để thu được sản lượng protein có chất lượng. Các bước tách chiết chitin và sản xuất chitosan từ vỏ tôm, cua được trình bày trên hình 1.2.



Hình 1.2. Quy trình tách chiết chitin và sản xuất chitosan

Việc sản xuất chitin và chitosan đã được nghiên cứu rộng rãi và đa dạng. Nhiều quy trình sản xuất chitin, chitosan khác nhau đã được áp dụng nhằm đạt được độ tinh khiết mong muốn cũng như thỏa mãn những yêu cầu khác nhau cho các ứng dụng trong nông nghiệp, công nghiệp, y sinh, dược phẩm, mỹ phẩm và một vài ngành khác. Tuy nhiên, chúng đều được tuân theo quy trình tách chiết chung, song công việc này vẫn cần được cải tiến để có

được sản phẩm đạt chất lượng và làm thuận tiện hơn trong quá trình thu hồi protein từ các nguồn phế thải vỏ giáp xác khác nhau, cũng như hạn chế quá trình phân hủy chuỗi polyme.

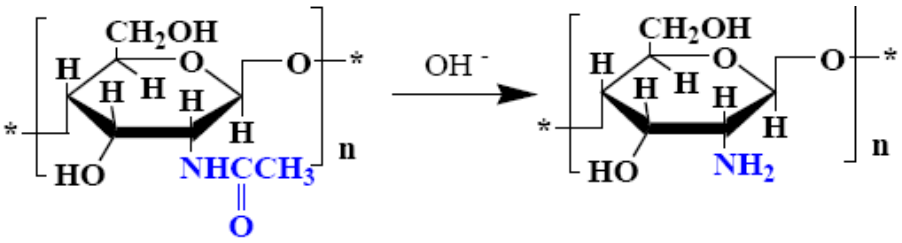
Vỏ các loài giáp xác như tôm, cua, tôm hùm rất giàu chitin và là nguồn nguyên liệu đủ lớn để cung cấp cho ngành công nghiệp sản xuất chitin và chitosan thương mại. Vỏ giáp xác thường chứa 30-40% protein, 30-50% khoáng calcium carbonate và 10-20% chitin. Tùy thuộc vào giống, điều kiện dinh dưỡng, mùa vụ đánh bắt mà thành phần chitin trong vỏ các loài giáp xác thay đổi từ 13- 42%. Ngoài ra, trong hệ sợi của một số vi nấm như *Allomyces, Asperillus, Penicillium, Mucor, Rhiropus, Phytomyces*… cũng tìm thấy chitin và chitosan. Mặc dù hiện nay thì nguồn này chưa được khai thác, nhưng trong tương lai chắc chắn nó sẽ rất có lợi vì các loài nấm này phát triển rất nhanh, phù hợp với sản xuất công nghiệp, và ngoài chitosan ra trong tế bào của chúng còn chứa các enzyme, khoáng chất, chất kháng sinh, hormone khác.

Chitosan thường được điều chế bằng việc deacetyl hóa chitin sử dụng kiềm 40-50% ở nhiệt độ 100-120^{0}C trong một vài giờ [96] như miêu tả trong hình 1.2 .

Chitosan thu được có thể có độ deacetyl hóa (DD) đến 95%. Với việc deacetyl hóa hoàn toàn nếu cần thiết, có thể xử lý kiềm lặp lại nhưng hiếm khi điều này đạt được. Độ tan trong dung dịch axit loãng của chitosan đạt được tại mức độ deacetyl hóa 60% [40, 96].



Hình 1.3. Sản xuất chitin, chitosan từ vỏ tôm, cua



Hình 1.4: Quá trình deacetyl hoá chitin để tạo thành chitosan (nguồn:[115])

1.1.3 Tính chất của chitosan

Hầu hết các polysaccharide tự nhiên như xenlulo, dextran, pectin, axit alginic, agar... trung tính hoặc có tính axit yếu trong khi đó chitin và chitosan có tínhbazơ mạnh. Các tính chất đặc trưng của chitosan bao gồm việc tạo thành muối polyoxy, khả năng tạo màng, tạo phức với ion kim loại và tính chất quang học.

Giống như xenlulo, chitin có bản chất như một polysaccharide nhưng chitin có khác về tính chất. Chitin không tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ, chitin có khả năng kỵ nước cao. Chitin tan trong hexafluorro acetone, hexafluoro isopropanol, chloroalcohol cùng với dung dịch dimethylacetamide và các axit khoáng chứa 5% lithium chloride. Chitosan là sản phẩm deacetyl hóa của chitin, nhưng chitosan tan trong môi trường axit loãng như: axit formic, axit axetic... Khi chitin được hủy phân trong môi trường axit đặc ở điều kiện khắc nghiệt sẽ tạo ra D-glucosamine có độ tinh khiết cao.

Hàm lượng Nitơ trong chitin có thể thay đổi từ 5 đến 8% tùy vào mức độ deacetyl hoá, vì Nitơ có trong chitosan thường ở dạng nhóm amin bậc nhất. Cho nên, chitosan thường tham gia các phản ứng tiêu biểu của các amin như N-acetyl hóa, là phản ứng quan trọng nhất [76, 96].

1.1.3.1 Độ hòa tan của chitosan

Với các nhóm chức hydroxyl và amin, chitosan hoạt động như một bazơ, do vậy, tác dụng với axit tạo thành muối và tạo ra chất điện ly có hòa độ tan phụ thuộc vào bản chất anion tham gia phản ứng.

Muối chitosan có độ tan hạn chế trong nước tùy theo các yếu tố khác như khối lượng phân tử và độ N-acetyl hóa của chitosan, tổng lượng axit có mặt và nhiệt độ.

Độ tan của chitosan là một tính chất quan trọng vì nó có ảnh hưởng đến các ứng dụng của chitosan. Chitin và chitosan đều không tan trong nước trung tính [96]. Chitin không tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ trong khi đó chitosan tan trong một số axit hữu cơ loãng như axit acetic, axit formic và axit lactic khi proton hóa các nhóm amin tự do ở pH dưới 6.5 [76, 104]. Bản chất mang điện dương là cơ sở của một số ứng dụng của chitosan. Axit acetic và formic được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu và ứng dụng chitosan. Một số axit hữu cơ có thể hòa tan chitosan được thể hiện trong bảng 1.1. Mặt khác chitosan không tan trong axit khoáng như H_2SO_4.

Như vậy, các ứng dụng của chitin và chitosan hạn chế do độ hòa tan kém trong nước và dung môi hữu cơ. Để cải thiện khả năng hòa tan và tính chất hóa lý và sinh học, một số thay đổi hóa học của chitosan đã được báo cáo bởi Kumar và các cộng sự [104].

Thông thường, độ tan của chitin và chitosan giảm khi tăng khối lượng phân tử. Oligomer của chitin và chitosan với độ polyme hóa nhỏ hơn 8 tan trong nước tại pH bất kỳ [92].

Bảng 1.1: Độ tan của chitosan trong axit hữu cơ (nguồn:[37])

Nồng độ chitosan sử dụng					
Axit	1%	5%	10%	50%	>50%
Acetic	+	+	+		
Adipic	+				
Citric	-	+	+		
Formic	+	+	+	+	+
Lactic	+	+	+		
Malic	+	+	+		
Malonic	+	+	+		
Oxalic	+		+		
Propionic	+	+	+	+	
Succinic	+	+	+		
Tartaric	-		+		

(+ tan; - không tan)

Độ tan trong nước rất quan trọng trong các ứng dụng của chitosan. Vì vậy, nhiều nhà nghiên cứu đã tập trung vào việc điều chế ra dẫn xuất chitosan hòa tan trong nước trên một phạm vi pH rộng. Các dẫn xuất chitosan hòa tan trong nước với đặc tính kháng khuẩn đã được công bố trong nhiều nghiên cứu gần đây [97].

1.1.3.2 Đặc tính của chitosan

Chitosan có hai thông số cấu trúc quan trọng: mức độ deacetyl hóa (DD) và khối lượng phân tử (MW). Khả năng hoạt động lý học và hóa học của chúng được xác định bằng ảnh hưởng của hai thông số này đến một số tính chất của chitossan như: độ tan, độ ion hóa, khả năng cơ học của màng chitosan… Trong dung dịch axit, nhóm NH_2 trong chitosan chuyển thành nhóm amin bậc bốn và làm cho chitosan có khả năng ngăn chặn sự phát triển của nhiều vi khuẩn, bao gồm gram âm và gram dương [40].

a. Mức độ deaxetyl hoá

Do chỉ một phần các nhóm axetyl được thay thế bởi các nhóm amin, nên tỷ lệ của 2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose với 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose được gọi là mức độdeaxetyl hoá. Đặc tính này ảnh hưởng lớn đến độ tan của chitosan. Chitin không tan trong axit axetic loãng nhưng khi bị deacetyl hóa đến (khoảng 60%) thì nó tan được trong axit và trở thành chitosan [20, 40, 69, 76].

Mức độ deaxetyl hoá (DD) của chitosan thường được xác định theo một số một số các phương pháp sau: quang phổ FTIR, quang phổ UV, quang phổ ^{1}H-NMR, quang phổ ^{13}C trạng thái rắn (solid) NMR, sắc ký thẩm thấu gel, các phương pháp chuẩn độ, độ hấp thụ thuốc nhuộm bão hòa, phân tích thành phần và phương pháp nhiệt độ.

b. Khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử của cả chitosan đều phụ thuộc vào nguồn gốc và các thông số của quá trình deacetyl hóa như: nhiệt độ, thời gian và nồng độ NaOH. Chitosan có thể thu được từ quá trình deacetyl hóa chitin phần lớn có khối lượng phân tử nằm trong khoảng 200-500kDa, thậm chí có thể có khối lượng phân tử lớn tới 1000kDa. Sau đó, để thuận lợi trong quá trình sử dụng, nó cần được làm giảm khối lượng phân tử bằng các phương pháp hóa học xuống tới khối lượng phân tử thấp hơn [40, 55, 69, 76].

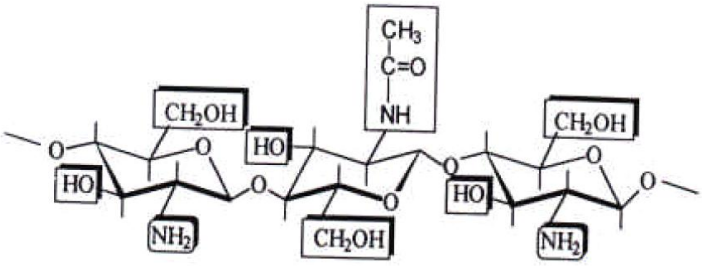
Như các loại polyme hữu cơ khác, khối lượng phân tử của chitosan có được thể xác định theo các phương pháp sau: sắc ký thẩm thấu [23, 55], tán xạ ánh sáng [20, 87] và đo độ nhớt [23, 55].

1.1.3.3 Tính chất dung dịch của chitosan

Các nhóm amin của chitosan được proton hóa trong dung dịch axit, trong môi trường này chitosan có các tính chất giống như các chất đa điện ly. Khi có mặt chất điện ly, nếu tăng nồng độ chitosan thì độ nhớt của dung dịch sẽ tăng. Hoặc giữ nguyên nồng độ chitosan, nhưng tăng nồng độ axit axetic thì độ nhớt của dung dịch cũng bị giảm [96].

1.1.3.4 Biến đổi hóa học của chitosan

Trên mỗi gốc D-glucopyranose của chitosan có ba nhóm hoạt tính: Nhóm hydroxyl bậc nhất ở vị trí nguyên tử cacbon số 6 (C-6) và một nhóm hydroxyl bậc hai ở vị trí nguyên tử cacbon số 3 (C-3) và một nhóm amin ở vị trí nguyên tử cacbon số 2 (C-2) trên mỗi một đơn vị deacetyl hóa được thể hiện trong hình 1.5.



Hình 1.5: Những vị trí các nhóm hoạt tínhcủa chitin và chitosan (nguồn:[96])

Các nhóm hoạt tính này dễ bị biến đổi hóa học, khi đó một số tính chất cơ, lý, hóa của chitosan có thể bị thay đổi theo. Với nhóm hydroxyl có thể tạo nên phản ứng ete hóa và este hóa, có thể xảy ra phản ứng thế O- chọn lọc nếu nhóm amin được bảo vệ trong quá trình phản ứng. Với sự có mặt của nhóm amin cho phép xảy ra phản ứng thế N chọn lọc như phản ứngN-alkyl hóa và N-acyl hóa. Như vậy nhờ các phản ứng trên chitosan có thể được biến đổi hoặc bằng cách tạo liên kết ngang hoặc bằng cách cấy ghép polyme [96].

1.1.4 Tác dụng diệt khuẩn của chitosan

1.1.4.1 Cơ chế

Cơ chế cho rằng: Gốc mang điện dương của chitosan tương tác với các gốc mang điện âm tại bề mặt tế bào của nhiều loại nấm và vi khuẩn, làm biến đổi bề mặt tế bào và khả năng thấm qua thành tế bào [54, 77, 94]. Việc này dẫn tới sự dò rỉ của các chất thành phần tế bào, như các chất điện ly, vật liệu hấp thụ tia tử ngoại, protein, axit amin, gluco và lactate khử hydro. Do đó, chitoasan chặn các hệ vi sinh vật thông thường và giết chết các tế bào này. Cơ chế này được chấp nhận nhiều nhất.

Một cơ chế khác cho rằng chitosan mang điện dương liên kết với DNA tế bào của nấm và vi khuẩn, sau đó chặn quá trình tổng hợp DNA và tổng hợp protein [60, 108]. Theo cơ chế này, chitosan phải được thủy phân giảm khối lượng phân tử xuống thấp hơn (<5kDa) [28] để ngấm vào tế bào vi sinh vật. Tuy nhiên, cơ chế này vẫn gây tranh cãi.

1.1.4.2 Các yếu tố ảnh hưởng tới tính kháng khuẩn

Đặc tính kháng khuẩn của chitosan bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như: khối lượng phân tử, DD, nồng độ sử dụng, giá trị pH của dung dịch, nhiệt độ sử dụng [76]. Cần biết được ảnh hưởng của các yếu tố này để sử dụng chitosan như chất diệt khuẩn đạt hiệu quả. Một số yếu tố chính ảnh hưởng đến khả năng kháng khuẩn của chitosan cụ thể như sau:

a) Ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến khả năng kháng khuẩn

Y.Shin, D.I. Yoo, J. Jang [113, 120] cho rằng khối lượng phân tử ảnh hưởng tới khả năng kháng khuẩn của chitosan, chitosan với khối lượng phân tử cao đã có khả năng kháng khuẩn tốt hơn chitosan có khối lượng phân tử thấp.

Khả năng diệt khuẩn của chitosan với từng loại vi sinh vật là khác nhau. Mối quan hệ giữa MW của chitosan và khả năng diệt khuẩn bị ảnh hưởng bởi vi sinh vật nghiên cứu.

Đã có báo cáo cho rằng khối lượng phân tử tối ưu của chitosan cho khả năng kháng khuẩn là 1,5 kDa (Jeon & Kim, 2000). Trái ngược với báo cáo này, Ueno, Yamaguchi, Sakairi, Nishi, và Tokura (1997) báo cáo rằng chitosan với khối lượng phân tử thấp hơn 2,2 kDa có ít ảnh hưởng tới sự phát triển của vi khuẩn. Các báo cáo khác cho rằng khối lượng phân tử thấp của chitosan giữa 5 và 10 kDa có khả năng kháng khuẩn và kháng nấm mạnh [57].

Simona Strnad và các cộng sự [99] đã sử dụng hai loại chitosan có khối lượng phân tử là 150kDa và 400kDa để xử lý kháng khuẩn cho vải bông. Kết quả cho thấy rằng khi xử lý vải bông bằng chitosan có khối lượng phân tử thấp thì vải có khả năng hút ẩm cao hơn khi xử lý vải bông bằng chitosan có khối lượng phân tử cao.

Các nghiên cứu trên cho thấy rất khó có thể tìm được sự ảnh hưởng rõ ràng giữa khối lượng phân tử của chitosan và khả năng kháng khuẩn của chúng. Sự mẫu thuẫn giữa kết quả của các nghiên cứu trên có thể còn do yếu tố DD và mức độ phân bố khối lượng phân tử của chitosan. Như vậy để xem xét ảnh hưởng của MW tới khả năng kháng khuẩn của chitosan cần có các mẫu chitosan có MW khác nhau nhưng DD giống nhau và cùng mức độ phân bố khối lượng phân tử. Điều này rất khó đạt được vì chitosan là một polyme thiên nhiên. Mặc dù còn nhiều bất cập như đã trình bày ở trên, nhưng nhìn chung nhiều tài liệu liên quan đến chitosan cho rằng, khả năng kháng khuẩn tăng khi khối lượng phân tử của chitosan tăng, tuy nhiên, khi khối lượng phân tử cao hơn giới hạn nào đó khả năng kháng khuẩn của chúng có thể giảm.

b) Ảnh hưởng của mức độ deacetyl hóa (DD)

Zitao zhang và các cộng sự [120] cho rằng số nhóm của amin bậc 4 trong chitosan có DD cao sẽ lớn hơn số nhóm của amin bậc 4 của chitosan trong DD nhỏ, nhóm amin bậc 4 gặp sinh chất của vi khuẩn, kết quả khả năng kháng khuẩn tăng.

c) Ảnh hưởng của giá trị pH

Ảnh hưởng của pH tới khả năng kháng khuẩn của chitosan đã được nghiên cứu trong [68]. Nghiên cứu đã xem xét khả năng kháng khuẩn của chitosan có mức độ deacetyl hóa bằng 98% tại các giá trị pH khác nhau như: 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 và 9,0 với vi khuẩn *E.coli*. Kết quả cho thấy tại pH = 5.0 thì có hoạt tính kháng khuẩn tốt nhất, kể từ giá trị này, khả năng kháng khuẩn giảm khi tăng giá trị pH và tại giá trị pH=9,0 thì chitosan không có khả năng kháng khuẩn. Tuy nhiên, một số nghiên cứu khác lại công bố rằng ở vị trí pH=7,0 thì chitosan không có tính kháng khuẩn vì trong nước tại pH=7,0 thì nhóm amin có độ hòa tan kém [77, 108].

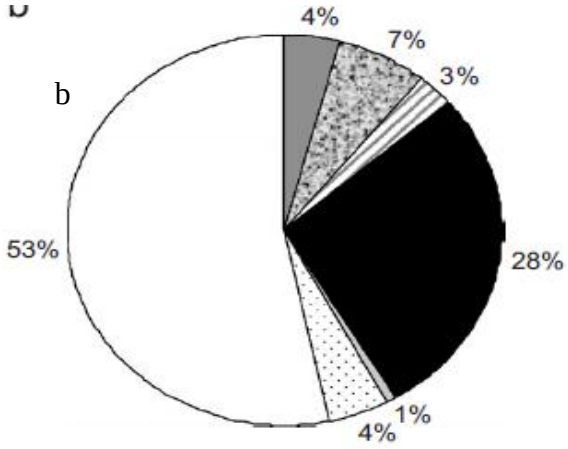
d) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tsai và Su [96] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ lên tính kháng khuẩn của chitosan với *E.coli*. Nhóm tác giả đã nghiên cứu cho tế bào phân tán lơ lửng trong dung dịch đệm phosphat (pH= 6.0) chứa 150 ppm chitosan được lưu giữ ở các nhiệt độ 4, 15, 25 và 27^{o}C trong các khoảng thời gian khác nhau và các tế bào còn lại được đếm. Kết quả cho thấy tính kháng khuẩn tỷ lệ thuận với nhiệt độ: Ở nhiệt độ 25^{o}C và 37^{o}C, vi khuẩn *E. coli* lần lượt bị tiêu diệt hoàn toàn trong 5h và 1h tiếp xúc. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp hơn (4^{o}C và 15^{o}C), số lượng khuẩn *E.coli* giảm trong 5h đầu và sau đó ổn định. Các nhà nghiên cứu kết luận rằng khả năng kháng khuẩn giảm do giảm tốc độ tương tác giữa chitosan và các tế bào tại nhiệt độ thấp hơn.

1.2 Ứng dụng của chitosan

1.2.1 Ứng dụng của chitosan trong các ngành

Hiện nay chitin và chitosan đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm, thể hiện trong nhiều nghiên cứu đã được công bố trên các bài báo và được báo cáo trong các hội thảo khoa học ở châu Âu, châu Á và châu Mỹ về chủ đề này được thể hiện trên hình 1.6.



- Làm đông máu 4%
- Chất làm kết tủa 7%
- Chấttạo liên kết 3%
- Sự hấp phụ 28%
- Keo tụ 1%
- Lọc 4%

Hình 1.6: Biểu đồ về một số dữ liệu tài liệu nghiên cứu khảo sát các ứng dụng trong nước thải của chitosan và chitin: (a) Các bài báo nghiên cứu được xuất bản từ năm 1998 đến năm 2005 (nghiên cứu không bao gồm bằng sáng chế) và (b) các lĩnh vực chính của chitosan và chitin trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm từ các giải pháp (nguồn:[49])

Chitosan và các dẫn xuất của chitin và chitosan được ứng dụng rất rộng rãi trong các lĩnh vực như: ngành dược, y học, công nghệ sinh học, hóa học, mỹ phẩm và vệ sinh, công nghệ thực phẩm, dệt may, nông nghiệp, bột giấy và công nghiệp sản xuất giấy và các lĩnh vực khác chẳng hạn như chế biến rượu vang, nha khoa và nhiếp ảnh… Tiềm năng sử dụng của chitosan trong công nghiệp được công nhận rộng rãi. Nó cũng được áp dụng rộng rãi trong lọc nước và xử lý nước thải như làm đông tụ, tác nhân tạo phức và liên kết. Các ứng dụng chính của chitin và chitosan được tóm tắt trong bảng 1.2.

Bảng 1.2: Các ứng dụng của chitin và chitosan (nguồn:[49])

Các lĩnh vực	**Ứng dụng**
Nông nghiệp	Bảo vệ thực vật Tăng năng suất cây trồng (làm giảm sự tăng trưởng của nấm). Hạt giống và phân bón phủ, xử lý đất.
Công nghệ Y học	Các hoạt động sinh học kháng nấm, kháng khuẩn, chống tác nhân ung thư) Tác dụng cầm máu, tăng khả năng đông máu. Đẩy mạnh sự phát triển mô, kích thích sự gia tăng tế bào, da nhân tạo. Băng gạc, chỉ khâu, kính áp tròng.
Công nghệ sinh học	Enzyme và tế bào cố định. Nguyên liệu kích thích các tế bào. Matrix đối với ái lực sắc ký hoặc màng tế bào.
Hóa chất ngành công nghiệp	Lọc nước (kim loại Chelation), công nghệ lọc nước (keo tụ, lọc, hấp phụ), xử lý bùn thải. Thẩm thấu ngược, phân tách gas. Chế tạo màng bao bì phân hủy sinh học. Chất xúc tác.
Mỹ phẩm và đồ vệ sinh	Keo xịt tóc, lotion, các loại kem cho cơ thể và tay, dầu gội đầu, chất dưỡng ẩm.
Công nghệ thực phẩm	Thực phẩm ăn kiêng và chất xơ dinh dưỡng, Bảo quản thực phẩm từ sự suy giảm vi khuẩn. Thu hồi các chất thải từ loại bỏ những ngành chế biến thức ăn. Làm sáng tỏ và sự hư hỏng của trái cây, nước trái cây và nước giải khát. Tác nhân nhũ hóa, ổn định màu sắc, chất phụ gia thức ăn gia súc.

Dược phẩm	Kiểm soát được hãng phân phối thuốc. Microcapsules (hình thành gel và viên nang polyme anion) Các sản phẩm về da (xử lý trị mụn)
Khác	Dệt may (đặc tính chống vi khuẩn). Bột giấy và giấy (có độ bền ướt). Chế biến rượu nho (lọc, khử axit) Nha khoa (cấy ghép nha khoa) Chụp ảnh (giấy)

1.2.1.1 Trong nông nghiệp và công nghiệp thực phẩm

Trong nông nghiệp và công nghiệp thực phẩm, người ta sử dụng chitosan để làm thuốc trừ nấm bệnh và để bảo quản các loại quả, hạt giống, chống lại sâu bệnh cho cây. Từ chitosan người ta cũng có thể sản xuất các chế phẩm kích thích sinh trưởng cho các loại cây trồng như lúa, cây công nghiệp, cây cảnh và các loại cây ăn quả... Một số ứng dụng chitosan trong lĩnh vực này như sau:

- Chất làm trong nước quả và bia.

- Thành phần thực phẩm chức năng.

- Thu hồi protein.

- Tách hỗn hợp rượu nước.

- Màng bọc và màng nhúng bảo quản [5, 17, 18, 102].

Ở Việt Nam, nghiên cứu ứng dụng chitosan cũng đã được xúc tiến trong những năm gần đây. Một số viện nghiên cứu chuyên ngành như Viện Hóa học các Hợp chất thiên nhiên, Viện Công nghiệp thực phẩm, Viện hóa học công nghiệp, Viện Công nghệ sau thu hoạch và các trường đại học đã thực hiện nhiều nghiên cứu liên quan đến việc sử dụng chitosan trong những ứng dụng khác nhau. Chitosan có thể được sử dụng làm màng bao gói bảo quản hoặc làm chất phụ gia để mang lại hoạt tính kháng vi sinh vật cho màng nhúng, màng bọc trong công nghệ bảo quản thực phẩm.

Trần Băng Diệp và các cộng sự [18] năm 2000 đã nghiên cứu ảnh hưởng của chitosan tới một số vi sinh vật gây thối quả trong bảo quản sau thu hoạch. Năm 2009 cũng tác giả này [17] đã nghiên cứu khâu mạch bức xạ các polysaccaride sử dụng để bảo quản gói rau quả chế biến sẵn.

1.2.1.2 Trong y học và mỹ phẩm

Đặc tính kháng khuẩn và khả năng lành vết thương của chitosan cùng với khả năng tạo màng tuyệt vời làm cho chitosan phù hợp để dùng làm kính áp tròng. Các ứng dụng chính của chitosan trong y học và mỹ phẩm có thể tóm tắt trong bảng 1.3.

Bảng 1.3: Các ứng dụng trong y học của chitosan (nguồn:[37])

Dạng vật lý	**Ứng dụng**
Dung dịch	Tác nhân tĩnh sinh vật Tác nhân cầm máu Mỹ phẩm
Gel	Phương tiện chuyên trở Diệt khuẩn
Bột	Găng tay bột phẫu thuật Cố định enzym

Tạo màng/màng	Màng thấm máu Kính áp tròng Băng gạc vết thương
Bọt biển	Cầm máu niêm mạc dạ dày Băng gạc vết thương
Xơ Khác	Nhuộm được Tác nhân chống viêm dạ dày Chất chống đông máu

Ở Việt Nam đã có PGS.TS Trần Đại lâm và các cộng sự đã và đang nghiên cứu sản xuất chitosan với kích thước nano làm chất dẫn thuốc ứng dụng trong dược phẩm [38].

- Tác nhân giảm béo và chống tăng cholesterol huyết..
- Chống đông máu [90].
- Tác nhân chống khối u.
- Điều trị vết thương và bỏng [90].
- Phòng bệnh ung thư.
- Tăng cường chức năng của gan.
- Phòng chữa bệnh tiểu đường.
- Hạ huyết áp.

Yu-Bey Wu và các cộng sự [117] đã nghiên cứu màng Polysaccharides-bazơ của hỗn hợp chitosan và xenlulo với tỷ lệ 3:1; 1:1; 1:3 đã được xử lý đặc biệt khi sử dụng axit Trifluoro axetic như là một dung môi. Nhóm tác giả cho biết rằng tính chất cơ lý và nhiệt cơ học của hỗn hợp chitosan/xenlulo có vẻ tốt hơn xenlulo. Nhóm tác giả còn cho rằng mối liên kết hydrogen giữa các phân tử của chitosan/xenlulo yếu đi. Sự bốc hơi nước của màng chitosan/xenlulo xảy ra thường xuyên cho thấy màng có thể sử dụng làm băng bó vết thương, ngăn ngừa vết thương mất nước quá mức. Màng hỗn hợp chitosan/xenlulo cho thấy rõ khả năng chống lại vi khuẩn E.coli và S.aureus. Kết quả chỉ ra rằng màng hỗn hợp chitosan/xenlulo có thể phù hợp sử dụng để băng bó vết thương với tính năng kháng khuẩn.

1.2.2 Ứng dụng của chitosan trong ngành dệt

Ngành công nghiệp dệt may vẫn đang tìm kiếm các quá trình xử lý thân thiện môi trường có thể thay thế cho các quá trình xử lý bằng hóa chất độc hại. Chitosan và dẫn xuất carboxymethyl chitosan đã được xem là ứng cử viên tuyệt vời như hóa chất dệt may thân thiện [63].

1.2.2.1 Ứng dụng của chitosan trong kéo sợi

Sợi chitosan cũng dễ dàng được kéo từ dung dịch chitosan song chi phí cao nên đã hạn chế ứng dụng của nó. Các nhà khoa học đã tìm kiếm sợi hỗn hợp của chitosan với các loại sợi đang có. Sợi chitosan acetyl hóa hay các sợi chitin tái sinh có tính bền nhiệt tốt và cường lực khô cũng như cường lực ẩm được cải thiện. Sợi chitosan sau khi biến đổi hóa học, tính chất cơ lý được cải thiện nhưng vẫn giữ được khả năng phân hủy và tương hợp sinh học.

Ảnh hưởng của chitosan đến hình thái và cấu tạo của vải nano kéo sợi từ fibroin tơ tằm đã được nghiên cứu bởi Won Ho Park và các cộng sự [105], kéo sợi điện tử của hỗn hợp fibroin tơ tằm (SF)/chitosan (CTS) với tỷ lệ thành phần khác nhau đã được thực hiện với axit formic như là một dung môi. Hỗn hợp SF/CTS bao gồm 30% lượng CTS có thể là xơ ngắn kết hợp vào cấu trúc của xơ filament, mặc dù CTS nguyên chất đã không thể kéo sợi xơ ngắn thành cấu trúc của xơ sợi. Hỗn hợp SF/CTS kéo sợi dệt vải nano có đường kính nhỏ và hẹp

hơn đường kính của các sợi nano SF tinh khiết, và đường kính giảm dần từ 450 xuống 130nm với việc bổ sung của CTS trong hỗn hợp. Sợi nano SF có chứa hạt CTS đã được sản xuất với thành phần pha trộn chứa khoảng 40% chitosan.

Ching-Wen Lou và các cộng sự [35] đã nghiên cứu tạo màng xơ polyethylen-oxit/chitosan từ chitosan có khối lượng phân tử cao từ 300 - 500kDa và mức độ deacetyl hóa DD = 85% và oxit Polyetylen bằng phương pháp kéo sợi tĩnh điện. Nhóm nghiên cứu đã pha trộn hỗn hợp PEO/chitosan với các tỷ lệ khác nhau: 20:80, 60:40, 80:20,100:0 và 0:100 trong dung dịch 1% CH_3COOH. Kết quả cho thấy rằng khi pha trộn hỗn hợp PEO/chitosan với tỷ lệ 60:40 thì đường kính của sợi giảm từ 200nm xuống còn 30nm, hình thái học của màng là tối ưu, vì vậy, chúng có thể được ứng dụng làm băng bó vết thương hoặc những bộ phận để bó bột.

1.2.2.2 Ứng dụng của chitosan trong xử lý trước

Đặc tính đa chức năng của vải bông đã được xử lý trước với chitosan và dẫn xuất của carboxymethyl chitosan tan trong nước được nghiên cứu bởi Deepti Gupta và Adane Haile [41]. Kết quả cho thấy vải bông sau xử lý có khả năng nhuộm tốt hơn với thuốc nhuộm trực tiếp và thuốc nhuộm hoạt tính. Vải bông đã xử lý bằng chitosan có thể nhuộm màu nhạt, màu tươi sáng với thuốc nhuộm cation có độ bền giặt cao.

R.D.Mehta và cộng sự [85] đã báo cáo rằngvải bông được xử lý trước với chitosan cải thiện đáng kể khả năng nhuộm màu các nep**.**

1.2.2.3 Ứng dụng của chitosan trong nhuộm màu

Chitosan cũng được sử dụng trong quá trình nhuộm vật liệu dệt như chất trợ nhuộm. Đưa chitosan lên vật liệu dệt sẽ cho phép hấp thụ thuốc nhuộm dễ dàng hơn do quá trình hấp thụ của chitosan là quá trình tỏa nhiệt cho nên khi nhiệt độ tăng dẫn tới khả năng hấp thụ thuốc nhuộm cùng tăng. Trong môi trường pH thấp hơn thì chitosan có khả năng giải phóng amin và tích điện dương và có khả năng hấp thụ những thuốc nhuộm anion. Chitosan có cấu trúc đa phân tử nên nó có ái lực rất cao đối với rất nhiều loại thuốc nhuộm như: thuốc nhuộm phân tán, hoạt tính, trực tiếp, vat, axit, sulphua… Tốc độ khuếch tán của thuốc nhuộm trong chitosan tương tự với tốc độ khuếch tán của thuốc nhuộm trong xenlulo [49, 52].

Chitosan được ứng dụng để ngấm hút thuốc nhuộm từ dung dịch nhuộm bằng phương pháp ngấm ép sử dụng trong nghiên cứu của Gregorio Crini và các cộng sự [49]. Các tác giả đã làm nổi bật một vài mẫu đáng chú ý trong quá trình sử dụng chitosan và dẫn xuất của nó với chất liên kết ngang để di chuyển thuốc nhuộm từ dung dịch nhuộm. Nhóm tác giả đã tóm tắt một số thông tin gần đây thu được trong quá trình nghiên cứu bằng các cơ chế hấp phụ khác nhau. Họ cho thấy ảnh hưởng của các thông số như là đặc tính của chitosan, thay đổi phương pháp, bản chất hóa học của thuốc nhuộm và độ hòa tan, điều kiện sử dụng trong nghiên cứu đến khả năng ngấm sinh học và động học là điều kiện đang được xem xét và tranh luận.

R.D. Mehta và cộng sự [85] đã nghiên cứu xử lý chitosancho vải bông làm từ bông chưa chín có nhiều nep. Sau đó vải được nhuộm với thuốc nhuộm hoạt tính bằng phương pháp ngấm ép cuộn ủ hoặc phương pháp tận trích, với nồng độ thuốc nhuộm 0,1-0,2% thuốc nhuộm. Kết quả cho thấy các hạt nep trên vải được bao phủ gần như hoàn toàn.

Đặc tính đa chức năng của vải bông đã được xử lý với chitosan và dẫn xuất của carboxymethyl chitosan tan trong nước được nghiên cứu bởi Deepti Gupta và Adane Haile [41]. Kết quả cho thấy vải bông sau xử lý có khả năng nhuộm tốt hơn với thuốc nhuộm trực tiếp và thuốc nhuộm hoạt tính. Vải bông đã xử lý bằng chitosan có thể nhuộm màu nhạt, màu tươi sáng với thuốc nhuộm cation có độ bền giặt cao. Mẫu vải được xử lý cho thấy hoạt tính

kháng khuẩn tốt chống lại Escherichia coli và Staphylococcus aureus ở nồng độ 0,1% cũng như cải thiện sự phục hồi nếp nhăn. Hiệu quả cho thấy có độ bền đối với 05 chu kỳ giặt.

Dan Xu và các cộng sự [39] sử dụng Hydrogel chitosan để làm thay đổi sự di chuyển của thuốc nhuộm Axit trong môi trường pH cao. Kết quả cho thấy rằng sự có mặt của chitosan đã làm cải thiện đáng kể hiệu suất ngấm hút thuốc nhuộm đối với cả 2 trường hợp Thuốc nhuộm axit orang 7 và thuốc nhuộm axit red 18. Trong cùng điều kiện, hiệu suất đạt khoảng 7,4 và cao hơn 14,4 lần so với chitosan tự nhiên, tương ứng.

Lidija Fras-Zemljic và các cộng sự [62] đã đề cập tới chất lượng và nhận biết chất lượng của chitosan trên nền vải visco có nhóm hoạt động bề mặt như là sự thay đổi bằng 2 fenola hóa học giống nhau. Nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp đo phổ sử dụng thuốc nhuộm C.I Axit Orange 7 để xác định nhóm amin. Sau cùng, vải được đánh giá tính chất chống oxihóa và chống vi khuẩn.

1.2.2.4 Ứng dụng của chitosan trong lĩnh vực xử lý nước thải nhuộm

Trong nước thải nhuộm của ngành dệt thường còn chứa nhiều thuốc nhuộm, có tính kiềm và có nhiều chất rắn lơ lửng và có giá trị BOD cao [36, 80]. Hiện nay công nghệ xử lý nước thải nhuộm thường dùng phương pháp bùn hoạt hóa, lắng đọng.Phương pháp này có hiệu quả để làm giảm BOD và các chất rắn lơ lửng, tuy nhiên, chúng còn kém hiệu quả trong việc khử màu. Để loại bỏ lượng thuốc nhuộm còn lại trong nước thải, là một trong những vấn đề quan trọng để giảm ô nhiễm nước thải công nghiệp nhằm bảo vệ môi trường. Người ta sử dụng các hệ tương hợp sinh học gồm các phức hệ nấm, vi khuẩn và chitosan để xử lý nước thải nhuộm. [36]. Chitosan có thể liên kết với các thuốc nhuộm anion vì đặc tính cation mạnh của nó tại pH thấp [100]. Nhóm tác giả [58] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm và tỷ lệ chitin, chitosan có trong dung dịch thuốc nhuộm. Các tác giả cho rằng khả năng liên kết thuốc nhuộm và hấp thụ nước của chitin và chitosan phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch. Kết quả còn cho thấy nồng độ thuốc nhuộm liên quan chặt chẽ với khả năng liên kết thuốc nhuộm của chitin và chitosan.

Warayuth Sajomsang [104] cho biết rằng chitosan là một polysaccharide tự nhiên với tính chất không độc hại, phân huỷ sinh học và tương hợp sinh học. Vì thế, nó đã thu hút được nhiều sự quan tâm và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, ứng dụng của nó chỉ thể hiện trong môi trường có tính axít bởi vì độ hòa tan của nó kém trong môi trường trung tính và bazơ. Để tăng khả năng hòa tan, tính chất hóa lý, sinh học và ứng dụng, sự thay đổi hóa học của chitosan đã được nghiên cứu. Tác giả đã sử dụng bazơ bậc 4 là phương pháp phổ biến để làm thay đổi chitosan thành một dẫn xuất chitosan tan trong nước với một khoảng pH rộng bao gồm cả môi trường bazơ và trung tính.

Xử lý nước thải có chứa thuốc nhuộm thải ra từ dệt may, da, ngành công nghiệp cao su, giấy là các vấn đề đặt ra nghiêm trọng cho môi trường. Sự có mặt của một số lượng thuốc nhuộm trong nước là rất cao có thể nhìn thấy và có thể gây ra thiệt hại cho hệ sinh vật thuỷ sản hoặc con người gây đột biến và gây ung thư. Có rất nhiều các phương pháp đã được tiếp cận để nghiên cứu loại bỏ phẩm màu từ nước thải, trong đó bao gồm vật lý, hóa học và sinh học. Trong số những kỹ thuật này, hấp phụ là một trong những phương pháp đạt hiệu quả về chất lượng cao nhất, số lượng dư, dễ dàng hoạt động và có khả năng tái sử dụng tốt. Sự phản ứng hóa học của nhóm Hydroxyl và amin của chitosan làm cho nó như là một chất đa chức năng hấp phụ thuốc nhuộm axit, hoạt tính và trực tiếp. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của chitosan đối với thuốc nhuộm là phụ thuộc lớn vào pH. Trong điều kiện có tính axit, nhóm amin của chitosan có thể có thêm proton vào để hấp thụ thuốc nhuộm. Tác giả đã chỉ ra rằng công nghệ này đã tiếp tục khám phá cơ chế cơ bản của chitosan và khả năng tái sử dụng của nó.

- Nhận xét:

Qua các nghiên cứu về ứng dụng của chitosan cho thấy:

- Chitosan có một số đặc tính đặc biệt như khả năng phân huỷ sinh học, không độc hại, đặc tính cation và đặc biệt là khả năng kháng khuẩn. Do mạch phân tử của chitosan có các nhóm mang điện dương, chitosan có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm và có tác dụng như là một tác nhân mang điện dương cho vật liệu dệt.
- Chitosan đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong lĩnh vực y tế, mỹ phẩm, bảo quản thực phẩm… nhưng chitosan được ứng dụng mạnh nhất trong lĩnh vực kháng khuẩn. Các nghiên cứu ứng dụng chitosan trong dệt may bao gồm một dãy rộng các lĩnh vực: kéo sợi chitosan, ứng dụng chitosan trong xử lý trước, trong nhuộm, trong hoàn tất vật liệu dệt cũng như trong lĩnh vực xử lý nước thải nhuộm, nhưng phổ biến nhất là để tạo chức năng kháng khuẩn cho vật liệu dệt.

1.2.2.5 Ứng dụng của chitosan trong hoàn tất và hoàn tất kháng khuẩn cho vật liệu dệt

Ứng dụng lớn nhất của chitosan trong ngành dệt là sử dụng chitosan như là một chất kháng khuẩn cho vật liệu dệt [84, 115] là ứng dụng lớn nhất của chitosan trong lĩnh vực dệt. Tuy nhiên, nó còn được coi là chất hoàn tất đa chức năng góp phần cải thiện một số tính chất chức năng khác của vật liệu dệt [76].

Có rất nhiều nghiên cứu đã sử dụng chitosan để hoàn tất kháng khuẩn cho vải [12, 57, 59, 61, 62, 65, 74, 91, 99, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 120]. Nghiên cứu trước đây cho rằng vải sau xử lý bằng chitosan có ảnh hưởng trên một loạt vi sinh vật nhưng kết quả hoàn tất kháng khuẩn không bền. Để cải thiện độ bền, người ta dùng chitosan kết hợp với các chất tạo kết ngang như axit Citric (CA) [12, 74, 111, 112, 114], axit 1,2,3,4-butanetetracarboxylic (BTCA) [57, 75] và Arcofix NEC [57], hay glutaric dialdehyde để xử lý vải bông [120]. Những hóa chất này, một số được sử dụng trong hoàn tất chống nhàu vải bông và một số tạo liên kết ngang với chitosan và vải bông qua nhóm cacboxyl hay hydroxyl.

Các tác giả [99] đã sử dụng chitosan hai loại chitosan có khối lượng phân tử khác nhau là 150kDa và 400kDa với cùng một nồng độ sử dụng là 1,0% (o.w.f) trong dung dịch chứa 1,0% CH_3COOH để làm tăng khả năng ngấm hút cho vải bông bằng phương pháp ngấm ép - sấy (ở nhiệt độ 100^oC và trong 5 phút) - gia nhiệt (ở nhiệt độ 160^oC và trong 2 phút). *Kết quả cho thấy khi xử lý vải bông bằng chitosan có khối lượng phân tử thấp thì vải có khả năng hút ẩm cao hơn khi xử lý vải bông bằng chitosan có khối lượng phân tử cao.*

S. Wazed Ali và các cộng sự [91] đã tập trung nghiên cứu sự tổng hợp hóa học của nano chittosan (CSN) bằng cách làm đông nano chitosan với Natri-tripolyphosphate và sau đó cho chúng tác dụng với ion bạc để sản xuất chitosan ghép hạt nano bạc (Ag- CSN).Bạc ghép trên CSN tổng hợp cho thấycó tác dụng kháng khuẩn chống lại các vi khuẩnS. aureus. Việc phát minh của Ag+Ag-CSN hoàn tất vải polyeste được chứng minh bằng cách thử nghiệm cho thấy một khu vực rõ rệt đã chịu sự ức chế. Mục đích nghiên cứu của nhóm tác giả là để làm tăng đặc tính kháng khuẩn của chitosan ở dạng nano và do đó nó đã cải thiện được hiệu quả kháng khuẩn khi ứng dụng trên vải polyeste. Kích thước trung bình của CSN và Ag-CSN là 115nm và 165nm, tương ứng. Cấu trúc của CSN và Ag-CSN đã được nghiên cứu bằng sự phân tích XRD, FTIR, DSC, TGA và TEM. Kết quả chỉ ra rằng hiệu quả ức chế tối đa của cả hai CSN và Ag-CSN chống lại vi khuẩn Staphylococcus aureus gấp 50 và 500 lần, tương ứng, so với số lượng lớn chitosan. Độ nặng của bạc được tổng hợp hóa học CSN thể hiện hiệu quả chống lại hoạt động của vi khuẩn S.aureus. Nhóm tác giả đã sử dụng chitosan với khối lượng phân tử là 440kDa, DD = 82% và được kiểm tra tính kháng khuẩn bằng các tiêu chuẩn: AATCC- 100; AATCC- 147.

Bên cạnh cải thiện khả năng nhuộm, khả năng thấm hút, khả năng kháng khuẩn... chitosan còn được sử dụng hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông để giảm độ nhăn, độ ráp bề mặt và độ cứng nhằm tạo điều kiện dễ dàng chăm sóc được đề xuất bởi A. Hebeish và các cộng sự [22]. Đặc tính kháng khuẩn và dễ chăm sóc cho vải bông đã được sử dụng bao gồm axit butanetetracarboxylic (BTCA) và chitosan có khối lượng phân tử khác nhau. Sau đó được chuẩn bị bởi chitosanolysis sử dụng enzym. Nghiên cứu đã sử dụng BTCA làm chất liên kết ngang giữa chitosan với vải bông. Vải được hoàn tất theo phương pháp ngấm ép - sấy khô – gia nhiệt. Nhóm tác giả đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoàn tất như: nồng độ sử dụng của BTCA và chitosan cũng như thời gian, nhiệt độ xử lý. Độ cứng và độ ráp bề mặt của vải có ảnh hưởng lớn đến tính tiện nghi của chúng. Những loại vải này có khả năng kháng khuẩn chống lại vi khuẩn gram dương và vi khuẩn gram âm, nấm men. Đặc tính dễ chăm sóc và khả năng kháng khuẩn của vải vẫn đạt hiệu quả sau 15 lần giặt.

Yu Dan và các cộng sự [116] đã báo cáo cơ chế và động lực học của các phản ứng liên kết giữa chitosan và kim loại chì Pb trên vải PET. Nhóm tác giả sử dụng 12g chitosan cho vào 1lít CH_3COOH 1% chứa 10ml methanol. Chitosan được đưa lên vải theo phương pháp ngấm ép 2 lần với lực ép 3kg/cm^2 (96,6%)- sấy (90^{o}C x 5')- xử lý nhiệt (145^{o}C x 30'). Sau đó vải được ngâm vào dung dịch ion chì với nồng độ khác nhau trong 20 phút tại nhiệt độ phòng, sau đó vải được giặt sạch. Kết quả cho rằng từng lớp Pb- chitosan có thể ăn sâu vào làm lắng đọng trên vải PET khi quan sát bằng máy hiển vi điện tử quét. *Tuy nhiên, công trình nghiên cứu này không khả thi vì chì sẽ bám trên vải gây ảnh hưởng đến tính sinh thái vải.*

M. Gouda, S.M.A.S. Keshk [65] đã báo cáo sự đánh giá đặc tính đa chức năng của vải bông phủ màng chitosan/kim loại. Tác giả sử dụng chitosan với khối lượng phân tử cao và mức độ deacetyl hóa là 85%, vải bông được phủ dung dịch gồm 4% chitosan trong 2% CH_3COOH cùng với các oxit kim loại với các tỷ lệ khác nhau, tiếp đó vải được sấy ở 70^{o}C trong 10 phút - gia nhiệt 170^{o}C trong 5 phút. Sau đó, vải mẫu được giặt với nước kiềm tại 90^{o}C trong 30 phút. Cấu trúc của vải bông và hình thái của nó đã được nghiên cứu bởi cả hai phương pháp nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét (EDX-SEM), tương ứng. Tính kháng khuẩn chống lại vi khuẩn gram âm và gram dương được kiểm tra bằng phương pháp AATCC 100- 1999. Chu trình giặt theo phương pháp AATCC 124. Kết quả cho biết rằng độ bền kháng khuẩn với vi khuẩn gram âm đạt sau 20 lần giặt và với vi khuẩn gram dương đạt sau 30 lần giặt. Từ SEM-EDX, sự thấm hút bề mặt của màng chitosan-titan trên bông là lớn nhất, lượng Nitơ là 9,67%.

Moustafa M.G. Fouda và các cộng sự [75] đã sử dụng chitosan với khối lượng phân tử là 40kDa và DD là 85%. Vải được xử lý trước với dung dịch BTCA trong 5 phút, sấy tại nhiệt độ 80^{o}C trong 5 phút. Sau đó, mẫu vải được ngấm ép dung dịch gồm có 1% polyvinylamine và 1% chitosan (mức ép 100%) - sấy khô tại 80^{o}C trong 3 phút - gia nhiệt tại 150^{o}C trong 8 phút. Khả năng kháng khuẩn được đánh giá chống lại vi khuẩn Escerichia coli (E.coli) DSMZ498. Số lượng vi khuẩn E.coli giảm 98%. Vải sau xử lý được làm vải nền để sản xuất băng bó sử dụng điều trị vết thương, vết loét cũng như loét tiểu đường, hay một số loại vết bỏng.

Y. H. Lu và các cộng sự [112] đã biến tính tơ Bombyx mori Silk (B.mori) với Nano-$Ti0_2$ và chitosan, với hai chất liên kết ngang gồm axit citric (CA) và maleic anhydride (MA). Nhóm tác giả đã sử dụng các phương pháp phân tích: Kính hiển vi điện tử quét (SEM) để đo giá trị XRD và phổ FTIR. Kết quả cho thấy Nano- $Ti0_2$ và chitosan đã góp phần đáng kể nâng cao độ bền đứt, giãn đứt, modul ban đầu, kéo đứt và phục hồi đặc tính co giãn của sợi tơ B.mori. Đặc tính chống nếp nhăn của sợi tơ B.mori sau xử lý cũng được cải thiện rất nhiều.

Lidija Fras Zemljic và các cộng sự [61] cho rằng hấp phụ của chitosan trên xơ bông ở dạng cúi dẫn đến khả năng kháng khuẩn chủ yếu được tạo ra bởi số lượng của nhóm amin. Vì thế, việc phân tích hai thông số này vô cùng quan trọng. Nhóm tác giả đã sử dụng chitosan với MW = 150kDa, MW = 400kDa, cúi bông được xử lý trong dung dịch chitosan axit axetic 1,0% trong thời gian 10 phút. Chitosan được đưa lên xơ theo phương pháp ngấm ép với mức ép = 80%, sau đó sấy khô tại nhiệt độ 100^{o}C trong thời gian 5 phút. Họ đã thiết lập được ba kỹ thuật phân tích khác nhau để nhận ra nhóm amin trên vải bông được xử lý bằng chitosan. Ba kỹ thuật khác nhau đã được lựa chọn để nhận biết sự có mặt của nhóm amin trên xơ bông: 1. Số lượng các nhóm tích điện dương được xác định gián tiếp bằng phương pháp phổ quang trắc (spectro-photometric) sử dụng thuốc nhuộm axit Orange 7; 2. Phương pháp chuẩn độ Polyelectrolyte; 3. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Kết quả phối hợp các phương pháp này đã chỉ ra rằng: hàm lượng nhóm amin trên xơ bông xử lý với chitosan là 14mmol/kg, và kết quả nhận được của phương pháp XPS là phù hợp. Như vậy sử dụng phương pháp phổ quang và titration phối hợp với XPS là công cụ hữu hiệu để nhận biết nhóm amin có trong xơ bông biến tính và trên bề mặt của nó.*

Ching-Wen Lou và các cộng sự [34] đã tráng phủ chitosan cho vải không dệt hai lớp tencel/cotton để dùng làm băng bó vết thương. Vải không dệt Tencel/bông ngâm trong dung dịch 3% chitosan, tiếp theo vải được làm đông lạnh trong thời gian 3 giờ, sau đó, vải tiếp tục được ngâm vào dung dịch trong 24 giờ, cuối cùng, vải được giặt với nước nhiều lần. Kết quả cho thấy rằng vải không dệt được tráng phủ bằng màng chitosan, là một nguyên liệu tiềm năng để sử dụng băng bó vết thương.

Xianqiong Chen và các cộng sự [109] đã sử dụng chitosan với MW = 100kDa, DD = 74% (Sigma) để tổng hợp thành Carboxymethyl chitosan (CMCH). Nhóm tác giả đã sử dụng CMCH kết hợp với $Ti0_2$ để xử lý cho vải bông nhằm cải thiện đặc tính kháng khuẩn và ngăn ngừa tia UV. Chúng được đưa lên vải theo phương pháp ngấm ép (70%) - sấy khô (80^{o}C x 5') - xử lý nhiệt (120^{o}C x 3'). Sau đó vải được đánh giá kết quả bằng phương pháp SEM, phổ hồng ngoại FTIR, ASTM E 2149-01 và đánh giá khả năng kháng khuẩn với vi khuẩn gram dương S.aureus (AATCC 65388). Kết quả cho thấy sau khi lắc một thời gian là 2 giờ thì tỷ lệ vi khuẩn giảm bớt đối với vải bông được xử lý bằng CMCH là 87,63% và với vải bông được xử lý với TiO_2/CMCH là 93,16%. Nhóm tác giả cho rằng vải nanocomposites có thể an toàn cho việc ứng dụng vật liệu này tiếp xúc trực tiếp với cơ thể con người.

Yong-Sik Chung và các cộng sự [114] đã nghiên cứu xử lý kháng khuẩn và kháng nhàu cho vải bông bằng cách sử dụng chitosan có MW = 2,7kDa với độ tinh khiết cao và có mức độ deacetyl hóa cao (DD ~ 90%), với chất liên kết ngang là axit Citric (CA), ngoài ra, trong dung dịch có 0,1% (o.w.b) chất xúc tác bề mặt không ion và natri hypophotsphit tỉ lệ với CA theo mol là 1:1. Chitosan và các hóa chất được đưa lên vải bằng phương pháp ngấm ép (với mức ép 80 ± 5%) – sấy (ở nhiệt độ là 100^{o}C trong thời gian 5 phút) - gia nhiệt (ở nhiệt độ thay đổi trong thời gian 2 phút). Nghiên cứu thay đổi nồng độ chitosan sử dụng (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 và 1 % (o.w.f)), nồng độ CA (0, 3, 5, 7, 10 % (o.w.b)) và nhiệt độ gia nhiệt (150, 160, 170, 180, 190^{o}C). Nghiên cứu xem xét ảnh hưởng của các thông số trên tới khả năng kháng khuẩn, kháng nhầu, độ bền và độ vàng của vải. Kết quả cho thấy rằng nhiệt độ gia nhiệt tối ưu là 180^{o}C, nồng độ CA sử dụng tối ưu là 10 % (o.w.b) và nồng độ chitosan sử dụng tốt nhất là 0,8%. Vải bông sau xử lý bằng 0,8% chitosan với 7% CA có khả năng diệt vi khuẩn S.aureus gần 100% theo phương pháp lắc động CTM 0923, khả năng kháng khuẩn này vẫn đạt 80% sau 20 chu trình giặt. *Tuy nhiên, nhóm tác giả mới chỉ sử dụng một loại chitosan có độ tinh khiết cao để nghiên cứu.*

Young Ho Kim và các cộng sự [115] đã sử dụng chitosan với khối lượng phân tử là 270kDa, DD = 87% và glyscidyltrimethylammonium clorua (GTMAC) để tổng hợp ra dẫn

xuất của chitosan N-1,2-hydroxy propyl-3-trimethy-lammoniumclorua chitosan (HTCC). Sau đó HTCC được sử dụng để xử lý kháng khuẩn cho vải bông, nghiên cứu cũng xử lý kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan. Kết quả chỉ ra rằng vi khuẩn S.aureus giảm gần đến 100% với nồng độ của HTCC trong dung dịch là 0,025%. Với vải được xử lý bằng chitosan chưa biến tính thì tỷ lệ giảm của S.aureus chỉ còn 30%. Để vải sau khi xử lý bằng HTCC nồng độ 0,5% có độ bền kháng khuẩn, nhóm nghiên cứu đã cho thêm vào dung dịch chất tạo màng non-ionic TK binder - 202F với nồng độ 5%, dung dịch được đưa lên vải bằng phương pháp ngấm ép - Sấy (nhiệt độ 130^{o}C trong 2 phút) - gia nhiệt (nhiệt độ 150^{o}C trong 3 phút). Kết quả chỉ ra rằng tỷ lệ vi khuẩn đã giảm tới 90% sau 06 chu trình giặt. Mặt khác, nhóm nghiên cứu cũng cho rằng vải bông được xử lý với HTCC còn làm tăng độ bền giặt.

Y.Shin, D.I. Yoo, J. Jang [113] đã nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của chitosan cho vải bông. Các nhà nghiên cứu đã sử dụng chitosan với 03 khối lượng phân tử khác nhau: 1,8 (tan trong nước), 100 và 210kDa và có mức độ deacetyl hóa giống nhau (86-89%). Chitosan được sử dụng với các nồng độ tại 0,3; 0,5; 1,0% và được đưa lên vải bông theo phương pháp ngấm ép (mức ép 100%) - sấy 100^{o}C trong 3 phút - gia nhiệt 150^{o}C trong 3 phút và giặt đuổi trong nước chảy nhỏ giọt, sau đó vải được sấy khô. Nhóm tác giả đã chỉ ra rằng: khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý tăng theo MW của CTS sử dụng, tuy nhiên cũng còn tùy vào loại vi khuẩn, các tác giả cho rằng do CTS có MW cao lắng đọng trên bề mặt vải nhiều hơn nên các nhóm amin của chúng dễ tiếp xúc với vi khuẩn hơn dẫn đến vải có khả năng kháng khuẩn cao hơn, khối lượng phân tử ảnh hưởng tới khả năng kháng khuẩn của chitosan đã rõ rệt hơn khi chitosan sử dụng tại nồng độ thấp. Khi xử lý với nồng độ chitosan cao hơn (1,0%) thì tính kháng khuẩn của vải đều tăng đối với vi khuẩn E.coli. Proteu Vulgaris và S.aureus nhưng hiệu quả kháng khuẩn lại giảm đối với vi khuẩn K.pneumoniae, P.aeruginosa. Chitosan có khối lượng phân tử cao có khả năng kháng khuẩn tốt hơn chitosan có khối lượng phân tử thấp nhưng làm cho vải cứng hơn, khả năng hồi ẩm cao hơn và độ bền kéo của vải giảm đi. *Nghiên cứu còn cho biết rằng hiệu quả kháng khuẩn còn phụ thuộc vào trạng thái của vi khuẩn. Tuy nhiên, nhóm tác giả mới bắt đầu nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng tới khả năng kháng khuẩn.*

Zitao zhang và các cộng sự [120] đã sử dụng chitosan để xử lý kháng khuẩn cho vải bông. Nhóm tác giả đã báo cáo rằng khối lượng phân tử, mức độ deacetyl hóa của chitosan và trạng thái vi khuẩn có vai trò quan trọng ảnh hưởng đến khả năng kháng khuẩn. Nhóm tác giả đã nghiên cứu hai nhóm chitosan, một nhóm có cùng DD (69%) nhưng khác MW (9,21; 58,2; 90,8; 113,6 và 157,6kDa) và nhóm khác có cùng MW (500kDa) nhưng khác nhau về DD (69; 74,82; 84,19 và 92,48%), nghiên cứu sử dụng vi khuẩn Escherichia coli và khuẩn hình que. Để làm tăng mối liên kết của chitosan với vải bông, họ đã lựa chọn glutaric dialdehyde làm chất liên kết ngang. Chitosan được đưa lên vải bằng phương pháp ngấm ép (mức ép 110%) - sấy ở nhiệt độ 80^{o}C trong 5 phút – gia nhiệt 140^{o}C trong 3 phút. Kết quả đầu tiên cho thấy nồng độ CTS sử dụng ảnh hưởng đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý, lúc đầu chúng tăng theo nồng độ CTS, đạt điểm cực đại sau đó giảm dần nếu ta tiếp tục tăng nồng độ CTS. Kết quả thứ hai cho thấy khi khối lượng phân tử của chitosan tăng từ 9,21 đến 158,6kDa thì tỷ lệ diệt vi khuẩn E.coli tăng từ 37% đến 76% và tỷ lệ diệt vi khuẩn E.coli tăng từ 62,14% đến 84,98% với DD từ 69,10% đến 92,52%. *Nhóm tác giả chỉ mới nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử, mức độ deacetyl hóa cũng như ảnh hưởng của nồng độ sử dụng tới khả năng kháng khuẩn của chitosan.*

Diana Alonso và các cộng sự [43] đã báo cáo rằng Axit Citric cùng chất xúc tác NaH_2P0_4 được sử dụng làm chất liên kết ngang giữa chitosan và vải xenlulo đã được chiếu xạ UV để hoàn tất kháng khuẩn cho vật liệu dệt.

Khaled F. El-tahlawy và các cộng sự [57] đã sử dụng chitosan được thủy phân với HCl theo tỷ lệ tương đương (Ch-HCl). Khối lượng phân tử của chitosan đã được thủy phân là: 1,5, 5, 30 và 50kDa, sử dụng hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông với hai chất liên kết ngang khác nhau axit butanetracarboxylic (BTCA) và Arkofic NEC. Vải bông sau xử lý được kiểm tra tính kháng khuẩn với một dải rộng các loại nấm và vi khuẩn Gram-âm và Gram dương sử dụng phương pháp đo kích thước vùng hạn chế trên đĩa khuẩn. Kết quả chỉ ra rằng chỉ vải bông sau xử lý với BTCA lớn hơn 10% và chitosan có khả năng kháng khuẩn mạnh hơn vải trước xử lý. Vải bông được xử lý với Arkofix NEC và CTS không có khả năng kháng khuẩn hơn vải trước xử lý. Chitosan, BTCA và các chất hoàn tất được đưa lên vải theo phương pháp ngấm ép (mức ép 90-95%) - sấy khô tại 85^{o}C trong 5 phút - gia nhiệt tại 160^{o}C trong 3 phút. Nghiên cứu đã cho thấy chỉ có vải xử lý với CTS có khối lượng phân tử 1,5 và 5kDa có khả năng kháng khuẩn, vùng ức chế vi khuẩn của vải tăng từ 14mm (vải trước xử lý) đến 19mm (vải xử lý với MW 1,5 kDa). Sau 10 và 20 lần giặt vùng ức chế giảm 1mm hoặc không giảm. Khi sử dụng CTS có khả năng kháng khuẩn tốt nhất (1,5kDa) với nồng độ tăng từ 0% tới 1% kích thước vùng ức chế tăng từ 14mm tới 20mm (ở 0,75%) và giảm xuống 15mm khi sử dụng 1% CTS. Sau 10 và 20 lần giặt kích thước này giảm 1mm hoặc không giảm. *Về chất liên kết ngang nghiên cứu cho thấy vải sử dụng Arkofix NEC làm chất liên kết ngang không cải thiện được khả năng kháng khuẩn so với vải trước xử lý, chỉ khi sử dụng chất liên kết ngang BTCA vải sau xử lý mới có khả năng ức chế vi khuẩn hơn vải trước xử lý. Về khối lượng phân tử của CTS: khả năng ức chế vi khuẩn của vải sau xử lý giảm khi MW của CTS tăng từ 1,5 đến 5kDa và không lớn hơn vải trước xử lý với 02 loại CTS có MW 30 và 50kDa. Về độ bền kháng khuẩn của vải sau các lần giặt: sau 20 lần giặt kích thước vùng ức chế giảm từ 1 đến 3mm*

Xiaorong Fu và các cộng sự [111] đã sử dụng chitosan với MW = 175kDa, DD = 90%, và nồng độ sử dụng là 3,0% tổng hợp tạo thành ba dẫn xuất của chitosantan trong nước. Các dẫn xuất chitosan đã được ứng dụng hoàn tất cho vải bông cùng với axit Citric (CA) làm chất liên kết ngang. Điều kiện hoàn tất tối ưu đã được nghiên cứu và khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải hoàn tất đã được kiểm tra với "phương pháp lắc động (TestShake-Flask)". Các mẫu vải sau hoàn tất thể hiện khả năng kháng khuẩn cao và độ bền khá tốt. Hiệu quả kháng khuẩn của vải đối với S. Aureus và E.coli hơn 99% và 96% tương ứng, khi sử dụng chất liên kết ngang với CA (14%, o.w.f). Chitosan được đưa lên vải bằng phương pháp xử lý hai bể: Bể 1: Chất liên kết ngang: CA (0- 20%), chất xúc tác: NaH_2P0_2 (6%); ngâm tại 80^{o}C x 30 phút với dung tỷ 1:20, sau đó ngấm ép (mức ép 100%) - sấy khô (80^{o}C x 3 phút) - xử lý nhiệt 120-160^{o}C x 1-5 phút. Bể 2: Chất liên kết ngang: CA (0- 20%), chất xúc tác: NaH_2P0_2 (6%); ngâm tại 80^{o}C x 30 phút với dung tỷ 1:20, sau đó ngấm ép (mức ép 100%) - sấy khô (80^{o}C x 3 phút) - ngâm O-QCTSS (0-5%) và JFC (1%) tại 80^{o}C x 30 phút với dung tỷ 1:20, sau đó ngấm ép (mức ép 100%) - sấy khô (80^{o}C x 3 phút) - xử lý nhiệt 120-160^{o}C x 1-5 phút. Vải được kiểm tra kháng khuẩn: Bởi GB/T 20944.3-2008 và kiểm tra độ bền kháng khuẩn: GB/T 8629-2001. Nhóm tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp hoàn tất, ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chất liên kết ngang và nồng độ sử dụng của các dẫn xuất chitosan. Nhóm tác giả đã đề cập đến độ bền kháng khuẩn của ba dẫn xuất chitosan. Kết quả cho thấy khi sử dụng O-QCTSS hoàn tất cho vải thì có khả năng kháng khuẩn cao nhất (cao hơn O-QCTS-Bn và O-QCTS-DEBn) và độ bền kháng khuẩn của vải đạt trên 75% sau 20 chu kỳ giặt.

Monica Periolatto và các cộng sự [74] đã báo cáo kết quả nghiên cứu hoàn tất kháng khuẩn sử dụng chitosan cho vải bông và tơ tằm bằng phương pháp chiếu tia UV. Vải được ngâm tẩm với dung dịch 2% chitosan (DD=75-85%) trong axit axetic (2%) và 2-hydroxy-2-methylphenylpropane-1-one và xử lý ở nhiệt độ phòng bằng cách cho mẫu tiếp xúc với đèn UV trong 60 giây trên cả hai mặt vải. Khả năng kháng khuẩn của vải hoàn tất được kiểm tra

theo tiêu chuẩn ASTM E 2149-01 với vi khuẩn E.coli ATCC 11229. Kết quả cho thấy vải có khả năng kháng khuẩn cao, đồng nhất trên bề mặt vải, mà không ảnh hưởng đến tính chất của vải do lượng chitosan thấp (khoảng 2%). Nhóm tác giả đã đánh giá độ bền kháng khuẩn sau 5 và 20 lần giặt của các mẫu vải bông và tơ tằm sau xử lý ở các thời gian và nhiệt độ khác nhau.

Maher Z. Elsabee và các cộng sự [68] báo cáo rằng màng Polypropylene (PP) đã được chiếu xạ với sự phóng điện coronasau đó nhúng vào dung dịch axit của chitosan chiết xuất từ nhiều nguồn khác nhau. Màng sau nhúng chitosan đã được kiểm tra đặc tính kháng khuẩn và kháng nấm. Carboxymethylchitosan và carboxymethyl chitin tìm thấy đã được bám chặt vào màng PP. Các đặc tính kháng nấm và kháng khuẩn của các dẫn xuất cũng được khảo sát và tìm thấy thậm chí vượt trội so với chitosan. Chitosan tạo thành các hợp chất phức tạp với pectin và đặc tính này đã được sử dụng để tạo nên một cấu trúc ổn định nhiều lớp trên bề mặt màng PP để sản xuất nhiều màng kháng khuẩn tốt hơn, có thể được sử dụng như các nguyên liệu sản xuất bao bì đóng gói rất tốt để bảo vệ cây trồng sau thu hoạch.

Sang-Hoon Lim and và các cộng sự [97] đã tổng hợp chitosan có khối lượng phân tử thấp và mức độ deacetyl hóa thấp tạo thành một dẫn xuất chitosan tan trong nước. Kết quả cho thấy vi khuẩn hoàn toàn giảm trong vòng 20 phút tiếp xúc với vải sau xử lý ở nồng độ 10ppm, khi tiếp xúc với với S. aureus và E. coli (1.5-2.5 x 10^5) trên một ml (CFU/ml).

Hui-Chia Yang và các cộng sự [53] đã sử dụng chitosan có khối lượng phân tử thấp để tạo ra nano chitosan và sử dụng chúng để xử lý hoàn tất cho vải len với mục đích tăng khả năng kháng khuẩn và chống co. Kết quả cho thấy rằng đường kính zeta của nano chitosan giảm khi khối lượng phân tử của chitosan giảm. Ngoài ra, vải len được xử lý bằng nano chitosan có tính kháng khuẩn và chống co tốt sau 20 lần giặt.

Hiệu quả sử dụng chitosan với khối lượng phân tử thấp (LWCS) xử lý chống nhăn cho vải bông đã được Kuo-Shien Huang và các cộng sự nghiên cứu [59]. Các LWCS được kết hợp với dimethylol dihydroxyl ure ethylene (DMDHEU) để tạo thành các tác nhân hoàn tất. *Việc bổ sung các LWCS làm tăng độ bền kéo đứt, tăng khả năng kháng nhàu của vải sau xử lý*. Chỉ số ngả màu vàng và sự mềm mại của vải sau xử lý đã giảm đi khi khối lượng phân tử LWCS giảm và nồng độ cũng như nhiệt độ sấy tăng lên. Đặc tính chống nhăn của tất cả các loại vải được xử lý giảm rõ rệt sau 20 lần giặt. Tuy nhiên, sự mềm mại của vải được cải thiện và mức độ mềm mại giảm nhẹ sau khi xử lý giặt.

Daniela Enescu [40] đã sử dụng chitosan để thay đổi bề mặt vật liệu dệt may. Tác giả đã báo cáo rằng chitosan có thể làm thay đổi bề mặt sợi dệt để tăng độ mềm, khả năng nhuộm, độ thấm hút và độ ẩm trong thời gian dài.

C. Wang và các cộng sự (2013) [33] đã nghiên cứu ứng dụng nano chitosan có khối lượng phân tử thấp để xử lý hoàn tất cho vải tơ tằm. Các mẫu vải sau xử lý được chụp phổ F-TIR, TEM, XRD, vải được kiểm tra khả năng kháng nhăn và kháng vi khuẩn.

Xiaoli Cheng và các cộng sự (2014) [110] đã nghiên cứu xử lý kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan, nhóm tác giả sử dụng chất liên kết ngang là BTCA. Kết quả cho thấy vải sau xử lý có khả năng kháng khuẩn 100% với cả hai loại vi khuẩn Staphylococcus aureus and E. Coli sau thời gian tiếp xúc là 5 phút. Vải sau xử lý tráng phủ giảm được nếp nhăn so với vải không tráng phủ.

A. El-Shafei và các cộng sự (2015) [21] đã nghiên cứu sử dụng hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông bằng nano TiO_2 và chitosan phosphate. Nano TiO_2 được đưa lên vải bằng phương pháp sol–gel. Nhóm tác giả sử dụng chất liên kết ngang BTCA và chất xúc tác sodium hypophosphite (SHP) và chitosan phosphate được đưa lên vải bằng phương pháp ngấm ép – sấy – gia nhiệt. Vải sau xử lý hoàn tất được kiểm tra các tính chất vật lý, tính

kháng khuẩn, chỉ số chống cháy... Kết quả cho thấy vải sau xử lý có khả năng kháng khuẩn tuyệt vời.

Yunhui Xu và các cộng sự (2014) [118] đã nghiên cứu sử dụng chitosan hòa tan trong H_3P0_4/HNO_3-$NaNO_2$ như chất kháng khuẩn cho vải bông. Nhóm tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch H_3P0_4/HNO_3-$NaNO_2$ và chitosan đến các tính chất vật lý của vải bông sau xử lý bằng cách xác định nồng độ cacboxyl, sự giảm khối lượng và các tính chất cơ học của vải cũng như hàm lượng chitosan có trên vải. Đánh giá đặc tính kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với hai loại vi khuẩn Escherichia coli và Staphylococcus aureus. Kết quả cho thấy chitosan được liên kết với vải bông thông qua nhóm amin và nhóm cacboxyl. Vải sau xử lý có khả năng kháng khuẩn cao và có độ bền kháng khuẩn tuyệt vời.

Tại Việt Nam, Phạm Đức Dương (luận án tiến sỹ) [12] lần đầu tiên đã sử dụng chitosan sản xuất tại Việt Nam sản xuất theo qui mô phòng thí nghiệm có độ tinh khiết cao với khối lượng phân tử khá lớn (MW = 200kDa) và mức độ deaxetyl khá cao (DD = 90%) để xử lý kháng khuẩn cho vải bông sử dụng trong may mặc. Tác giả đã sử dụng 1% chitosan (o.w.f) với chất liên kết ngang axit Citric 7% (o.w.b), natri hypophostphit (SHP) và axit citric theo tỷ lệ mol 1:1. Chitosan và các hóa chất hoàn tất được đưa lên vải bằng phương pháp ngấm ép → sấy → gia nhiệt. Trong nghiên cứu này, tác giả đã xem xét ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ của quá trình hoàn tất đến khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn theo các lần giặt của vải và độ bền kéo đứt của vải sau xử lý. Ba thông số công nghệ được xem xét là: ảnh hưởng của nhiệt độ gia nhiệt với 4 mức thay đổi (150, 160, 170 và 180^oC); sau đó nghiên cứu xem xét ảnh hưởng của thời gian gia nhiệt với 3 mức thay đổi (1, 2 và 3 phút) ở 180^oC. Kết quả cho thấy rằng phương án tối ưu là gia nhiệt ở 170^oC trong 2 phút. Tại điều kiện này tiếp tục xem xét ảnh hưởng của mức ép tại 4 mức (75, 80, 85 và 95%) kết quả cho thấy mức ép ở 80% là tối ưu. Như vậy, tác giả đã tìm ra được các thông số công nghệ tối ưu là: gia nhiệt ở 170^oC trong 2 phút và mức ép là 80% để xử lý hoàn tất kháng khuẩn cho vải. Kết quả cho thấy vải bông được xử lý theo phương pháp này, có khả năng kháng khuẩn Es. coli gần 100% và vải sau xử lý có độ bền kháng khuẩn đạt 56,52% sau 20 chu trình giặt. Từ luận án này tác giả đã công bố bài báo tại Hội thảo quốc tế [84].

Qua các kết quả đã công bố của các công trình nghiên cứu cho thấy trong các ứng dụng của chitosan trong ngành dệt thì ứng dụng trong công nghệ hoàn tất kháng khuẩn cho vải là nhiều nhất và trong đó xử lý kháng khuẩn cho vải bông là nhiều nhất. Các ứng dụng của chitosan trong lĩnh vực xử lý kháng khuẩn cho vật liệu dệt và cho vải bông được tổng hợp trong bảng 1.4 dưới đây:

Bảng 1.4: Sử dụng chitosan để xử lý kháng khuẩn cho vật liệu dệt

[TLTK]	Chitosan			Chất liên kết ngang	Công nghệ xử lý KK			PP kiểm tra KK	Độ bền KK		Vi khuẩn	Loại vải	Ghi chú
	MW (kDa)	DD (%)	% (owf)		Mức ép (%)	Nhiệt độ (^oC)	Thời gian (phút)		Sau xử lý (%)	Sau các lần giặt (%)			
115	270	87	0,01-1,0		75	150	3	ASTM E 2149-01	100	10 lần giặt đạt 80	S.aureus	Vải bông	
57	1,5; 5; 30 và 50		0,25; 0,5; 0,75; 1,0	BTCA, Arkofix NEC	90-95	150, 160 và 170	1,2,3 (2-3)	Vùng thạch trong (mm)			Gram-âm và Gram dương, nấm	Vải bông	Arkofix NEC và CTS có MW>5 không cải thiện tính KK của vải
113	1,8, 100 và 210	86-89	0,1; 0,3; 0,5; 1,0		100	150	3	PP lắc động			E.coli, Proteu Vulgaris và S.aureus	Vải bông	Khả năng KK của vải tăng cùng với MW của CTS sử dụng
120	- 9,210; 58,200; 90,800; 113,600 và 157,600 -	- 69 - 69; 74,82, 84,19	0,1-1,0	Glutaric dialdehyde	110	140	3	Quinn		Không đánh giá độ bền	Bacillus E.coli	Vải bông	MW tăng, khả năng KK tăng, DD tăng khả năng KK tăng

	500,000	và 92,48											
103		86	0,5-1,0	DMDHEU		150	4	ASTM E2149-01				Vải bông	Sau 15 lần giặt vải không còn khả năng KK
91	440	82						AATCC100, AATCC147				Vải PET	
41	41,25 15,00 28,89 66,00	73,42 77,61 93,12 87,57		CH_3C00H	85	150	3	ASTM E2149-01			E.coli và S.aureus	Vải bông	
62								ASTM E 2149-01			S.aureus, nấm	Vải visco	
114	2,7	90	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0	CA	80±5	150; 160; 170; 180 và 190	2		100	20 chu kỳ giặt đạt 80	S.aureus	Vải bông	
116			12g/l		96,6	145	30					PET	
65		85	4			170	5	AATCC 100	đạt 20 - 30 lần giặt		S. aureus và E.coli	Vải bông	
75	40	85	1,0	BTCA	100	150	8		98		E.coli	Vải bông	
112	240	92	5g/l	CA	90	160	3					Tơ tằm	
61	150 và 400		1,0		80	100	5					Vải bông	
109	100	74			70	120	3	ASTM E			S.aureus	Vải bông	

								2149-01					
111	175	90	3	CA	100	120; 140; 160	3, 1-3-5, 3	GB/T 20944.3-2008	99 và 96	Sau 20 chu kỳ giặt đạt 75	S. aureus và E.coli	Vải bông	
74	Chitosan - UV	75-85	2	CA		80-100	10, UV	ASTM E2149-01		Sau 5 lần giặt	E.coli	Vải bông	
59		85		dimethylol dihydroxyl ure ethylene	80	150	3					Vải bông	
12	200	90	1.0	CA	75;80 ; 85; 95	150;160; 170 và 180	1,2, 3	ASTM E2149-01	100	20 chu kỳ đạt 56,52	E.coli	Vải bông	

*Nhận xét:

Qua các nghiên cứu về ứng dụng của chitosan như chất kháng khuẩn cho vật liệu dệt cho thấy:

- Chitosan và các dẫn xuất của chitosan đã được nhiều nhà nghiên cứu sử dụng để xử lý kháng khuẩn cho vật liệu dệt:
  + Các nghiên cứu thường sử dụng chitosan với khối lượng phân tử trong khoảng 1,5 – 240 kDa. Có một số ít nghiên cứu sử dụng CTS có MW lớn: 400kDa [61, 72], 440kDa [91], 500kDa [120] nhưng chúng được nghiên cứu cùng với chitosan có MW thấp, mục đích để so sánh ảnh hưởng của MW đến khả năng kháng khuẩn.
  + Các nghiên cứu thường sử dụng chitosan có độ tinh khiết cao với DD trong khoảng 85% - 90%. Có một số ít nghiên cứu sử dụng chitosan có DD thấp 69% [120] và 74% [120, 109], 75% [74] những cũng được nghiên cứu cùng với chitosan có DD cao, mục đích để so sánh ảnh hưởng của DD đến khả năng kháng khuẩn.
  + Các nghiên cứu thường xử lý kháng khuẩn với nồng độ chitosan: 0,1% - 1,0% (o.w.f) [57, 113, 115, 120] (một số nghiên cứu kháng khuẩn cho gạc y tế thì sử dụng nồng độ lên tới 2 - 4%).
- Để đảm bảo độ bền kháng khuẩn của vải các nghiên cứu đã sử dụng các chất liên kết ngang giữa chitosan và xenlulo: Axit Citric (5/19 tài liệu tham khảo), axit 1,2,3,4-butanetetracarboxylic (BTCA) (2/19 tài liệu tham khảo) và 01 nghiên cứu sử dụng Glutaric dialdehyde, 02 nghiên cứu sử dụng dimethylol dihydroxy ethyleneurea (DMDHEU) [59, 103], và 01 nghiên cứu sử dụng DMDHEU ở dạng sản phẩm với tên thương mại Akofix NEC nhưng kết quả cho thấy chất liên kết ngang này không có hiệu quả [57].
- Về nguyên liệu dệt: Phần lớn các nghiên cứu sử dụng vải bông 100% làm đối tượng nghiên cứu (15/19 tài liệu được tham khảo). Ngoài ra một số loại vải như len, vải pha và vải không dệt cũng được các nhà nghiên cứu quan tâm.
- Về phương pháp đưa CTS lên vải: Phần lớn các nghiên cứu sử dụng phương pháp ngấm ép – sấy – gia nhiệt. Mới có 01 nghiên cứu [74] sử dụng phương pháp chiếu tia UV sau ngấm ép.
- Về nội dung nghiên cứu: Phần lớn các nghiên cứu đề cập đến quy trình công nghệ như nồng độ CTS sử dụng, nồng độ chất liên kết ngang, mức ép, nhiệt độ và thời gian gia nhiệt. Có 03 nghiên cứu [57, 113, 120] bắt đầu đề cập đến ảnh hưởng của MW của CTS đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý, tuy nhiên kết quả cho thấy trái ngược nhau ([113, 120] cho rằng MW tăng thì khả năng kháng khuẩn tăng nhưng [57] cho kết quả ngược lại) điều này cho thấy: ngoài MW còn có các yếu tố khác ảnh hưởng đến khả năng kháng khuẩn của vải. Một nghiên cứu đề cập đến ảnh hưởng của DD của CTS [120], kết quả cho thấy DD tăng khả năng kháng khuẩn tăng, và DD phải trên 86% mới đảm bảo khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý đạt trên 80%.
- Kết quả cho thấy vải sau xử lý bằng chitosan có khả năng kháng khuẩn với cả vi khuẩn Gram âm, Gram dương và nấm. Phần lớn các nghiên cứu sử dụng vi khuẩn E.coli [12, 57, 65, 75, 111, 113, 120] và S.aureus [57, 62, 65, 109, 111, 113, 114, 115] là hai vi khuẩn đại diện cho vi khuẩn Gram âm và Gram dương. Chỉ có một nghiên cứu sử dụng vi khuẩn Bacillus [120] nhưng để so sánh với vi khuẩn E.coli. Có hai nghiên cứu sử dụng nấm [57, 62] để so sánh với vi khuẩn E.coli và S.aureus.

- Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải: Phương pháp lắc động theo tiêu chuẩn ASTM E 2149-01 được nhiều nghiên cứu sử dụng, một số ít các nghiên cứu sử dụng tiêu chuẩn AATCC 100 và AATCC 147.
- Đánh giá chitosan có trên vải: Các nghiên cứu đã sử dụng ảnh SEM, phổ FTIR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phương pháp kjeldahl..
- *Tuy nhiên, hiện nay mới có ít nghiên cứu đề cập đến độ bền kháng khuẩn của vải sau giặt [12, 74, 111, 114, 115] và các nghiên cứu chưa đề cập nhiều đến mối liên hệ giữa các đặc tính kỹ thuật của CTS tới hiệu quả kháng khuẩn.* ***Đặc biệt, trong các tài liệu đã tham khảo, chưa tìm thấy các công bố về ảnh hưởng của chất liên kết ngang đến độ bền kháng khuẩn của vải sau các lần giặt.***
- *Một hạn chế của vải xử lý kháng khuẩn bằng chitosan thường gặp là vải bị giảm độ trắng, cứng và ráp bề mặt [22, 113], hiện tượng vải sau xử lý bị cứng và ráp bề mặt có thể là do chitosan sử dụng có MW cao nên dung dịch chitosan khó thấm sâu vào bên trong xơ, gây cứng và ráp bề mặt vải. Độ cứng và độ ráp bề mặt của vải có ảnh hưởng lớn đến tính tiện nghi của chúng. Vì vậy, để đạt hiệu quả khi sử dụng chitosan hoàn tất kháng khuẩn cho vải thì chitosan cần thỏa mãn các yêu cầu như: độ hòa tan và độ nhớt của dung dịch chitosan sử dụng. Một số tác giả đã nghiên cứu theo hướng biến đổi chitosan thành một hợp chất tan trong nước.*
- *Một số nghiên cứu đã xử lý kháng khuẩn cho vải kết hợp với xử lý chống nhàu, chống thấm, chống tia UV...*
- *Ở Việt Nam đã có rất nhiều công trình nghiên cứu sản xuất chitosan cũng như ứng dụng chitosan. Tuy nhiên, các nghiên cứu mới chủ yếu ứng dụng với ngành chăn nuôi, nông nghiệp, y tế và mỹ phẩm. Việc nghiên cứu ứng dụng chế phẩm chitosan trong ngành Dệt may chưa được nghiên cứu nhiều, qua các công bố, mới có một công trình các tác giả Phạm Đức Dương và Vũ Thị Hồng Khanh nghiên cứu ảnh hưởng 03 thông số công nghệ của quá trình hoàn tất đến khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn theo các lần giặt của vải bông.*

1.3 Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ trong công nghiệp dệt

Chitosan là một polyme sinh học có nhiều đặc tính quý báu, đặc biệt chitiosan có hoạt tính kháng vi sinh vật đối với nhiều loại nấm mốc và nhiều loại vi khuẩn. Tuy nhiên, chitosan có khối lượng phân tử lớn, với các liên kết hydro giữa các phân tử lớn, do vậy chitosan không tan trong nước và chỉ tan trong axit. Đặc tính này làm hạn chế rất nhiều khả năng phản ứng của chitosan và gây khó khăn khi ứng dụng. Hiện nay, phần lớn các loại chitosan thương mại đều có khối lượng phân tử trên 100kDa, nên chitosan cần được cắt mạch thành các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp hơn phù hợp với mục đích sử dụng.

Để chitosan có thể tăng hiệu quả và khả năng ứng dụng của trong một số lĩnh vực như bảo quản hoa quả, trong nông nghiệp và thủy sản, người ta thường sử dụng các phương pháp như: hóa học [83, 3], phân hủy enzyme [28] và chiếu xạ [29, 56, 1, 44, 102, 119], tạo ra các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp.

Với những tính chất quý báu của mình, chitosan được ứng dụng rất nhiều trong ngành dệt (mục 1.2.2 (trang 16)). Tuy nhiên để ứng dụng trên vật liệu dệt chitosan phải được đưa về dạng dung dịch, việc chitosan chỉ tan trong axit và thời gian hòa tan dài ảnh hưởng rất nhiều đến ứng dụng của chúng trong ngành dệt không những về mặt thời gian tan mà còn do môi trường axit của dung dịch. Rất nhiều loại vật liệu dệt không chịu được môi trường axit như xenlulo, polyamit... sử dụng dung dịch chitosan trong axit để xử lý các loại vật liệu này có thể ảnh hưởng tới các tính chất cơ lý của chúng (đặc biệt trong điều kiện nhiệt độ cao). Sử

dụng các phương pháp cắt mạch chitosan công nghiệp để tạo ra các loại chitosan có thể hòa tan trong các axit yếu, nồng độ thấp, thời gian hòa tan nhỏ hoặc thậm chí có thể tan trong nước sẽ giúp cho việc ứng dụng chitosan như chất trợ dệt được thuận lợi hơn.

Trong các phương pháp cắt mạch chitosan đã nêu ở trên, kỹ thuật chiếu xạ đang được nhiều nhà nghiên cứu tiếp cận do có nhiều ưu điểm như: có thể thực hiện được đối với cả chitosan ở dạng dung dịch cũng như trạng thái rắn, có thể điều chỉnh được phân đoạn phân tử dài ngắn của polyme theo điều kiện chiếu xạ. Công nghệ bức xạ có thể đồng thời gây ra các phản ứng khâu mạch hay cắt mạch trong và giữa các phân tử của chitosan, tuy nhiên, phản ứng cắt mạch chiếm ưu thế hơn khi xử lý cắt mạch chitosan bằng tia gamma.

Kỹ thuật chiếu xạ thường sử dụng tia gamma từ nguồn ^{60}Co [56, 106, 1, 44, 119, 3, 102], tác động lên vật liệu chiếu để gây ra những thay đổi nhất định theo mục đích sử dụng. Kỹ thuật chiếu xạ có ưu điểm là có thể xử lý khối lượng lớn hàng hóa trong thời gian ngắn, không làm tiêu hao nguyên liệu chiếu và dễ dàng kiểm soát, kỹ thhuật chiếu xạ đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi từ giữa thế kỷ trước. Kỹ thuật chiếu xạ đã được ứng dụng hiệu quả trong các ngành như: công nghiệp, y tế, nông nghiệp và bảo vệ môi trường.

1.3.1 Các tiến bộ ứng dụng xử lý chiếu xạ polyme

Andreze G. Chmielewski và các cộng sự [30, 83] đã cho rằng sự thay đổi cấu trúc polyme có thể đạt được bằng xử lý hóa học thông thường hoặc chiếu xạ. Trong nghiên cứu này nhóm tác giả đã giới thiệu tổng quan các phương pháp xử lý chiếu xạ dùng trong công nghiệp, với triển vọng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Các kỹ thuật chiếu xạ khâu mạch, nghĩa là tạo mạng lưới liên kết ngang giữa các phân tử polyme được ứng dụng trong sản xuất cáp cách điện, lưu hóa cao su latex, sản xuất lốp ô tô, tái chế polyme, tạo vật liệu hydrogel... Chiếu xạ cắt mạch cũng được áp dụng để kiểm soát đặc tính nhiệt của vật liệu, điều chỉnh tốc độ phân hủy sinh học của một số polyme tự nhiên như phá hủy cấu trúc xenlulo thành visco trong công nghiệp giấy, sản xuất chitin/chitosan từ phế thải hải sản, chế phẩm kích thích sinh trưởng thực vật nguồn gốc chitosan, alginate..

R.L. Clough [88] đã cho rằng bức xạ ion hóa thường được áp dụng và đã được ứng dụng để sửa đổi đặc tính cấu trúc của vật liệu polyme, có thể vừa sử dụng để thay đổi đặc tính bề mặt hoặc đặc tính chung của polyme. Qua hơn 50 năm nghiên cứu về hóa bức xạ của polyme người ta đã thấy vô số ứng dụng có tầm quan trọng về kinh tế và thương mại. Công nghệ xử lý chiếu xạ được phân thành các loại chính sau đây: khâu mạch chất dẻo và cao su, xử lý các lớp phủ và mực in, sản xuất các vật liệu co nhiệt, vật liệu composite, hoặc cắt mạch để kiểm soát đặc tính, sửa đổi bề mặt, tạo vật liệu ghép, hydrogel, khử trùng, gia cường các sản phẩm tự nhiên, tái sinh chất dẻo, sản xuất các tiền chất, vật liệu cách điện...

1.3.1.1 Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để khâu mạch polyme

Kỹ thuật chiếu xạ được ứng dụng để khâu mạch các poly (axit lactic) (PLA) bằng bức xạ. PLA là polyme trong suốt, cứng và có khả năng phân hủy sinh học, PLA được sản xuất qua phản ứng trùng ngưng của axit lactic nhận được từ sự lên men tinh bột. Tuy nhiên, sản phẩm PLA bị biến dạng nhiệt ngay ở nhiệt độ trên 60^{o}C (nhiệt độ hóa thủy tinh của PLA là 60^{o}C). Do đó, khâu mạch được coi là có hiệu quả khắc phục nhược điểm này để tăng khả năng ứng dụng của PLA. Thông thường, PLA bị phân hủy dưới tác dụng bức xạ ion hóa, song sản phẩm PLA khâu mạch cũng có thể đạt được bằng cách chiếu xạ với sự có mặt của chất khâu mạch như triallylisocyanurate. Tính chịu nhiệt của polyme khâu mạch được cải thiện rất nhiều và sự biến dạng của nó không được nhận thấy ở nhiệt độ trên 200^{o}C. PLA khâu mạch được ứng dụng sản xuất vật liệu co nhiệt có khả năng phân hủy sinh học [30].

Zhang Wanxi và các cộng sự [119] đã nghiên cứu về ảnh hưởng cấu trúc lên mối quan hệ tỷ lệ tạo gel theo liều chiếu trong quá trình khâu mạch bức xạ polyme. Kết quả cho thấy

mức độ tạo gel tăng theo liều chiếu. Các tác giả đã sử dụng các mô hình thực nghiệm để diễn giải và biểu diễn mức độ tạo gel theo liều chiếu dựa trên mô hình Charlesby.

A. Wach và các cộng sự [89] đã công bố các kết quả về nghiên cứu các vật liệu hydrogel nguồn gốc Carboxymethylcellulose tạo thành sau khi chiếu xạ các dung dịch đặc, kết quả cho thấy mức độ trương nở của hydrogel tăng tại môi trường kiềm và môi trường trung tính do sự ion hóa các nhóm chức Carboxymethyl ở trên các mạch nhánh. Sự có mặt của các điện tích hình thành lực đẩy tĩnh điện giữa các chuỗi polyme của mạng lưới làm hydrogel trương nở.

Mohamed Hashem và các cộng sự [73] đã cho thấy một phương pháp mới để hoàn tất vải bông mà không sử dụng focmandehit dựa trên kỹ thuật khâu mạch ion đã được các tác giả đề suất. Trước tiên vải bông được Carboxymethyl hóa từng phần để tạo cho nó đặc tính anion thông qua tương tác của nó với axit monochloroacetic trong môi trường kiềm. Việc sử dụng tác nhân cation hoạt tính trong môi trường kiềm ảnh hưởng đến sự khâu mạch của vải bông anion hình thành. Kết quả cho thấy vải sau khi khâu mạch góc hồi nhàu khô và ướt cao hơn mẫu không xử lý chiếu xạ, trong khi độ bền cơ học cũng tăng, sự tăng này phụ thuộc vào mức độ khâu mạch ion.

1.3.1.2 Ứng dụng kỹ thật chiếu xạ để cắt mạch polyme

Kỹ thuật chiếu xạ được ứng dụng trong công nghiệp sản xuất giấy và sợi visco trong công đoạn chuyển đổi xenlulo từ bột gỗ thành sản phẩm xơ. Chiếu xạ phá hủy xenlulo và tăng tính phản ứng trong các bước công đoạn khác nhau để tạo thành xơ. Quy trình này có thể làm giảm mức độ phát sinh khí CS_2 và H_2S, là những chất gây ô nhiễm nguy hại từ các nhà máy sản xuất giấy. Việc này cũng làm giảm chi phí và ô nhiễm môi trường [30].

1.3.1.3 Ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để cắt mạch chitosan

Nguyen Duy Lam và Tran Minh Quynh (2002) [81] đã nghiên cứu sử dụng chitosan như chất bám dính để sản xuất thức ăn nuôi tôm, nhóm tác giả chỉ sử dụng liều chiếu từ 20-200kGy, sử dụng chitosan có MW=552kDa, DD=90% (Nhật Bản). Kết quả cho thấy rằng độ nhớt và MW giảm theo liều chiếu, giảm nhanh từ liều 20-100kGy. Nhưng sau khi liều chiếu đạt 150 kGy thì khối lượng phân tử của chitosan không giảm nữa.

Bùi Huy Du và các cộng sự (2007) [1] đã sử dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma ^{60}Co để cắt mạch chitosan có khối lượng phân tử trung bình 25,5kDa và DD=55% đã được hòa tan trong anhydric axetic và trong dung môi axit lactic. Nhóm tác giả sử dụng liều chiếu từ 0-48kGy. Kết quả cho thấy rằng khi chiếu xạ tới liều 48kGy thì đối với dung dịch chitosan hòa tan trong anhydric axetic thì khối lượng phân tử trung bình giảm xuống còn 2,3kDa và đối với chitosan được hòa tan trong dung môi axit lactic thì khối lượng phân tử trung bình giảm chậm còn là 19,5kDa.

Nadeem Akhtar Abbasi và các cộng sự (2009) [78] đã nghiên cứu sử dụng chitosan có nguồn gốc từ vỏ tôm có MW=5,14 $x10^4$ Da và chitosan từ vỏ cua có MW=2,6$x10^5$Da cho mục đích làm màng bảo quản soài. Các tác giả cũng sử dụng kỹ thuật chiếu xạ liều 100 và 200kGy cho cả hai loại chitosan. Kết quả cho thấy ảnh hưởng của các loại chitosan chiếu xạ khác nhau đến quá trình chín của quả. Khi chitosan được chiếu liều 200kGy có thể sử dụng bảo quản quả soài đến 4 tuần với chất lượng tốt.

Kai Shen và các cộng sự (2011) [56] đã sử dụng tia gamma ^{60}co để cắt mạch chitosan dạng khối (xếp chồng lên nhau), sử dụng liều từ 10-200kGy. Các đặc tính của chitosan sau chiếu xạ đã được xác định thông qua phổ FTIR, nhớt kế, chuẩn độ bằng độ dẫn và sắc khí, phổ tác xạ tia X và chụp ảnh SEM. Kết quả cho thấy hiệu ứng cắt mạch chiếm ưu thế trong việc phân hủy chiếu xạ chitosan. Khi liều chiếu tăng thì độ nhớt và khối lượng phân tử trung

bình giảm xuống. Nhóm tác giả sử dụng chitosan có MW = 4,97x10^5 Da sau khi cắt mạch khối lượng phân tử giảm dần theo liều chiếu và tới 200kGy thì MW giảm xuống 1x10^5 Da (100kDa).

Djamel Tahtat và các cộng sự (2012) [44] đã sử dụng ba loại chitosan có MW ban đầu tương ứng là 471, 207 và 100kDa từ xương mực, nhóm tác giả đã sử dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma ^{60}Co cho 03 loại chitosan ở trạng thái khô và trạng thái dung dịch trong nhiệt độ phòng, với liều chiếu từ 20-250kGy cho các mẫu chitosan ở trạng thái khô và liều chiếu từ 1-25kGy cho mẫu chitosan ở dạng dung dịch. Kết quả cho thấy chitosan ở trạng thái khô khi chiếu xạ ở liều chiếu 250kGy thì MW giảm xuống còn 210, 60 và 30kDa tương ứng. Còn với chitosan ở trạng thái ướt khi chiếu ở liều chiếu 25kGy thì MW xuống còn 110, 35 và 25 kDa tương ứng.

Tran Minh Quynh và các cộng sự (2012) [102] đã nghiên cứu sử dụng kỹ thuật chiếu xạ bằng tia gamma ^{60}Co để cắt mạch carboxymethyl chitosan với liều chiếu từ 0 – 100kGy để bảo quản hoa quả. Nhóm tác giả sử dụng chitosan có khối lượng phân tử trung bình 60 kDa và DD = 84%. Kết quả cho thấy khi liều chiếu càng tăng thì độ nhớt và khối lượng phân tử trung bình của chitosan sau chiếu xạ càng giảm. Khi chitosan được chiếu tới liều chiếu 100kGy thì MW giảm xuống còn 10kDa.

Luận án tiến sỹ hóa học của Đặng Xuân Dự năm 2015 Trường Đại học Huế [3] đã nghiên cứu cắt mạch chitosan bằng hiệu ứng đồng vận H_2O_2 /bức xạ gamma coban-60 để chế tạo oligochitosan. Tác giả đã sử dụng chitosan có MW= 91,7kDa và DD= 70, 80, 90% . Phương pháp này được thực hiện bằng cách cho chitosan bị oxyhoa cắt mạch bằng H_2O_2 sau đó chiếu xạ trên nguồn bức xạ tia gamma ^{60}Co với liều chiếu 0-20kGy thì MW giảm xuống còn 15kDa, để làm thức ăn tăng sức đề kháng và trọng lượng cho gà.

Bùi phước Phúc và các cộng sự (2014) [2] đã nghiên cứu sử dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma ^{60}Co với liều chiếu từ 0-40 kGy cho dung dịch 5% α-chitosan trong axit lactic 3% và dung dịch 5% β-chitosan trong axit lactic 3% để tạo α-oligochitosan và β –oligochitosan để ứng dụng trong nông nghiệp. Kết quả cho thấy khối lượng phân tử trung bình của chitosan giảm khi tăng liều chiếu. Hiệu suất cắt mạch dung dịch chitosan bằng bức xạ dạng β cao hơn α chứng tỏ β-chitosan dễ cắt mạch hơn α-chitosan.

1.3.2 Các ứng dụng chiếu xạ để xử lý vật liệu dệt may

Các ứng dụng thực tế về xử lý bức xạ vật liệu đã có từ khi công nghệ này được giới thiệu vào 50 năm trước. Trong lĩnh vực dệt may, kỹ thuật chiếu xạ đã được sử dụng để cải thiện một số tính chất của xơ, sợi, vải thông qua việc khâu và cắt mạch các mạch polyme, tạo loại sợi có đặc tính mới như tính hút ẩm, tính bám dính, tính kháng khuẩn, chống tia tử ngoại… bằng cách ghép với các monome thích hợp nhờ kỹ thuật ghép bức xạ. Một số vật liệu trợ dệt nguồn gốc chitosan có thể tạo được bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma. Bên cạnh đó, chiếu xạ cũng có thể áp dụng để xử lý phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại (chất trợ dệt, chất nhuộm màu…) có trong nước thải ngành dệt [67].

E. Takacs và các cộng sự [46] cho thấy: Sự giảm mức độ polyme hóa từ 1200 xuống còn 330 sau khi chiếu liều 15kGy xuất liều 100Gy/giờ và tiếp tục giảm dần khi chiếu xạ với liều lên đến 100kGy. Ở liều thấp góc hồi nhàu tăng nhẹ so với không chiếu xạ. Quan sát bằng phổ hồng ngoại cho thấy giải hấp thụ đặc trưng của nhóm C=O (tại 1730-1750cm^{-1}) là kết quả của sự phân hủy oxyhoa. Các hiện tượng dạn bề mặt vải cũng được quan sát thấy trên bề mặt hình ảnh SEM của các mẫu chiếu xạ ở liều chiếu 100kGy.

Hongje Kim và Jin-Seok Bae [50], các tác giả đã sử dụng kỹ thuật chiếu xạ chùm điện tử từ máy gia tốc có năng lượng gia tốc cực đại 1MeV để chiếu xạ vải polypropylene, kết quả cho thấy khả năng bắt màu tốt nhất khi vải được hợp nhất với các nhóm axit sulfonic sau

khi chiếu xạ liều 30-75 kGy, vải được nhuộm với thuốc nhuộm cation trong môi trường kiềm.

M.A. Moharram và các cộng sự [64] đã nghiên cứu ảnh hưởng đồng thời của kỹ thuật chiếu xạ và dung môi hữu cơ tới các đặc tính cấu trúc của vải bông. Kết quả cho thấy khi chiếu xạ hỗn hợp hai dung môi (axeton và các bon tetrachloride) đã làm thay đổi đáng kể mức độ oxyhóa và mức độ kết tinh của vải. Sự thay đổi của các mức độ này phụ thuộc vào nồng độ và momen lưỡng cực của các dung môi trong hỗn hợp dung dịch.

Ở Việt Nam đã có đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước: "Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chiếu xạ tia gamma trong ngành dệt" do Tiến sĩ Nguyễn Văn Thông – Viện Dệt May làm chủ nhiệm đề tài và nghiên cứu sinh Lưu Thị Tho là thành viên chính tham gia [11] đã nghiên cứu sử dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma ^{60}Co tới các tính chất của vật liệu dệt và để cắt mạch chitosan có khối lượng phân tử lớn thành các chế phẩm có khối lượng phân tử nhỏ hơn, phù hợp với yêu cầu ứng dụng trong ngành dệt.

TS. Nguyễn Văn Thông và các công sự [11] đã sử dụng bốn loại vải (bông, tơ tằm, polyeste và len pha polyeste) kiểu dệt thoi. Các mẫu vải được chiếu xạ tia gamma ^{60}Co với liều chiếu từ 5-100kGy. Các tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chiếu xạ tới độ bền, tới khả năng nhuộm màu, tới đặc tính bề mặt của bốn loại vải trước và sau chiếu xạ. Kết quả cho thấy các đặc tính của cả bốn mẫu vải sau chiếu xạ không được cải thiện tốt lên, mà thậm chí một số chỉ tiêu còn bị giảm. Nhóm nghiên cứu cho rằng sự tác động của kỹ thuật chiếu xạ không cải thiện được các đặc tính của vật liệu dệt.

Ngoài ra, các tác giả [11] còn nghiên cứu sử dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma ^{60}Co để cắt mạch chitosanViệt Nam nhằm tạo ra chất trợ dệt dùng trong xử lý hoàn tất vật liệu dệt.

Nhóm nghiên cứu đã sử dụng quy trình xử lý cắt mạch chitosan bằng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma^{60}Co được thực hiện như sau:

- Phương pháp nghiên cứu: Chiếu xạ chitosan ở trạng thái khô, sử dụng tia gamma từ nguồn ^{60}Co có tổng hoạt độ phóng xạ khoảng 70kCi, tại trung tâm Chiếu xạ Hà Nội, viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam. Liều hấp thụ được xác định theo phương pháp chuẩn tại Trung tâm.

- Thiết bị sử dụng: Thiết bị chiếu xạ bán công nghiệp RPP150 của Nga tại trung tâm Chiếu xạ Hà Nội thuộc Viện NLNTVN.



Hình 1.7: Bảng nguồn của thiết bị chiếu xạ

Để xác định liều hấp thụ mà đối tượng chiếu xạ nhận được, người ta thường gắn liều kế vào mẫu chiếu và chiếu xạ đồng thời mẫu đã gắn liều kế. Các loại liều kế thường sử dụng tại

trung tâm Chiếu xạ Hà Nội hiện đều thuộc loại liều kế dung dịch: Liều kế Fricke được dùng để đo liều hấp thụ trong khoảng từ 0,1-0,5 kGy, và liều kế ECB (ethylchlorobenzen) dùng để đo liều hấp thụ trong khoảng 1-100 kGy. Các loại liều kế này được sản xuất tại chính Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội theo các phương pháp chuẩn quốc tế và được so sánh với các cơ sở chiếu xạ khác.

*) Vật liệu và hóa chất:

+ Vật liệu: Nhóm nghiên cứu đã sử dụng ba loại chitosan dạng vảy được sản xuất từ vỏ tôm, vỏ ghẹ và xương mực. Các mẫu chitosan được ký hiệu là CTS01, CTS02, và CTS03. Chỉ tiêu kỹ thuật của ba mẫu chitosan được trình bày trong bảng 1.5.

Bảng 1.5: Chỉ tiêu kỹ thuật của chitosan nguyên liệu (nguồn:[11][1])

Mẫu	**Nguồn gốc**	**Khối lượng phân tử trung bình (MW – kDa)**	**Mức độ deacetyl hóa (DD - %)**
CTS01	Chitosan từ vỏ tôm, vỏ ghẹ	69,0	73,6
CTS02	Chitosan từ vỏ tôm, vỏ ghẹ	187,0	72,2
CTS03	Chitosan từ xương mực	345,0	74,3

+ Hóa chất: Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu: Ethanol (99,5%), Axit axetic 100% được mua từ công ty hóa chất DeaJung (Gyonggi, Hàn Quốc). Các hóa chất tinh khiết dùng sản xuất liều kế ECB (ethanol chlorobenzene) gồm acetone, chlorobenzene (CB), benzen, ethanol 99,8% và một số hóa chất phân tích thông dụng khác như natri acetat, kali bromua, và amonium acetat được mua từ hãng Merck (Đức).

*) Phương pháp nghiên cứu

- Chế tạo liều kế: Với mục đích chiếu xạ cắt mạch chitosan ở trạng thái khô, liều chiếu trên 10kGy thường được sử dụng. Vì vậy, trong nghiên cứu này, liều kế ECB đã được sản xuất theo chuẩn ASTM E 1538-99 tại Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội.

- Chuẩn bị các mẫu chitosan và chiếu xạ:

Ba mẫu chitosan khác nhau được nghiền nhỏ thành hạt mịn, sau đó được đóng vào các túi mẫu PE có kích thước 10x10x2,5 cm (dài, rộng, dày), mỗi túi chứa 200 gam chitosan và được hàn kín bằng máy ép nhiệt. Trên mỗi túi mẫu chứa chitosan được đánh dấu theo liều chiếu xạ dự kiến và gắn kèm các liều kế ECB tại những vị trí quy định. Các túi mẫu chứachitosan được đặt vào những vị trí có cùng một suất liều như nhau trong buồng chiếu xạ thuộc trung tâm Chiếu xạ Hà Nội. Quá trình chiếu xạ được thực hiện trong môi trường không khí ở nhiệt độ phòng, thời gian chiếu được tính toán sao cho mẫu chiếu đạt được liều hấp thụ dự kiến từ 25 đến 500kGy. Sau khi chiếu xạ, liều kế được lấy ra, bảo quản trong tối và liều hấp thụ được xác định trên máy đo liều. Đối với mẫu chiếu xạ liều trên 100kGy, sau khi chiếu xạ 1/5 thời gian dự kiến, liều kế được lấy ra và mẫu không còn gắn liều kế được tiếp tục chiếu. Liều hấp thụ ở các mẫu này được ngoại suy bằng 5 lần giá trị liều hấp thụ đo được

[1] Danh mục các công trình đã công bố của luận án [2]

từ liều kế. Các giá trị trung bình của chúng được coi là liều hấp thụ của mẫu chitosan sau chiếu xạ. Giá trị liều hấp thụ thực tế và liều chiếu dự kiến được liệt kê trên bảng 1.6.

Bảng 1.6: Liều hấp thụ trong mẫu chitosan theo thời gian chiếu xạ (nguồn: [11] [2])

Mẫu chiếu xạ	Liều chiếu xạ dự kiến (kGy)	Thời gian chiếu xạ (phút)	Liều hấp thụ đo được (kGy)*
CTS01	25	149,70	25,05
	50	299,40	49,92
	75	449,10	74,98
	100	598,80	100,33
	200	1197,60	200,40
	500	2994,00	501,65
CTS02	25	149,70	24,88
	50	299,40	49,75
	75	449,10	75,42
	100	598,80	99,96
	200	1197,60	199,80
	500	2994,00	498,02
CTS03	25	149,70	25,03
	50	299,40	49,95
	75	449,10	75,26
	100	598,80	99,84
	200	1197,60	201,16
	500	2994,00	499,12

Các kết quả trên bảng 1.6 cho thấy:

Liều hấp thụ thực tế không sai khác nhiều so với liều tính toán lý thuyết. Điều này là do kích thước mẫu tương đối nhỏ nên đạt được độ đồng đều về suất liều. Tùy thuộc vào mật độ mà năng lượng bức xạ sẽ suy giảm theo độ dày. Nếu mật độ của các mẫu chiếu xạ càng lớn thì độ bất đồng đều về liều hấp thụ sẽ càng lớn, làm cho sản phẩm polyme chiếu xạ kém đồng nhất như xử lý phân hủy bằng enzyme cắt mạch. Trong nghiên cứu này, các mẫu chitosan đều được chiếu xạ tại vị trí có suất liều cao nên sản phẩm tạo thành có đặc tính phân tử tương đối đồng nhất. Chính vì sự sai lệch về liều hấp thụ và liều tính toán lý thuyết là không lớn, các mẫu chiếu xạ được ký hiệu theo liều dự kiến để thuận tiện trong các nghiên cứu tiếp theo. Các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ của nghiên cứu, được sử dụng như đối tượng nghiên cứu của luận án này.

1.3.3. Nhận xét chung về ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ để cắt mạch chitosan

- Chitosan và các dẫn xuất của chitosan đã được nhiều nhà nghiên cứu nghiên cứu quan tâm để xử lý cắt mạch bằng tia gamma ^{60}Co ở cả 2 dạng: Khô và dung dịch. Trong các tài liệu đã được tham khảo, có 5 nghiên cứu cắt mạch chitosan ở dạng khô [11, 44, 56, 78, 81], 5 nghiên cứu cắt mạch chitosan ở dạng ướt [1, 2, 3, 44, 102].
- Các nghiên cứu tập trung cắt mạch chitosan ở dạng ướt (dạng hòa tan, trương nở) sử dụng liều chiếu thấp hơn thường nhỏ hơn 50kGy. Tại Việt nam phương pháp này cũng đã được sử dụng nhiều để cắt mạch chitosan và dẫn xuất của chitosan: Trần

[2]Danh mục các công trình đã công bố của luận án [2]

Minh Quỳnh (2012) [102], Bùi Phước Phúc (2014) [2] và mới có 02 luận án Tiến sỹ bảo vệ năm 2015 [2, 3]. Kết quả của các nghiên cứu này cho thấy: Chế phẩm chitosan sau chiếu xạ có MW giảm xuống thấp nhất trong các nghiên cứu là 10kDa [102] khi sử dụng chitosan với MW=60kDa hòa tan thành dung dịch sau đó chiếu xạ với liều 100kGy. Với chế phẩm chitosan có khối lượng phân tử 10kDa thì vẫn chưa có khả năng tan ngay trong nước. Chỉ có một nghiên cứu [1] tạo được chế phẩm chitosan có khả năng tan ngay trong nước (2,3kDa) nhưng nghiên cứu này đã lựa chọn chitosan ban đầu có khối lượng phân tử rất thấp là 25,5kDa được hòa tan thành dung dịch và sử dụng liều chiếu là 48kGy.

- Có 02 nghiên cứu [44, 56] đã cắt mạch chitosan ở dạng khô với liều chiếu là 200-250kGy nhưng khối lượng phân tử của chitosan chỉ giảm từ 207 và 100kDa xuống còn 60 và 30kDa tương ứng.
- Các nghiên cứu trên đều cắt mạch chitosan để ứng dụng trong nông nghiệp và bảo quản hoa quả.
- Lần đầu tiên ở Việt Nam nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ tia gamma ^{60}Co để cắt mạch chitosan sản xuất theo quy mô công nghiệp ở dạng khô với mục đích nhận được các chế phẩm chitosan có khối lượng nhỏ hơn, phù hợp sử dụng làm chất trợ trong ngành dệt [11]. Nghiên cứu sử dụng liều chiếu lên tới 500kGy. Nghiên cứu đã thành công trong việc cắt mạch CTS ban đầu có MW 187 kDa để tạo ra oligochitosan có khối lượng phân tử thấp là 2,6kDa có thể tan ngay trong nước, phù hợp để ứng dụng chúng như một chất kháng khuẩn trong ngành dệt.

1.4 Các phương pháp hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan

Việc sử dụng chitosan trong xử lý hoàn tất vải bông có thể được thực hiện theo các phương pháp chủ yếu là: tận trích, ngấm ép và phương pháp liên tục.

1.4.1 Phương pháp tận trích

Trong phương pháp này, vải được ngâm trong dung dịch có chứa các hóa chất hoàn tất với thời gian xác định để dung dịch hoàn tất ngấm vào trong vật liệu dệt. Các thông số ảnh hưởng tới hiệu quả hoàn tất: Dung tỷ, nồng độ chất kháng khuẩn, chất trợ sử dụng, pH dung dịch, thời gian, nhiệt độ xử lý...

1.4.2 Phương pháp ngấm ép

Theo phương pháp này, vải được các trục dẫn đưa qua máng chứa dung dịch hoàn tất, sau đó được ép với mức ép xác định để kiểm soát lượng dung dịch trên vải và ngấm vào trong vật liệu dệt. Tiếp theo, vải được sấy khô và gia nhiệt để hóa chất tạo liên kết với vải. Thiết bị sử dụng là thiết bị ngấm ép dạng liên tục hay bán liên tục.

Ngoài hai phương pháp trên còn có một số phương pháp khác có thể đưa dung dịch hoàn tất lên vải như phương pháp tráng phủ, phun sương.. Tùy vào điều kiện công nghệ và thiết bị cụ thể mà người ta có thể lựa chọn phương án nào cho phù hợp và đạt hiệu quả cao nhất**.** Nhưng phương pháp tận trích và ngấm ép là hai phương pháp đang được sử dụng phổ biến ở Việt Nam hiện nay.

Trên cơ sở nghiên cứu tham khảo các nghiên cứu trước đây [12, 22, 43, 57, 61, 65, 69, 70, 72, 75, 84, 109, 111, 113, 115, 120] và thực tế điều kiện thiết bị hiện có tại các doanh nghiệp dệt may của Việt Nam, nghiên cứu đã lựa chọn phương pháp ngấm ép – sấy – gia nhiệt là phương pháp hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan.

1.5 Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn và khả năng liên kết của chitosan với vật liệu dệt

1.5.1 Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt

Một số tiêu chuẩn phương pháp thử đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt, đang sử dụng trên thế giới được giới thiệu trong bảng 1.7.

Bảng 1.7: Các tiêu chuẩn phương pháp thử đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt (nguồn: [19])

Phương pháp	Phạm vi ứng dụng	Ghi chú
SN 195920 - 1992	Vải dệt: đánh giá khả năng kháng khuẩn.	Khuếch tán đĩa thạch, đánh giá nửa định lượng.
SN 195921 - 1992	Vải dệt: đánh giá khả năng kháng khuẩn.	
AATCC 30 – 1993	Vật liệu dệt: khả năng chống nấm, mục nát, thối rữa.	
AATCC 147 – 2004	Vật liệu dệt: đánh giá khả năng kháng khuẩn bằng phương pháp vạch song song.	
AATCC 90 – 1982	Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải. Phương pháp đĩa thạch.	
AATCC 174 – 1993	Đánh giá khả năng kháng khuẩn cho thảm.	
JIS L 1902 – 1998	Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn cho ngành dệt.	
SN 195924-1983	Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải dệt theo phương pháp đếm khuẩn lạc.	Đánh giá định tính.
XP G39 – 010-2000	Xác định và đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt và bề mặt polyme.	
AATCC 100 – 2004	Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải được xử lý hoàn tất kháng khuẩn.	Đánh giá định lượng.
ASTM E2149-01	Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải được xử lý hoàn tất kháng khuẩn.	
JIS Z 2911 -1992	Phương pháp đánh giá khả năng chống nấm.	Đánh giá bằng phương pháp trộn đất.
ISO 846 – 1997	Đánh giá hoạt động của vi sinh vật trên nhựa plastic.	
ISO 11721-1-2001	Đánh giá độ bền của hàm lượng xenlulo.	

Ngoài một số tiêu chuẩn được giới thiệu trong bảng trên, còn một số phương pháp khác đã được các nhà khoa nghiên cứu và áp dụng, nhưng chưa được tiêu chuẩn hóa.

Tuy nhiên, bảng 1.4 cho thấy các nghiên cứu xử lý hoàn tất kháng khuẩn cho vật liệu dệt chủ yếu sử dụng phương pháp ASTM E 2149 (7/19 tài liệu tham khảo), AATCC 100 (2/19 tài liệu tham khảo) và AATCC 147 (1/19 tài liệu tham khảo) để đánh giá tính kháng khuẩn của vải trước và sau xử lý.

1.5.1.1 Phương pháp định lượng AATCC 100 - 2004 [24]

a) Nguyên lý đánh giá

Mẫu vải được nuôi cấy với loại vi khuẩn chọn làm thí nghiệm, sau khi nuôi cấy, vi khuẩn được phân lập ra khỏi vải bằng cách lắc trong dung dịch trung hòa. Số vi khuẩn trong dung dịch sẽ được xác định, và phần trăm vi khuẩn suy giảm sẽ được tính toán.

b) Đánh giá kết quả

Tỷ lệ vi khuẩn suy giảm theo công thức sau:

$$R\ (\%) = 100(B-A)/B \quad (1.1)$$

Trong đó:

R: Tỷ lệ vi khuẩn suy giảm,

A: Số lượng vi khuẩn có trong mẫu vải đã được xử lý kháng khuẩn sau thời gian nuôi cấy (18 hoặc 24 giờ),

B: Số lượng vi khuẩn có trong mẫu vải đã được xử lý kháng khuẩn ngay sau khi cấy vi khuẩn (0 giờ tiếp xúc).

$$R\ (\%) = 100(C-A)/C \quad (1.2)$$

C: Số lượng vi khuẩn có trong mẫu vải không xử lý kháng khuẩn ngay sau khi cấy vi khuẩn (0 giờ tiếp xúc).

Nếu C và B tương tự nhau thì chọn số lượng lớn hơn. Nếu như B và C không khác nhau nhiều lắm thì sử dụng giá trị trung bình của B và C.

$$D = (B+C)/2 \quad (1.3)$$

$$R= 100(D-A)/D \quad (1.4)$$

1.5.1.2 Phương pháp định tính AATCC 147 – 2004 [25]

a) Nguyên lý đánh giá

Mẫu vải được xử lý kháng khuẩn và mẫu vải chưa được xử lý được đặt trên mặt đĩa thạch đã được nuôi cấy vi sinh vật trước đó. Sau khi đặt mẫu vải lên mặt đĩa thạch, vùng thạch ở dưới mẫu vải và dọc theo biên mép vải trở nên trong, chứng tỏ khả năng kháng khuẩn của mẫu thử.

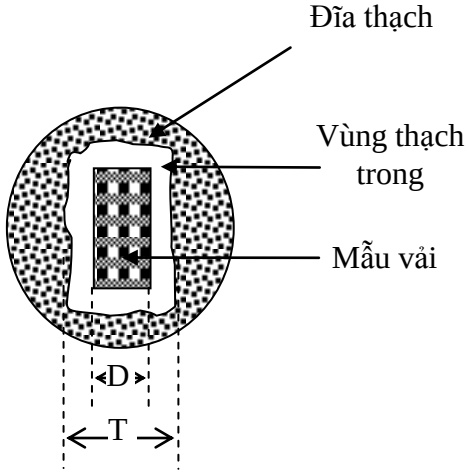
b) Đánh giá kết quả

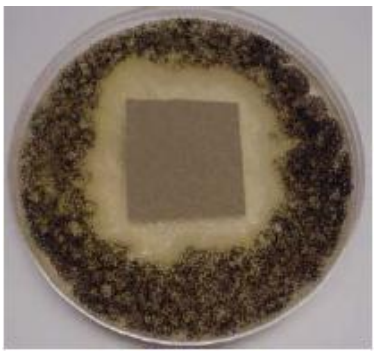
Để đánh giá khả năng kìm hãm sự phát triển của vi khuẩn, xác định vùng thạch bị trong (tức là vùng thạch vi khuẩn không thể phát triển) chạy dọc theo các mép của mẫu vải và ở dưới mẫu vải. Để xác định độ rộng trung bình của vùng này, áp dụng công thức sau:

$$W = (T - D)/2 \quad (1.5)$$

Trong đó :

W : độ rộng của vùng thạch trong (vùng thạch không có vi khuẩn sự phát triển).





Hình 1.8: *Vùng hoạt động xung quanh mẫu vải (thạch trong, không có vi khuẩn phát triển)*

T : độ rộng của cả vùng thạch trong và mẫu vải đo bằng mm.

D : độ rộng của mẫu vải đo bằng mm.

Kích thước của vùng thạch trong có thể cho biết kết quả không thể phân tích được như phương pháp đánh giá định lượng. Mẫu vải đã xử lý kháng khuẩn có thể so sánh với mẫu vải chưa xử lý kháng khuẩn với chủng loại vi khuẩn đã xác định. Báo cáo kết quả bao gồm hình ảnh quan sát vùng kìm hãm hoạt động. Phải không có một khuẩn lạc nào có thể phát triển trong vùng dưới bề mặt mẫu thử tiếp xúc với thạch.

1.5.1.3 Tiêu chuẩn ASTM E 2149-01 [31]

a) Nguyên lý đánh giá

Vải kháng khuẩn được lắc trong dung dịch chứa vi khuẩn đảm bảo sự tiếp xúc của vi khuẩn lên vải. Đánh giá lượng vi khuẩn của dung dịch giảm sau khi lắc.

b) Đánh giá kết quả

Để tính tỷ lệ phần trăm suy giảm của vi khuẩn sau khi tiếp xúc với mẫu thử được sử dụng công thức sau. Kết quả cho biết được cả phần trăm vi khuẩn bị suy giảm khi đo bằng đơn vị số khuẩn lạc trên ml và tỷ lệ chết của vi khuẩn khi tính theo Log_{10} mật độ vi khuẩn.

$$R(\%) = \frac{B - A}{B} x100 \qquad (1.6)$$

Tỷ lệ vi khuẩn chết không đổi (log_{10} của mật độ vi khuẩn) = B – A.

Trong đó:

A = Số khuẩn lạc trong 1ml dung dịch đệm (hoặc log_{10} của mật độ vi khuẩn) trong bình thí nghiệm chứa mẫu thử đã được xử lý kháng khuẩn, sau thời gian tiếp xúc.

B = Thời điểm tiếp xúc "0" Số khuẩn lạc trong 1ml dung dịch đệm (hoặc log_{10} của mật độ vi khuẩn) trong bình thí nghiệm trước khi cho mẫu thử chưa xử lý kháng khuẩn vào.

*) Nhận xét:

Qua nghiên cứu 03 phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải. Các phương pháp AATCC 100 và ASTM E 2149 đều cho vải tiếp xúc với vi khuẩn sống để đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt thông qua số lượng vi khuẩn bị giảm nên cho kết quả khách quan, chính xác và thuyết phục cao. Tuy nhiên phương pháp ASTM E 2149 chỉ cần nuôi khuẩn lạc một lần nên biết được kết quả sau 24h, trong khi phương pháp AATCC 100 cần nuôi khuẩn lạc 2 lần nên chỉ biết được kết quả sau 48h.

1.5.2 Phương pháp đánh giá khả năng liên kết của chitosan với vải bông

Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện [10, 12, 19, 22, 26, 35, 39, 41, 43, 61, 62, 72, 73, 74, 86, 91, 107, 109, 111, 112, 113, 120] để đánh giá sự có mặt cũng như lượng chitosan có trên vải bông sau xử lý hoàn tất kháng khuẩn bằng chitosan. Các phương pháp chính đã được sử dụng là:

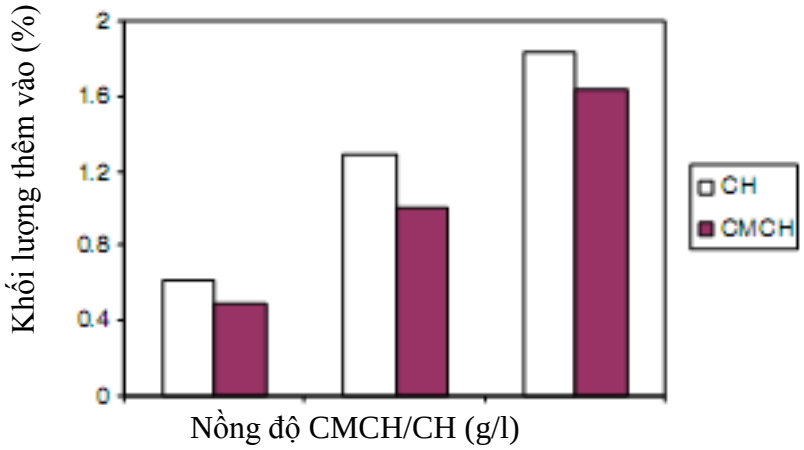
- Đánh giá sự thay đổi khối lượng của vải hoàn tất.
- Đánh giá sự thay đổi bề mặt vải xử lý.
- Đánh giá sự có mặt của nhóm amin của chitosan trên vải bông xử lý.

1.5.2.1 Phương pháp so sánh khối lượng [41]

Cơ sở của phương pháp là so sánh khối lượng của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn. Để thực hiện phương pháp này chỉ cần thiết trang bị một cân phân tích với độ chính xác 10^{-4}.

Deepti Gupta và Adane Haile [41] đã sử dụng phương pháp này để so sánh mức tăng khối lượng của vải bông xử lý bằng chitosan (CH) với khối lượng của vải xử lý bằng carboxymethyl chitosan (CMCH).

Trong nghiên cứu này: các mẫu vải bông sau khi xử lý kháng khuẩn bằng CH hoặc CMCH được giặt sạch bằng nước cất, sấy khô và giữ ở điều kiện tiêu chuẩn trong 24 giờ. Cân khối lượng của các mẫu vải sau xử lý kháng khuẩn so sánh với khối lượng của mẫu vải trước xử lý.



Hình 1.9: Khối lượng tăng thêm của vải bông ở các nồng độ CMCH/CH khác nhau (nguồn :[41])

Hình 1.9 giới thiệu kết quả nghiên cứu về sự tăng thêm khối lượng của vải bông sau xử lý với CH/CMCH. Kết quả trên hình 1.9 cho thấy: tồn tại mối quan hệ trực tiếp giữa nồng độ của CMCH/CH và tỷ lệ tăng khối lượng vải, trong đó, vải bông xử lý bằng CH có khối lượng tăng cao hơn khi xử lý bằng CMCH. Nhóm tác giả cho rằng kết quả này có thể liên quan đến độ nhớt và khả năng hòa tan của CH và CMCH. Chitosan không có ái lực với với vải bông mà chỉ được giữ trên đó bằng liên kết Hydro và lực Van Der Waals. Mặt khác, trong môi trường axit, có thể liên kết cộng hóa trị được tạo thành giữa nhóm hydroxyl của xenlulo và các nhóm cacboxylic của CMCH ở nhiệt độ cao (150^{o}C), giúp cho CMCH liên kết với vải tốt hơn.

- Ưu điểm của phương pháp: Phương pháp thực hiện đơn giản.
- Hạn chế của phương pháp: Yêu cầu cân có độ nhạy rất cao, kết quả đòi hỏi phải có độ chính xác cao vì khối lượng mẫu vải trước và sau xử lý có thể chỉ khác nhau một vài phần nghìn.

  Phương pháp này không được đề cập nhiều trên các nghiên cứu.

1.5.2.2 Phương pháp hình ảnh

Khi đưa dung dịch chitosan và các hóa chất lên vải bông bằng phương pháp ngấm ép, tùy theo độ nhớt của dung dịch có thể sẽ tạo thành một lớp màng chitosan trên bề mặt xơ, lớp màng này có thể liên kết với vải bông bằng các liên kết hydro và Van Der Waals hoặc liên kết cộng hóa trị. Sự có mặt của lớp màng chitosan này có thể làm thay đổi bề mặt xơ và có thể quan sát được khi sử dụng các loại kính hiển vi có độ phóng đại cao.

a) Kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electronic Microscopy) [12, 22, 26, 35, 43, 61, 74, 86, 107, 109, 111, 112, 113, 120]

Kính hiển vi điện tử quét SEM có thể cho phép nhận được hình ảnh của bề mặt mẫu với độ phân giải cao bằng cách sử dụng một chùm tia điện tử quét trên bề mặt mẫu. Ảnh của

mẫu vật nhận được thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.

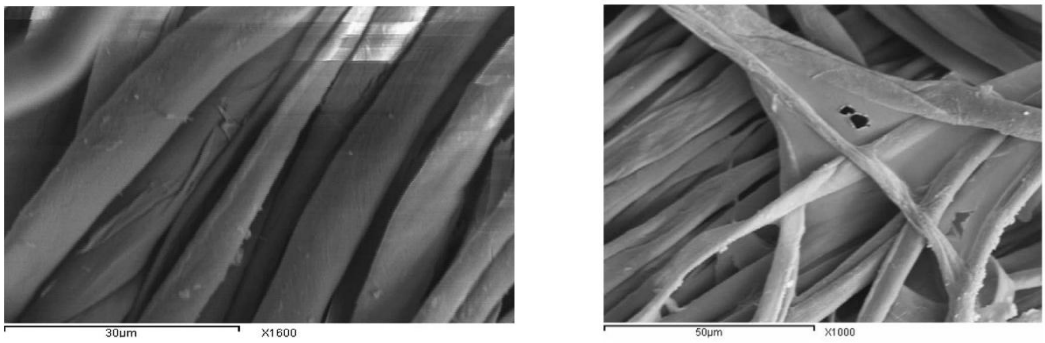
Nguyên lý chung của phương pháp này là sử dụng kính hiển vi điện tử quét để chụp bề mặt các mẫu vải trước và sau xử lý kháng khuẩn để phân tích và so sánh (thường độ phóng đại lên tới 1000-1500 lần).

*) Ưu điểm của SEM

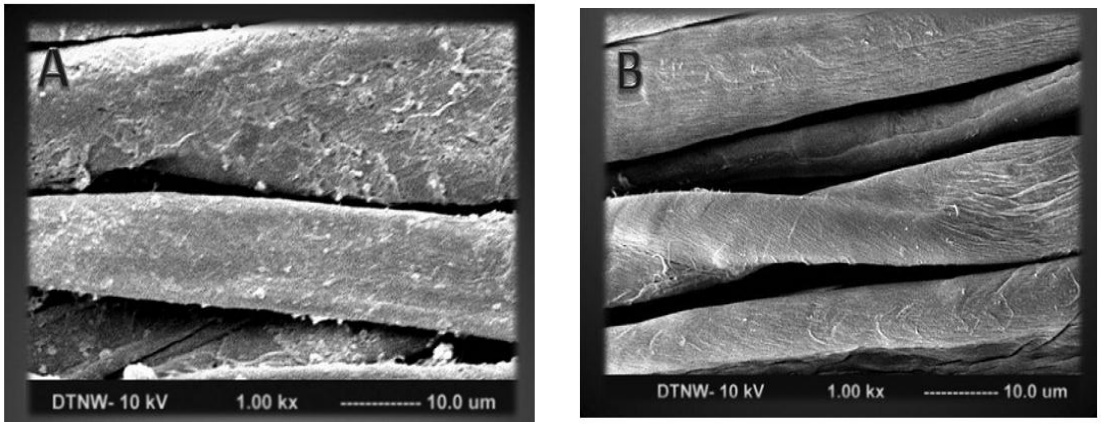
Mặc dù chưa đạt được độ phân giải như kính hiển vi điện tử truyền qua nhưng kính hiển vi điện tử quét lại có điểm mạnh là phân tích mà không cần phá hủy mẫu và có thể hoạt động ở chân không thấp. Một điểm mạnh khác của SEM là các thao tác điều khiển đơn giản hơn so với TEM nên nó rất dễ sử dụng. Hơn nữa giá thành của SEM thấp hơn so với TEM, vì thế SEM đã được các nhà nghiên cứu sử dụng phổ biến hơn so với TEM.

Phương pháp sử dụng kính hiển vi điện tử quét đã được rất nhiều các nhà nghiên cứu [12, 19, 22, 26, 35, 39, 43, 59, 61, 65, 68, 72, 74, 79, 86, 95, 97, 105, 107, 109, 112, 115, 120] sử dụng để quan sát sự tồn tại của chất kháng khuẩn có trên vải nhiều hay ít, tập trung tại các điểm nào, phân bố có đều không? Từ đó có thể cho kết quả định tính về khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt.

Sau đây là một số hình ảnh của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn nhận được khi sử dụng kính hiển vi điện tử quét SEM.



Hình 1.10: Ảnh SEM của bề mặt xơ bông trước (trái) và sau xử lý bằng chitosan (phải) (nguồn :[63])



Hình 1.11: Ảnh SEM của bề mặt xơ bông trước (trái) và sau xử lý bằng chitosan (phải) (nguồn :[87])

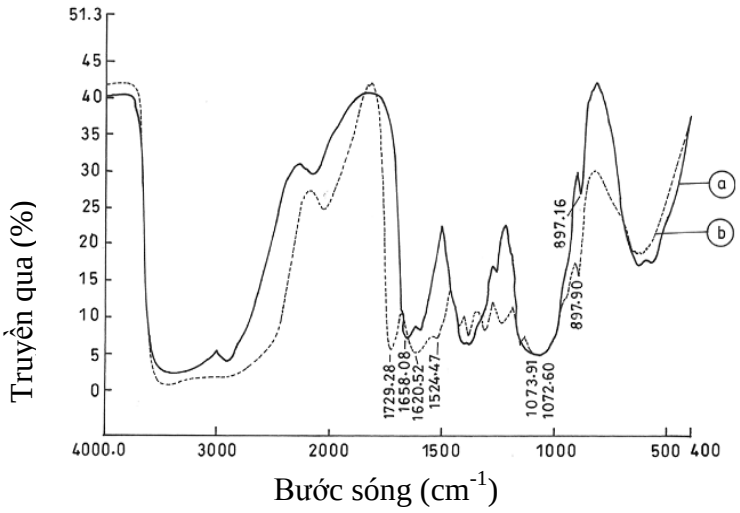
Quan sát bề mặt của xơ bông trên hình 1.10 và hình 1.11 cho thấy mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn có bề mặt trơn mượt hơn mẫu vải bông trước xử lý. Hình ảnh này cho thấy giường như đã có một lớp màng chitosan bao phủ bề mặt xơ bông sau xử lý.

1.5.2.3 Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR là một kỹ thuật được sử dụng nhiều trong phân tích vật liệu. Một phổ hồng ngoại FTIR thể hiện các đặc tính của một mẫu với các đỉnh hấp thụ tương ứng với tần số dao động giữa các liên kết của các nguyên tử trong vật liệu. Mỗi vật liệu khác nhau có sự kết hợp các nguyên tử khác nhau, nên không có hai hợp chất nào có cùng phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại có thể được sử dụng để nhân biết định tính của các liên kết, nhóm chức hay loại vật liệu khác nhau. Hơn nữa kích thước của các đỉnh hấp thụ trên phổ FTIR là chỉ thị trực tiếp về sự có mặt của vật liệu.

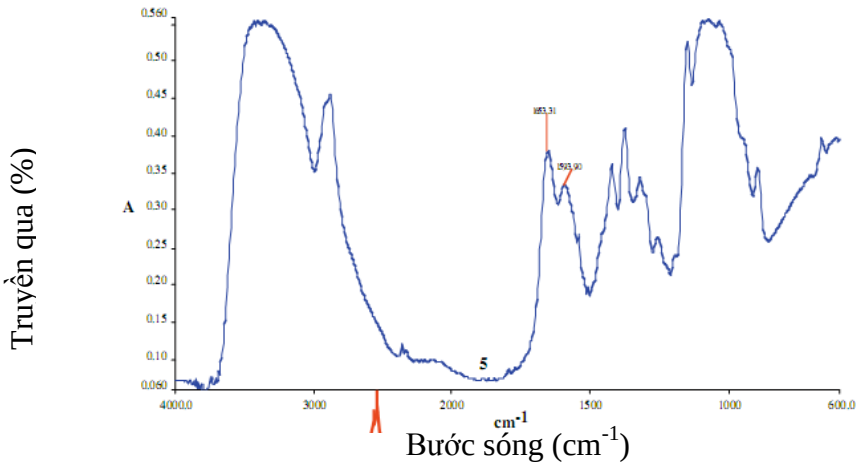
Đã có rất nhiều nghiên cứu sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại để xác định định tính và định lượng sự có mặt của các nhóm chức, hóa chất trên vải [12, 26, 39, 43, 59, 68, 72, 79, 95, 97, 105, 112, 113, 115, 120].

Trong phân tích phổ hồng ngoại FTIR các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan, ảnh phổ nhận được của các mẫu vải sẽ được phân tích để đánh giá sự có mặt của các nhóm amin có trên vải. Sự xuất hiện các nhóm amin trên phổ của vải sau xử lý hoàn tất vải bằng chitosan và sau các lần giặt là dấu hiệu để nhận biết sự có mặt chitosan trên vải. Sau đây là một số phổ FTIR của chitosan và các mẫu vải sau xử lý:



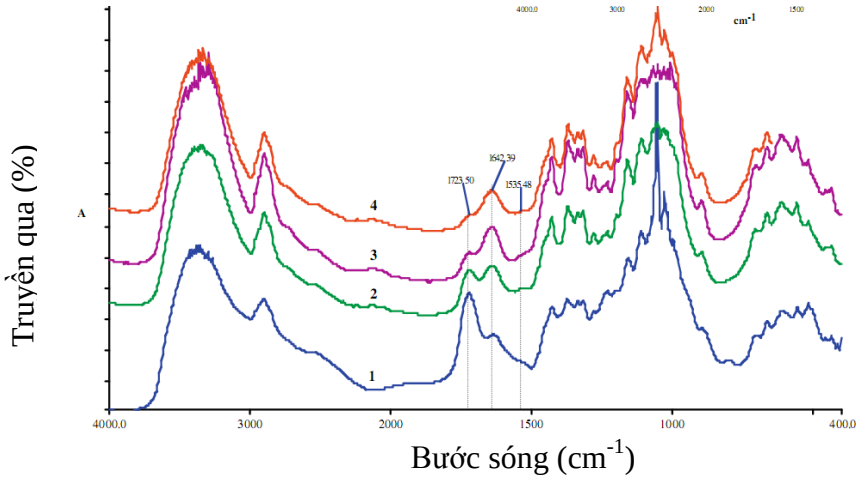
Hình 1.12: Phổ FTIR của chitosan (a) và carboxymethyl chitosan (b) (nguồn:[41])

Deepti Gupta, Adane Haile [41] đã nghiên cứu các mẫu chitosan và carboxymethyl chitosan sử dụng phổ FTIR. Nhóm tác giả báo cáo rằng trên hình 1.12 (a) là phổ FITR của chitosan với sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ tại bước sóng 1658 và 1325 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức của amin bậc một và amin bậc 2. Trên hình 1.12 (b) là phổ FTIR của carboxymethyl chitosan, trên phổ xuất hiện đỉnh hấp thụ tại bước sóng 1730 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (-COOH), những đỉnh hấp thụ tại 1074 cm^{-1} (-C-O-), 1620 và 1520 cm^{-1} (-NH_3^+).



Hình 1.13:Phổ FTIR của chitosan (nguồn:[43])

Kết quả trên hình 1.13 cho biết phổ FTIR của chitosan sử dụng. Diana Alonso và các cộng [43] cho rằng trên phổ FTIR của chitosan có sự xuất hiện của các pick tại các bước sóng 1653 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức amin bậc 1 (NH_2), và 1593 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức amin bậc 2 (NH).



Hình 1.14: Phổ FTIR của xenlulo chiếu xạ xử lý với chitosan, CA và NaH_2PO_4(nguồn:[43])

(1) Ảnh phổ FTIR xử lý 70^oC trong 3 phút,

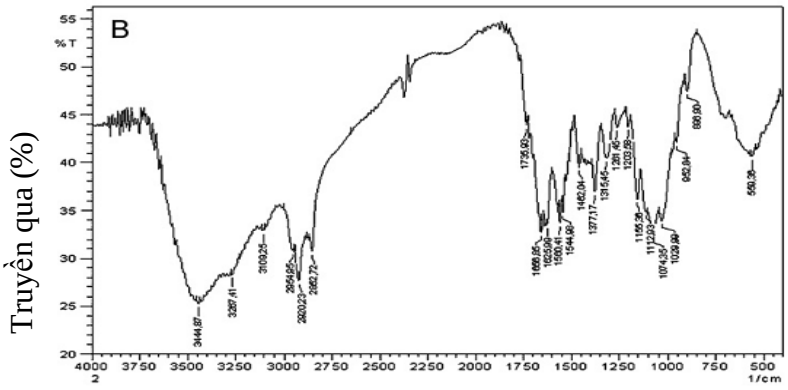
(2) Gia nhiệt 130^oC trong 3 phút,

(3) Sau giặt với xà phòng ionic,

(4) Giặt với dung dịch CH_3COOH (0,1 M).

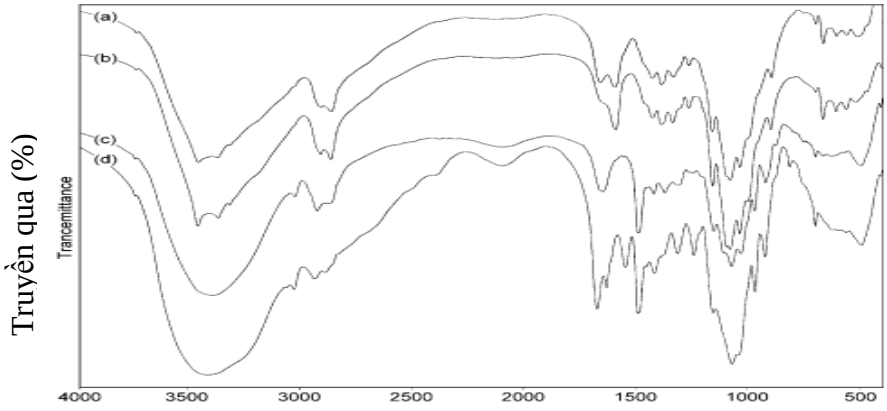
Kết quả trên hình 1.14 cho biết phổ FTIR của xenlulo chiếu xạ xử lý với chitosan, CA và NaH_2PO_4 sử dụng. Diana Alonso và các cộng [43] cho biết rằng trên phổ FTIR (1) là phổ FTIR của mẫu vải xenlulo trước tiên được xử lý tại nhiệt độ 70^oC trong thời gian là 3 phút. Bằng trên phổ FTIR (1) là phổ FTIR của mẫu vải xenlulo trước tiên được xử lý tại nhiệt độ 70^oC trong thời gian là 03 phút. Tiếp theo mẫu vải được gia nhiệt tại nhiệt độ 130^oC trong 3 phút và được thể hiện trên phổ FTIR (2). Sau đó, mẫu vải được đem đi giặt với xà phòng ionic và được thể hiện trên phổ FTIR (3). Cuối cùng, mẫu vải được đem giặt với dung dịch CH_3COOH (0,1M) và phổ FTIR của mẫu vải xenlulo được thể hiện trên phổ (4). Trên phổ FTIR (4) của mẫu vải đã xử lý có sự xuất hiện của các pick tại các bước sóng 1653 và 1642

cm^{-1} tương ứng với nhóm chức amin bậc 1 (NH_2), và 1593 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức amin bậc 2 (NH).



Hình 1.15: Phổ FTIR của chitosan (nguồn:[26])

Kết quả trên hình 1.15 cho biết phổ FTIR của chitosan từ nấm so sánh với ảnh phổ của chitosan tiêu chuẩn của Sigma. Ahmed A. Tayel và các công sự [26] cho rằng trên phổ FTIR của chitosan nấm có sự xuất hiện của các pick tại các bước sóng 3406cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (-OH), 2920cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (C-H), 1651 và 1635cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (N-H), 1377cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (cầu O) và 1068cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (C-O). Trong khi đó, phổ FTIR của chitosan tiêu chuẩn có xuất hiện các pick tại các bước sóng 3444cm^{-1} (-OH), 2920cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (C-H), 1666 và 1625cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (N-H), 1377cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (cầu O) và 1074cm^{-1} tương ứng với nhóm chức(C-O).



Hình 1.16: Phổ FTIR của chitosan thương mại (a), chitosan đã deacetyl (b), HTCC (c), và NMA-HTCC (d) (nguồn:[97])

Sang-Hoon Lim và Samuel M. Hudson [97] cho rằng sự khác biệt giữa chitosan thương mại và chitosan đã được deacetyl hóa. Trên phổ của chitosan thương mại hình 1.16: (a) có sự hấp thụ tại hai đỉnh 1660 và 1595cm^{-1} tương ứng với nhóm chức min bậc một và amin bậc 2. Trên hình (b) sự hấp thụ tại bước sóng 1590cm^{-1}, hình (c) hấp thụ tại bước sóng 1595cm^{-1} (NH), hình (d) hấp thụ tại bước sóng 1545cm^{-1} tương ứng với nhóm chức (NH).

Tổng hợp các tài liệu sử dụng phổ FTIR để nhận biết nhóm amin bậc 1, bậc 2 và bậc 3 được trình bày trong bảng 1.8.

Bảng 1.8: Tổng hợp các bước sóng hấp thụ của nhóm chức amin

Tài liệu tham khảo	Bước sóng (cm^{-1})		
	Amin bậc 1	**Amin bậc 2**	**Amin bậc 3**
99		1570	
48	1590	1550-1560	
49	1652,07-1645,12	1557,19 và 1505,09	
26	1653; 1642	1593	
4		1583 thay đổi thành 1537	
86	1623- 1650	1515 – 1531	1231 – 1240
95	(c): 1650, (d) 1657	(a): 1640, (b): 1640-1635	
84	1658	1325	
114	(a) 1660	(a) 1595, (b): 1590, (c): 1595, (d): 1545	
59	1651 và 1635		

Bảng tổng hợp cho thấy nhóm amin bậc 1 (NH_2) trên phổ FTIR có thể xuất hiện trong khoảng bước sóng từ 1590cm^{-1} đến 1660cm^{-1}, thấy nhóm amin bậc 2 (NH) trên phổ FTIR có thể xuất hiện chủ yếu trong khoảng bước sóng từ 1515cm^{-1} đến 1593cm^{-1}, tuy nhiên tài liệu [79] lại cho rằng đỉnh phổ tại bước sóng 1640 và 1635cm^{-1} thuộc về nhóm amin bậc 2. Nhóm amin bậc 3 có thể xuất hiện tại bước sóng 1231 – 1240cm^{-1}.

1.5.2.4 Phương pháp hóa học

Chitosan có cấu tạo hóa học khá tương tự như xenlulo bông. Điểm khác biệt giữa chitosan và xenlulo bông là sự có mặt của các nhóm amin tại vị trí nguyên tử cacbon số 2 của gốc gluco thay vì nhóm hydroxyl trong phân tử của bông. Vì vậy đã có nhiều nghiên đã nhận biết sự có mặt của nhóm amin (NH_2) trên vải bông sau xử lý với chitosan để đánh giá sự có mặt và mức độ tham gia của chitosan trong xử lý hoàn tất vải bông. Có thể phân tích định lượng hàm lượng nitơ hoặc hàm lượng của nhóm amin NH_2 bằng phương pháp Kjeldahl và phương pháp nhuộm mầu.

a) Phương pháp phân tích hàm lượng nitơ - Phương pháp Kjeldahl

- Vô cơ hóa mẫu
- Chưng cất đạm
- Chuẩn độ H_2SO_4 dư
- Hàm lượng % nitơ tổng số được tính theo công thức:

$$N\ (mg\%) = \{1,42 * (V_1-V_2)*100/a\}*2 \quad (1.7)$$

Trong đó:

+ V_1: số ml H_2SO_4 cho vào bình hứng; V_2: số ml NaOH 0,1N đã chuẩn độ.
+ a số miligam nguyên liệu
+ 1,42: hệ số, cứ 1ml H_2SO_4 dùng để trung hòa NH_4OH thì tương đương với 1,42mg Nitơ.

Phương pháp Kjeldahl cho biết được hàm lượng % nitơ có trên vải sau xử lý kháng khuẩn, phương pháp này cho kết quả tương đối chính xác. Một số nghiên cứu đã sử dụng phương pháp này [10, 73].

b) Phương pháp nhuộm màu

Phương pháp nhuộm màu để xác định sự tồn tại của chitosan trên vải. Trong phương pháp này, người ta sử dụng thuốc nhuộm có thể tạo liên kết hóa học với nhóm NH_2 của chitosan, thông qua lượng thuốc nhuộm mất đi trong dung dịch (do tạo liên kết với chitosan trên vải bông) có thể xác định được lượng chitosan có trên vải bông. Do đó, có thể sử dụng phương pháp nhuộm màu để thực hiện phân tích định tính hoặc định lượng chitosan có trên

vải. Các loại thuốc nhuộm axit thường được sử dụng để đánh giá được lượng nhóm NH_2 có trên vải từ đó suy ra lượng chitosan. Việc sử dụng thuốc nhuộm axit để xác định lượng chitosan trên vải cho kết quả khá chính xác và được nhiều nhà nghiên cứu đã sử dụng trong các nghiên cứu của họ [35, 39, 41, 62, 71, 72, 91, 111].

1.6 Kết luận phần tổng quan và hướng nghiên cứu của luận án

1.6.1 Kết luận phần tổng quan

- Chitosan là một polysaccarit được sản xuất từ các phế thải của công nghiệp thủy sản (vỏ tôm, cua, sò, ốc…) có rất sẵn ở Việt Nam. Chitosan là một polyme thiên nhiên có một số đặc tính đặc biệt như khả năng phân hủy sinh học, không độc hại, đặc tính cation và đặc biệt là khả năng kháng khuẩn.
- Chitosan đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong lĩnh vực y tế, mỹ phẩm, bảo quản thực phẩm và dệt may… nhưng chitosan được ứng dụng mạnh nhất trong lĩnh vực kháng khuẩn. Các nghiên cứu ứng dụng chitosan trong dệt may bao gồm một dãy rộng các lĩnh vực: kéo sợi chitosan, ứng dụng chitosan trong xử lý trước, trong nhuộm, trong hoàn tất vật liệu dệt cũng như trong lĩnh vực xử lý nước thải nhuộm, nhưng phổ biến nhất là để tạo chức năng kháng khuẩn cho vật liệu dệt.
- Việt Nam cũng đã sản xuất được chitosan chủ yếu sử dụng làm thức ăn nuôi tôm và trong nông nghiệp.
- Tại Việt Nam cũng đã có một nghiên cứu công nghệ kháng khuẩn cho vải bông sử dụng CTS sản xuất quy mô phòng thí nghiệm [12, 84]. Mới đây (2013) một nghiên cứu khác cũng đã sử dụng CTS sản xuất theo quy mô công nghiệp để hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông và PE-CO [11].
- Tuy nhiên việc sử dụng chitosan trong công nghiệp dệt có một số khó khăn do chitosan không tan trong nước, dung dịch chitosan có độ nhớt cao đặc biệt đối với chitosan có khối lượng phân tử lớn. Để có thể sử dụng chitosan phù hợp với các ứng dụng trong ngành dệt, đạt được các tính năng mong muốn, chitosan có thể được cắt mạch thành các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp hơn. Việc giảm khối lượng phân tử của chitosan có thể được thực hiện bằng nhiều kỹ thuật khác nhau, trong đó kỹ thuật chiếu xạ chitosan ở trạng thái khô bằng tia gamma là kỹ thuật phù hợp để tạo ra chế phẩm chitosan sử dụng trong ngành dệt. Tuy nhiên các công bố cho thấy bằng phương pháp này mới tạo ra được CTS có MW bằng 60 kDa [44], chế phẩm này chưa tan trong nước, vẫn cần thời gian khá lâu và môi trường axit để hòa tan. *Hơn nữa, chưa có nghiên cứu nào sử dụng chitosan sau chiếu xạ làm chất kháng khuẩn cho vật liệu dệt. Như vậy ngoài việc nghiên cứu tìm ra các điều kiện chiếu cần thiết để tạo ra được CTS có khối lượng phân tử nhỏ có thể tan ngay trong nước phù hợp sử dụng trong ngành dệt, thì việc nghiên cứu cấu trúc hóa lý của chitosan sau chiếu xạ và khả năng sử dụng chúng như chất kháng khuẩn cho vật liệu dệt có ý nghĩa cấp thiết đối với ngành dệt may Việt Nam.*
- Phần lớn các nghiên cứu sử dụng phương pháp: ngấm ép - sấy - gia nhiệt để đưa chitosan và các hóa chất lên vải.
- Kết quả cho thấy vải sau xử lý bằng chitosan có khả năng kháng khuẩn với cả vi khuẩn Gram âm, Gram dương và nấm.
- Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải: Phương pháp lắc động theo tiêu chuẩn ASTM E 2149-01 được nhiều nghiên cứu sử dụng, một số ít các nghiên cứu sử dụng tiêu chuẩn AATCC 100 và AATCC 147.

- Đánh giá chitosan có trên vải: Các nghiên cứu đã sử dụng ảnh SEM, phổ FTIR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phương pháp kjeldahl...
- Phần lớn các nghiên cứu mới nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số công nghệ của quá trình xử lý hoàn tất đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý.
- Một số rất ít nghiên cứu (03 tài liệu tham khảo) đã đề cập đến ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý. ***Tuy nhiên các nghiên cứu đều chưa đề cập đến nguồn gốc của CTS có MW thấp.***
- Độ bền kháng khuẩn của vải sau các lần giặt là một chỉ tiêu chất lượng quan trọng của vải, tuy nhiên, hiện nay mới có ít nghiên cứu đề cập đến độ bền kháng khuẩn của vải sau giặt (5/19 tài liệu tham khảo) và hầu hết các nghiên cứu này đều khảo sát ảnh hưởng của các thông số công nghệ (mức ép, nhiệt độ và thời gian gia nhiệt) đến độ bền kháng khuẩn của vải sau các lần giặt. Mới chỉ có (1/19 tài liệu tham khảo) đề cập đến mối liên hệ giữa MW của CTS đến độ bền kháng khuẩn sau các lần giặt. ***Trong các tài liệu đã tham khảo, chưa tìm thấy các công bố về ảnh hưởng chất liên kết ngang đến độ bền kháng khuẩn của vải sau các lần giặt.***
- ***Đặc biệt, trong các tài liệu đã tham khảo, chưa tìm thấy các công bố nghiên cứu ảnh hưởng một cách hệ thống các đặc tính của CTS sử dụng (MW, nguồn gốc CTS) và chất liên kết ngang đến độ bền kháng khuẩn của vải sau các lần giặt.***
- Một hạn chế của vải xử lý kháng khuẩn bằng chitosan thường gặp là vải bị vàng, cứng và ráp bề mặt, hiện tượng vải sau xử lý bị cứng và ráp bề mặt có thể là do chitosan sử dụng có MW cao nên dung dịch chitosan khó thấm sâu vào bên trong xơ, gây cứng và ráp bề mặt vải. Độ cứng và độ ráp bề mặt của vải có ảnh hưởng lớn đến tính tiện nghi của chúng.
- Một số nghiên cứu đã xử lý kháng khuẩn cho vải kết hợp với xử lý chống nhàu, chống thấm, chống tia UV...

1.6.2 Hướng nghiên cứu của luận án

Từ các kết luận trong phần tổng quan trên, luận án lựa chọn một số hướng nghiên cứu sau:

- Nghiên cứu lựa chọn chitosan để sử dụng cho nghiên cứu ảnh hưởng của MW của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông:
  - Kiểm tra các đặc tính kỹ thuật của các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ.
  - Nghiên cứu tách phân đoạn chitosan sau chiếu xạ.
- Nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam trước và sau cắt mạch từ chúng để hoàn tất chức năng kháng khuẩn cho vải bông:
  - Nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan trước và sau cắt mạch đến khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải sau xử lý bằng chitosan.
  - Nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và loại chitosan sử dụng (khối lượng phân tử và nguồn gốc của chitosan) đến khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn cũng như các tính chất cơ lý của vải sau xử lý bằng chitosan.

CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

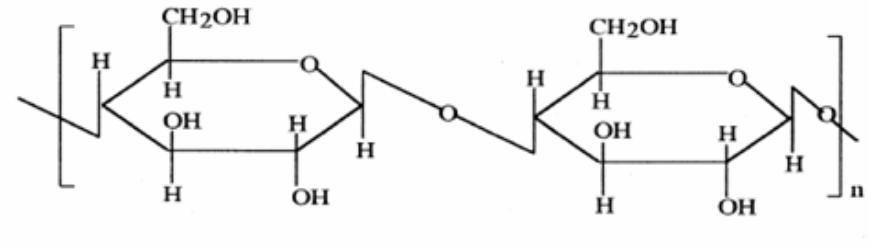
Đối tượng nghiên cứu chính của luận án là:

- Vải bông sau tiền xử lý.
- Các mẫu chitosan nguyên liệu (69, 187 và 345kDa được sản xuất tại công ty TNHH MTV chitosan Việt Nam) và các mẫu chitosan sau cắt mạch từ chúng được cung cấp từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước mã số: *06/HĐ-ĐT2010/ĐVPX* [11].
- Các chất liên kết ngang.

2.1.1 Vải bông

Vải bông là loại vải có tiềm năng ứng dụng nhiều trong lĩnh vực may mặc bởi các tính chất ưu việt: mềm mại, thoáng khí, thấm hút mồ hôi, đảm bảo tính tiện nghi và đặc biệt không gây dị ứng cho người mặc, vì các lý do trên vải được sử dụng rộng rãi trong may mặc dân dụng và chuyên dụng. Nhưng bên cạnh đó khi sử dụng vải bông cũng có một số nhược điểm như dễ bị vi khuẩn tấn công, dễ nhàu, dễ bị lão hóa khi xử lý ở nhiệt độ cao. Khả năng giữ ẩm cao của xơ bông, kết hợp với các thành phần như protein, mỡ, khoáng có trong xơ là môi trường khá lý tưởng để vi khuẩn xâm nhập, trú ngụ và phát triển trên vải đặc biệt đối với các mục đích sử dụng trong môi trường độ ẩm và nhiệt độ cao thuận lợi cho vi khuẩn phát triển như quần áo lót, tất, khăn tắm, khăn lau nhà bếp hay sản phẩm dệt trong môi trường y tế. Vì vậy xử lý kháng khuẩn cho vải bông là yêu cầu của nhiều sản phẩm may mặc dân dụng và chuyên dụng, tuy nhiên quá trình xử lý kháng khuẩn đòi hỏi đáp ứng các tiêu chí về an toàn sinh thái sản xuất và môi trường, đặc biệt sản phẩm phải đảm bảo tính sinh thái may mặc. Từ các yêu cầu trên, việc sử dụng chitosan được cho là chất kháng khuẩn thiên nhiên rất thân thiện với môi trường để xử lý kháng khuẩn cho vải bông sẽ là giải pháp hoàn hảo.

Xenlulo là thành phần chính của xơ bông (chiếm 94 – 96%) [9]. Mạch đại phân tử của xenlulo tạo thành từ các khâu đơn giản nhất là anhiđric d-gluco (hay gọi tắt là gốc gluco) liên kết với nhau bằng mối liên kết glucozit ở nguyên tử cacbon 1-4. Mỗi gốc gluco (trừ hai gốc ở đầu mạch) chứa ba nhóm hydroxyl (OH) ở các nguyên tử cacbon thứ 2, 3 và 6. Các nhóm chức này làm cho xenlulo có khả năng hút ẩm tốt và có khả năng tham gia vào phản ứng trong các môi trường axit và môi trường kiềm.



Hình 2.1: Cấu trúc hóa học của xenlulo (nguồn:[79])

Vải bông sử dụng trong nghiên cứu xử lý kháng khuẩn của luận án là vải bông dệt thoi, kiểu dệt vân chéo được sản xuất tại công ty cổ phần Dệt Nam Định. Vải đã được xử lý trước qua các công đoạn: đốt lông, rũ hồ, nấu, tẩy, làm bóng và giặt sạch hóa chất (pH = 7). Các chỉ tiêu kỹ thuật chính của vải nghiên cứu được nêu trong bảng 2.1.

Bảng 2.1: Các chỉ tiêu kỹ thuật của vải bông

Kiểu dệt	Chi số sợi (Ne)		Mật độ vải (sợi/10cm)		Khối lượng (g/m^2)
	Dọc	Ngang	Hướng dọc	Hướng ngang	
Chéo 2/1	34	16	410	175	230

2.1.2 Chitosan Việt Nam

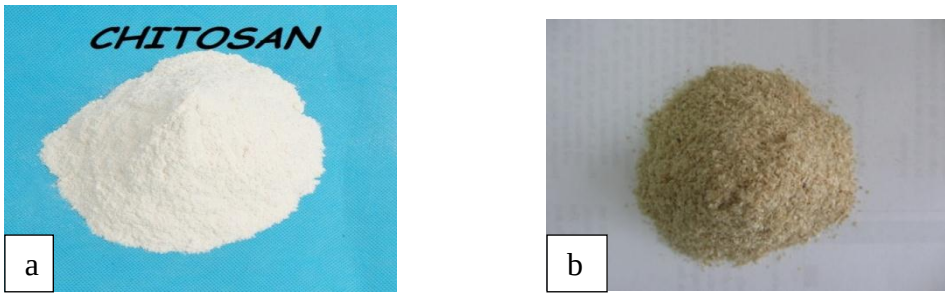
Như đã trình bày trong mục 1.1, chitosan là dẫn xuất deacetylate của chitin, là polysacharid nhiều thứ hai sau xenlulo được tìm thấy trong tự nhiên. Chitin là thành phần chính của vỏ các loại giáp xác, có từ nguồn nguyên liệu thủy sản dồi dào chiếm 1/3 tổng sản lượng nguyên liệu thủy sản ở Việt Nam. Trong công nghiệp chế biến thủy sản xuất khẩu, tỷ lệ cơ cấu các mặt hàng đông lạnh giáp xác chiếm từ 70 - 80% công suất chế biến. Hàng năm các nhà máy chế biến đã thải bỏ một lượng phế liệu giáp xác khá lớn khoảng 70.000 tấn/năm [51].

Tại Việt Nam đã có nhiều nơi nghiên cứu và sản xuất chitosan như: viện Hóa học, viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên - Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, khoa Hóa học - Trường Đại học Quốc gia Hà Nội, viện Nghiên cứu Hải sản Hải Phòng, viện Nghiên cứu Thủy hải sản II Thành Phố Hồ Chí Minh, trường Đại học Y Dược TP. Hồ Chí Minh, viện Công nghệ Hóa học TP. Hồ Chí Minh....Tuy nhiên, các nghiên cứu và sản xuất chitosan mới chỉ dừng lại ở qui mô phòng thí nghiệm. Công ty TNHH MTV chitosan Việt Nam tại Kiên Giang đã nghiên cứu và sản xuất chitosan công nghiệp với sản lượng 5 tấn/năm. Đây là nguồn nguyên liệu tiềm năng nếu việc đưa chitosan vào ứng dụng để sản xuất vải kháng khuẩn thành công.

Vì vậy, luận án đã lựa chọn chitosan công nghiệp được sản xuất tại công ty TNHH MTV chitosan Việt Nam có khối lượng phân tử 187kDa và hai chế phẩm chitosan sau cắt mạch từ nó để thực hiện các nghiên cứu hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông. Ba loại chitosan này được kế thừa từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước [11]. Chỉ tiêu kỹ thuật của các loại chitosan sử dụng trong nghiên cứu được nêu trong bảng 2.2:

Bảng 2.2: Chỉ tiêu kỹ thuật của chitosan sử dụng làm chất kháng khuẩn trong nghiên cứu

Mẫu	Khối lượng phân tử trung bình (MW - kDa)	Mức độ deacetyl (DD - %)	Hệ số đa phân tán (PDI)
CTS02	187,00	72,20	-
CTS02-PD1	50,00	75,25	1,73
CTS02-PD6	2,60	77,03	1,38



Hình 2.2: Mẫu chitosan thương mại (a) và chitosan sử dụng trong nghiên cứu (b)

2.1.3 Các chất liên kết ngang

Chitosan và vải bông không thể liên kết hoá trị với nhau. Để tạo được liên kết hóa trị bền vững giữa vải bông và chitosan người ta phải tạo ra các cầu nối giữa vải bông và chitosan thông qua các chất liên kết ngang.

Qua các tài liệu nghiên cứu tổng quan về hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông (bảng 1.5) cho thấy: vải bông được xử lý với chitosan có khả năng kháng khuẩn. Tuy nhiên khả năng kháng khuẩn của vải bông chỉ xử lý với riêng chitosan không bền với quá trình giặt nhiều lần trong quá trình sử dụng. Để có được hiệu quả kháng khuẩn bền với nhiều lần giặt, các nghiên cứu sử dụng một số chất liên kết ngang như: CA, BTCA, hợp chất N- dimetylol dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Kết quả tổng quan cho thấy rằng:

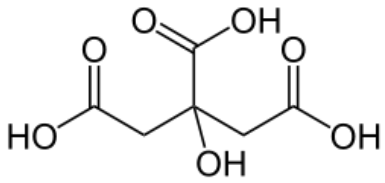
- CA được sử dụng nhiều nhất trong các nghiên cứu vì giá thành rất rẻ, mặc dù khi sử dụng CA thì vải sau xử lý sẽ bị vàng và giảm độ bền.
- So sánh với DMDHEU thì BTCA cho khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn cao hơn [57]. Tuy nhiên có nhiều lý do giải thích tại sao chất liên kết ngang này chưa được ngành xử lý hoàn tất hàng dệt chấp nhận:

+ BTCA là loại bột có độ hòa tan với nước thấp, tối đa là 130g/l.
+ BTCA khó khăn được chấp nhận trên thị trường vì giá thành quá cao.
+ Quá trình tạo liên kết ngang yêu cầu nhiệt độ cao.

- Vì vậy, nghiên cứu này lựa chọn chất liên kết ngang CA với chất xúc tác SHP cùng với chitosan để nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn cho vải bông. Tiếp theo, nghiên cứu tiếp tục lựa chọn chất liên kết ngang Arkofix NET (DMDHEU) đang được sử dụng phổ biến hiện nay trong công nghệ hoàn tất chống nhàu cho vải bông để so sánh với CA như vai trò chất liên kết ngang.

2.1.3.1 Axit Citric ($C_6H_8O_7$)

Axit Citric (CA) là một axit hữu cơ yếu và nó được tìm thấy trong các loại trái cây như chanh. Trong quá trình hoàn tất kháng khuẩn vải bông, CA vừa có vai trò là chất tạo liên kết ngang giữa chitosan và vải bông, đồng thời có tác dụng làm chitosan dễ hòa tan hoàn toàn, nhất là với các sản phẩm chitosan có khối lượng phân tử lớn trên 10kDa. Công thức hóa học của axit Citric được thể hiện trên hình 2.3:



Hình 2.3: Công thức hóa học của axit Citric (nguồn:[12])

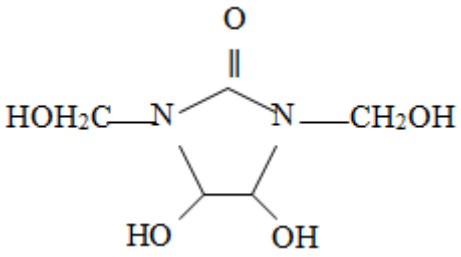
Do trong phân tử có chứa 03 nhóm cacboxyl, axit Citric được dự đoán có thể đồng thời phản ứng với nhóm hydroxyl có trong xenlulo và chitosan hay với nhóm amin có trong chitosan để tạo liên kết ngang giữa bông và chitosan. Đây chính là lý do luận án lựa chọn CA như chất liên kết ngang làm đối tượng nghiên cứu.

Natri Hypophostphite (SHP) được sử dụng như một chất xúc tác trong quá trình thực hiện phản ứng tạo liên kết ngang giữa mạch phân tử của xenlulo và chitosan.

2.1.3.2 Arkofix NET

Arkofix NET là tên thương mại của hợp chất N- metylol dihydroxy ethylene urea (DMDHEU), thuộc nhóm chất tạo liên kết ngang ít formaldehyt chuyên dùng cho xử lý hoàn tất chống nhàu, ổn định kích thước cho vật liệu dệt chứa xơ xenlulo và hỗn hợp của chúng với xơ tổng hợp. Một ưu điểm của Arkofix NET là có khả năng hạn chế hiện tượng vàng vải

và mức giảm độ bền thấp khi sử dụng làm chất chống nhàu. Sản phẩm hoàn tất với Arkofix NET đáp ứng yêu cầu Eco-tex 100 cho sản phẩm may mặc tiếp xúc với da (hàm lượng formaldehyt trên mặt hàng thấp hơn 75ppm). Arkofix NET được cung cấp bởi công ty TNHH Clariant Việt Nam.



Hình 2.4: Công thức cấu tạo hóa học của Arkofix NET

Do trong phân tử của Arkofix NET (hình 2.4) có chứa 02 nhóm hydroxyl metyl. Khi xử lý chống nhàu cho các loại vải xenlulo, các nhóm hydroxyl này sẽ tham gia vào phản ứng với các nhóm hydroxyl của mạch phân tử xenlulo tạo nên liên kết ngang, làm cho xenlulo có cấu trúc mắt lưới và ít nhàu. Còn trong trường hợp này, Arkofix NET được dự đoán có thể phản ứng với nhóm hydroxyl có trong xenlulo và chitosanhay với nhóm amin có trong chitosan bằng liên kết ete để tạo liên kết ngang giữa các mạch phân tử của xenlulo bông và chitosan hoặc liên kết tay ba xenlulo – Arkofix NET – Chitosan – xenlulo theo nhiều phương án khác nhau. Đây cũng chính là lý do luận án lựa chọn Arkofix NET như một chất liên kết ngang để so sánh với CA.

Catalyst NKC được sử dụng như là một chất xúc tác trong phản ứng tạo liên kết ngang giữa Arkofix NET với các mạch phân tử của xenlulo và chitosan.

2.2 Nội dung nghiên cứu

2.2.1 Nghiên cứu đặc tính kỹ thuật và tách các phân đoạn của các mẫu chitosan sau chiếu xạ tia gamma

2.2.1.1 Nghiên cứu đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan sau chiếu xạ

Các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ được kiểm tra hai đặc tính quan trọng ảnh hưởng tới khả năng ứng dụng của chúng: khối lượng phân tử (MW) và mức độ deacetyl hóa (DD).

2.2.1.2 Nghiên cứu tách các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ

Các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ được lọc tách lấy phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử phân bố đồng đều trong khoảng hẹp theo mục đích sử dụng.

2.2.1.3 Nghiên cứu đặc tính tan của các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ

Các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ được thử tính tan, lựa chọn được chế phẩm chitosan phù hợp ứng dụng trong ngành dệt.

2.2.2 Nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng trong xử lý kháng khuẩn cho vải bông

2.2.2.1 Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông được xử lý bằng chitosan

Nghiên cứu sử dụng 03 loại chitosan như bảng 2.2 với chất liên kết ngang CA để xử lý kháng khuẩn cho vải bông, kết quả:

- Đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan sử dụng đến khả năng diệt khuẩn của vải sau xử lý.
- Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chitosan sử dụng đến khả năng diệt khuẩn của vải sau xử lý.

2.2.2.2 Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý với chitosan sau các lần giặt

Nghiên cứu này cũng sử dụng 03 loại chitosan như bảng 2.2 với chất liên kết ngang CA để xử lý kháng khuẩn cho vải bông, vải bông sau xử lý được giặt nhiều lần. Đánh giá độ bền kháng khuẩn của vải sau xử lý theo 02 quy trình:

- Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông sau xử lý được giặt 05 chu trình bằng cách kiểm tra trong 1 lần thí nghiệm khả năng kháng khuẩn của vải được xử lý kháng khuẩn với 03 loại chitosan khác nhau và sau 05 lần giặt với nồng độ chitosan hoặc 0,1 hoặc 0,3 hoặc 1,0%.

- Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông sau nhiều lần giặt bằng cách kiểm tra trong 1 lần thí nghiệm khả năng kháng khuẩn của vải được xử lý kháng khuẩn với 03 loại chitosan khác nhau tại nồng độ 0,1% và sau 10, hoặc 15, hoặc 20, hoặc 25 lần giặt.

- Ảnh hưởng của số lần giặt tới khả năng kháng khuẩn của vải bông xử lý với chitosan bằng cách kiểm tra khả năng kháng khuẩn của vải được xử lý với chitosan có MW 50kDa tại 0,1% nhưng sau 5, 10, 15, 20, 25 lần giặt.

- Để chứng minh vải sau xử lý có khả năng kháng khuẩn chính là nhờ chitosan, nghiên cứu đã tìm cách xác định định tính và định lượng lượng chitosan có trên vải bông sau xử lý bằng 02 phương pháp khác nhau:

+ Phương pháp nhuộm màu sử dụng thuốc nhuộm axit.

+ Phương pháp đo lượng nitơ có trên vải.

2.2.2.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và tính chất cơ lý của vải bông xử lý bằng chitosan

Nghiên cứu này đã xử lý kháng khuẩn cho vải bông bằng 02 loại chitosan CTS02 (MW=187kDa) và CTS02-PD6 (MW=2,6kDa) và 02 loại chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET), 04 loại vải sau xử lý được giặt 20 lần.

- Kiểm tra khả năng diệt khuẩn của vải sau xử lý để đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW tới khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý.

- Kiểm tra khả năng diệt khuẩn của 04 loại vải trên trong cùng 1 thí nghiệm sau 5, hoặc 10, hoặc 15, hoặc 20 lần giặt để đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW tới độ bền kháng khuẩn của vải theo các lần giặt.

- Xác định lượng chitosan có trên 04 loại vải sau xử lý vải và sau 5, 10, 15, 20 lần giặt bằng các phương pháp:

+ Xác định hàm lượng nhóm amin có trên vải bông sau xử lý bằng phương pháp nhuộm màu.

+ Phương pháp đo lượng Nitơ có trên vải.

+ Sử dụng máy hiển vi điện tử quét FE-SEM để xác định hàm lượng nguyên tố Nitơ có trên vải để kiểm tra kết quả của 02 phương pháp trên.

- Để có thể lựa chọn được quy trình công nghệ phù hợp khi xử lý kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan theo mục đích sử dụng vải. Nghiên cứu đã thực hiện kiểm tra các tính chất cơ lý của 04 loại vải sau xử lý kháng khuẩn, đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW tới tính chất cơ lý của vải sau xử lý, từ kết quả này và các kết quả về khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải, đề xuất lựa chọn loại chitosan và chất liên kết ngang phù hợp để có được loại vải kháng khuẩn theo với mục đích sử dụng.

2.3 Phương pháp nghiên cứu

2.3.1 Phương pháp kiểm tra đặc tính kỹ thuật và tách phân đoạn của chế phẩm chitosan sau chiếu xạ tia gamma

2.3.1.1 Phương pháp kiểm tra đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan sau chiếu xạ

a) Khối lượng phân tử của chitosan được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt

Trong nghiên cứu này, phương pháp đo độ nhớt được sử dụng để xác định khối lượng phân tử trung bình của mỗi loại chế phẩm chitosan thu được.

Các mẫu chitosan được hòa tan trong hỗn hợp dung môi gồm sodium axetat (CH_3COONa 0,2 M) và axit axetic (CH_3COOH 0,5 M) thành các dung dịch có nồng độ từ thấp đến cao (0,05; 0,1; 0,2; 0,5%).

Dung môi (t_o) trong mao quản của nhớt kế Ubbelodhe (Canon, Nhật Bản) và thời gian chảy của các dung dịch chitosan (t) vừa đạt được, được ghi lại ở nhiệt độ 25°C ± 0,2°C và độ chính xác đến 1% giây.

Tất cả các thí nghiệm phép đo đều được lặp lại tối thiểu 03 lần và kết quả là giá trị trung bình cộng của các lần thực nghiệm đo.

Độ nhớt giới hạn của các dung dịch chitosan được vẽ theo nồng độ dung dịch và ngoại suy đến giá trị nồng độ bằng không để xác định độ nhớt thực [η] của mẫu chitosan. Từ đó, khối lượng phân tử trung bình nhớt của nó được tính toán theo phương trình Mark - Howink [5, 66]:

$$[\eta] = k.M_v^{\alpha} \qquad (2.1)$$

Trong đó:

M_v: Khối lượng phân tử trung bình

η: Độ nhớt thực

Các hệ số k và α là hằng số phụ thuộc bản chất của polyme, hệ dung môi và điều kiện thực nghiệm. Trong trường hợp này k và α tương ứng bằng 3.5×10^{-4} và 0,76.

b) Mức độ deacetyl hóa của chitosanđược xác định bằng phương pháp phân tích phổ FTIR

Phương pháp phân tích phổ FTIR được sử dụng để chụp phổ hồng ngoại của các mẫu chitosan trước và sau xử lý chiếu xạ. Dựa trên các biểu đồ nhận được của các mẫu chitosan để đánh giá sự có mặt của nhóm chức từ đó có thể tính toán được mức độ DD của các mẫu chitosan. Trong nghiên cứu này, các mẫu chitosan khác nhau được sấy khô, nghiền nhỏ và được trộn đều cùng với KBr ép thành viên mỏng rồi được đo quang phổ FTIR. Phương pháp này được thực hiện trên thiết bị Thyrmo Nicolet 6700 - Mỹ (hình 2.5) tại phòng thí nghiệm công nghệ lọc hóa dầu và vật liệu xúc tác - Phòng nghiên cứu công nghệ hóa dầu C4-312 trường Đại học Bách khoa Hà Nội và thiết bị Impact 410 – Nicolet (Đức) - Viện hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.5: Thiết bị chụp phổ hồng ngoại Nicolet 6700

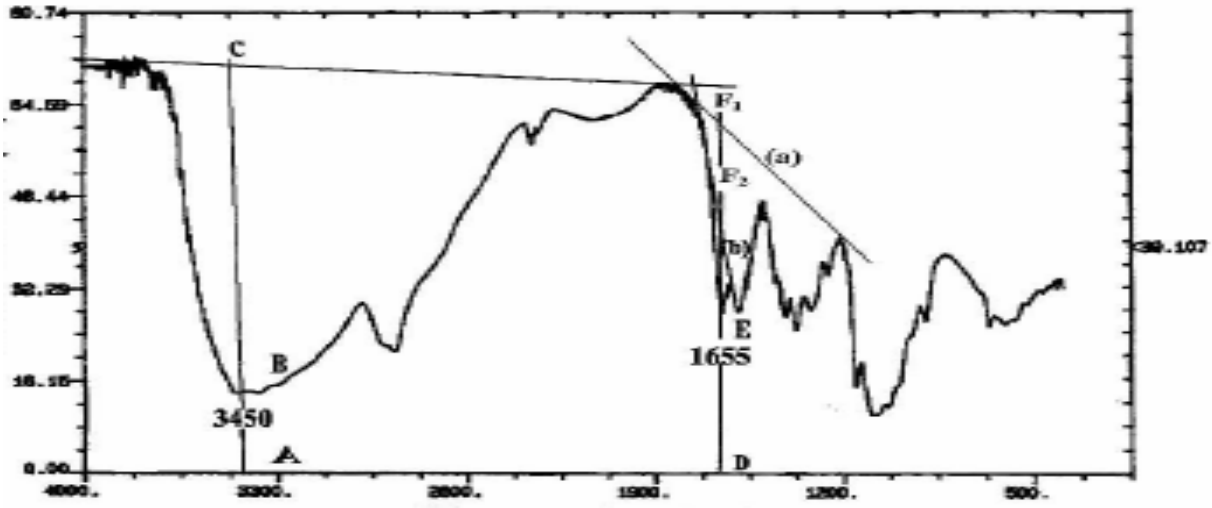
Mức độ deacetyl hóa của mẫu được tính theo công thức 2.2 [4, 93, 98]:

$$DD = 100 - \frac{S_{1650}}{S_{3450}} \times a \qquad (2.2)$$

Trong đó:

S_{1650} và S_{3450} là diện tích các đỉnh phổ tại bước sóng 1655 và 3450cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm chức –OH và $–COCH_3$ trong phân tử chitosan, và a là hệ số thực nghiệm. Hệ số thực nghiệm này phụ thuộc vào loại thiết bị phân tích và phương pháp áp dụng.

Trong nghiên cứu này, hệ số thực nghiệm được tính bằng 115.



Hình 2.6: Phổ FTIR của mẫu chitosan điển hình và cách tính diện tích phổ (nguồn:[4])

2.3.1.2 Phương pháp tách phân đoạn của chế phẩm chitosan sau chiếu xạ

Như đã chỉ ra trong phần trước, khả năng ứng dụng của chitosan phụ thuộc nhiều vào nguồn gốc, khối lượng phân tử và mức độ DD của nó. Các chế phẩm chitoan sau chiếu xạ tia gamma ^{60}Co có khối lượng phân tử khác nhau, với sự phân bố khối lượng phân tử tương đối rộng, do sự cắt mạch của bức xạ là không đặc hiệu và có thể xảy ra tại bất kỳ liên kết 1-4 glucozit nào trong phân tử. Vì vậy, cần phải áp dụng kỹ thuật tách phân đoạn nhằm thu được các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử đồng đều trong khoảng hẹp đáp ứng yêu cầu

ứng dụng. Phương pháp này được thực hiện tại phòng thí nghiệm nghiên cứu Công nghệ Bức xạ tại Trung tâm chiếu xạ Hà nội.

Để tách các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử khác nhau, có thể áp dụng một số phương pháp như: kỹ thuật tách bằng sắc ký, kỹ thuật tách các phân đoạn polyme theo tính tan, sử dụng màng siêu lọc, kỹ thuật điện di, màng thẩm tách, hoặc các phương pháp kết hợp lọc-ly tâm, điện thẩm tách với màng siêu lọc... Phương pháp lọc - ly tâm để tách các phân đoạn là một trong các kỹ thuật hiện đại có thể áp dụng để tách các phân đoạn chitosan có phân bố khối lượng phân tử khá đồng đều (chỉ số đa phân tán Mw/Mn ~2, trong khi các nghiên cứu khác cho thấy chitosan chiếu xạ có phân bố khối lượng phân tử rất rộng Mw/Mn có thể lên đến 4-5 [56]). Tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi tiêu tốn thời gian và nhân công nên chưa được phát triển ở Việt Nam.

Chitosan là một polyme chỉ hòa tan trong môi trường axit, do đó kết tủa và siêu lọc là phương pháp mang lại hiệu quả nhất. Tuy nhiên, phương pháp kết tủa yêu cầu phải sử dụng một số hệ dung môi khác nhau cho từng phân đoạn và khó có thể tách biệt chính xác theo khối lượng phân tử yêu cầu. Trong khi, kỹ thuật siêu lọc lại đòi hỏi phải sử dụng các loại màng lọc có kích thước nhất định. Trên quy mô phòng thí nghiệm hiện có, nghiên cứu đã sử dụng kỹ thuật siêu lọc với các dụng cụ lọc ly tâm Centrprep để tách các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử phân bố trong các khoảng hẹp, sử dụng màng có kích thước lỗ tương ứng với giới hạn khối lượng phân tử trung bình số (NMWL) 3, 5, 10, 30 và 50kDa. Đây là một trong những nghiên cứu đầu tiên ở Việt Nam áp dụng phương pháp lọc – ly tâm để tách các phân đoạn polyme có khối lượng phân tử khác nhau bằng màng siêu lọc.

a) Vật liệu và phương pháp

Vật liệu: Luận án đã kế thừa các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ có khối lượng phân tử thích hợp từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước [11], sử dụng làm nguyên liệu để tách các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử khác nhau được thể hiện trên bảng 2.3.

Bảng 2.3: Các phân đoạn chitosan tách từ mẫu chitosan chiếu xạ tương ứng

STT	Nguồn gốc	MW sau chiếu xạ
1	CTS01-200 kGy	(MW ≈ 6kDa)
2	CTS02-100 kGy	(MW≈ 26kDa)
3	CTS02-200 kGy	(MW≈ 16kDa)
4	CTS03-100 kGy	(MW≈ 52kDa)

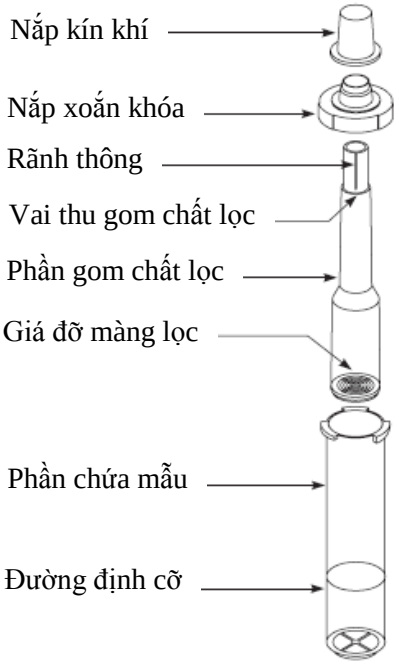
Hóa chất sử dụng: Ethanol (99,5%), axit Axetic (glacial)được cung cấp bởi công ty hóa chất DeaJung (Gyonggi, Hàn Quốc) vàsodium acetate potassium bromide, amonium acetate được cung gấp bởi hãng Merck (Đức).

b) Dụng cụ và thiết bị

- Dụng cụ: Các dụng cụ lọc ly tâm Centrprep được cung cấp bởi công ty Nihon Milipore Ltd, (Nhật Bản). Các loại dụng cụ lọc ly tâm được ký hiệu tương ứng với giới hạn khối lượng phân tử trung bình: YM 3, YM 10, YM 30, YM 50. Ống ly tâm có nắp khóa, màng siêu lọc có kích thước xác định có thể được dùng làm giàu, làm sạch, và khử muối cho các mẫu sinh học có thể tích từ 2 đến 15ml. Mặt khác, các dụng cụ này còn được sử dụng để

lọc và tách các polyme, đặc biệt là các polyme sinh học mà không làm ảnh hưởng đến hoạt tính của chúng. Ống ly tâm siêu lọc này có tốc độ lọc cao tương đối dễ sử dụng và được thiết kế phù hợp với hầu hết các máy ly tâm có thể sử dụng ống ly tâm dung tích 50ml.

Hình 2.7 cho thấy dụng cụ siêu lọc Centriprep bao gồm: một ống chứa phần lọc có gắn màng xenlulo tái sinh Ultracel YM hút bám,phần chứa mẫu với nắp xoắn để khóa không cho mẫu dung dịch tràn ra, một nắp đậy kín khí để tách mẫu. Dụng cụ siêu lọc này cho phép quá trình lọc xảy ra đồng thời với việc lắng đọng các hạt mịn và không làm tắc màng lọc. Để hạn chế các mẫu được lọc đến khô hoàn toàn gây ảnh hưởng đến hoạt tính của chất tan, có một vòng chặn cỡ cố định gắn liền cung cấp thể tích mẫu làm giàu cuối cũng khoảng 0,6-0,7 ml.



Hình 2.7: Dụng cụ siêu lọc Centrprep

- Thiết bị sử dụng:

+ Máy ly tâm Centrifuge (Hoa kỳ) với tốc độ quay tối đa 100.000 vòng / phút, gồm có hai hệ ống ly tâm với dung tích 15ml và 50ml.

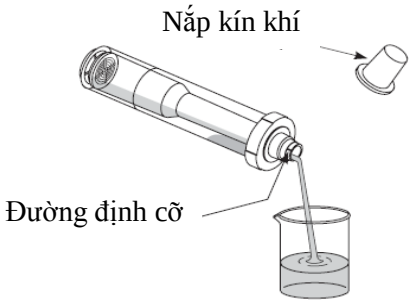
+ Hệ sắc ký thẩm thấu GPC Agilent với phần mềm xử lý ASTRA và detector tán xạ ánh sáng, các detector độ nhớt và detector khúc xạ với chỉ số khúc xạ 1.331. Pha động là hỗn hợp dung môi gồm axit acetic 0,2M / sodium axetate 0,1M, với tốc độ dòng 1 ml/phút.

+ Máy sấy chân không Shellab (Anh quốc) gồm có bơm chân không với dải nhiệt độ hoạt động từ 30°C đến 250°C.

+ Thiết bị phổ hồng ngoại chuyển hóa Furrier (FTIR, Perkin Elmer Spectrum 2000, Anh quốc) với phần mềm xử lý phổ IR Spectrum 2.0.

*Phương pháp tách các phân đoạnchitosan sau chiếu xạ tia gamma

Các mẫu chế phẩm chitosan sau chiếu xạ tia gamma trên bảng 2.3 với nồng độ chitosan sử dụng 5% được hòa tan hoàn toàn trong axit axetic 0,2M trên máy khuấy từ thành dung dịch. Các dung dịch chitosan được cho vào ống ly tâm Centriprep gắn kèm màng siêu lọc có giới hạn khối lượng phân tử trung bình khác nhau. Trước tiên, 15ml dung dịch chitosan được đưa vào phần chứa mẫu của ống lọc YM-50 và đóng kín bằng nắp khóa. Bốn ống lọc giống nhau được đặt vào máy ly tâm, được ly tâm với tốc độ 20.000 vòng/ phút trong 20 phút. Tiếp theo, phần chất lọc chứa các phân đoạn có khối lượng phân tử trung bình dưới 50kDa được gạn ra để riêng cho mục đích tách tiếp theo. Phần mẫu còn lại được làm giàu như trên hình 2.8. Các dung dịch mẫu chitosan được đưa vào lọc với các ống lọc có giới hạn khối lượng phân tử giảm dần, nhằm thu được dung dịch có các phân đoạn chitosan khác nhau.



Hình 2.8: Tách chất tan với màng lọc

Các dung dịch phân đoạn chitosan sau ly tâm tách ra được tiếp tục làm giàu, sau đó được kết tủa trong ethanol, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô trong tủ sấy chân không ở 60°C trong 24 giờ, cuối cùng thu được các mẫu chitosan phân đoạn. Các phân đoạn thu được từ các mẫu chitosan khác nhau được xác định, đánh giá hiệu quả của phương pháp tách siêu lọc dựa trên lượng mẫu bị thất thoát trong quá trình tách phân đoạn. Các phân đoạn chitosan được phân tích trên phổ hồng ngoại và sắc ký thẩm thấu GPC để xác định đặc tính phân tử của mẫu chitosan phân đoạn.

* Đặc trưng của các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ

Các đặc tính phân tử của các mẫu chitosan phân đoạn được xác định bằng hệ sắc ký thẩm thấu (GPC-SEC, Agilent, Hoa Kỳ) trang bị các detector độ nhớt, tán xạ ánh sáng, tử ngoại và khúc xạ với chỉ số khúc xạ 1.331. Mẫu chitosan phân đoạn được hòa tan trong dung môi hỗn hợp gồm natri axetat 0,1M và axit acetic 0,2M thành dung dịch có nồng độ 2mg/ml, lọc qua màng lọc kích thước 0,22µm trước khi bơm vào sắc ký. Hỗn hợp dung môi này cũng được sử dụng làm pha động trong quá trình chạy sắc ký, tốc độ dòng được đặt là 1ml/phút cho tất cả các mẫu phân tích. Phân bố khối lượng phân tử của chitosan được ghi lại trên sắc đồ, và được xử lý bằng phần mềm phân tích phổ ASTRA để xác định khối lượng phân tử trung bình và chỉ số đa phân tán của nó. Sắc đồ cũng chỉ rõ phân bố khối lượng phân tử của mẫu đo.

Cấu trúc phân tử của chitosan phân đoạn cũng được kiểm chứng phân tích bằng phổ hồng ngoại chuyển hóa Furrier (FTIR). Mẫu chitosan phân đoạn sau khi sấy khô được trộn đều với KBr, sau đó được ép thành mẫu có dạng đĩa mỏng. Mẫu được đặt vào giá để mẫu, đo phổ hồng ngoại FTIR sau khi đã loại bỏ nhiễu tín hiệu gây ra do không khí. Diện tích các đỉnh phổ tại bước sóng 3450 và 1650 cm^{-1}được tính toán bằng phần mềm phân tích phổ FTIR Spectrum 2.0. Mức độ deacetyl hóa của mẫu được tính theo công thức (2.2) mục (2.3.1.1).

Khả năng tan của các phân đoạn chitosan được xác định thông qua thời gian hòa tan tính theo phút của 1g mẫu chitosan trong 100ml nước hoặc các dung dịch axit axetic loãng.

2.3.2 Phương pháp nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng trong xử lý kháng khuẩn cho vải bông

2.3.2.1 Quá trình thực nghiệm tạo mẫu vải kháng khuẩn và mẫu vải kháng khuẩn sau các lần giặt

a) Quy trình hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan

- Nơi thí nghiệm: Tất cả quá trình thí nghiệm này được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa dệt – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và Viện Dệt may số 478 Minh Khai Hà Nội.

Kỹ thuật xử lý hoàn tất: Ngấm ép – sấy – gia nhiệt. Kỹ thuật này đã và đang được sử dụng phổ biến trên thế giới cũng như ở Việt Nam trong công nghệ hoàn tất chức năng cho vải.

Quá trình thực nghiệm được tiến hành như sau:

Bước 1**:** Chuẩn bị mẫu vải

- Mẫu vải bông đã qua xử lý nấu tẩy, giặt sạch bằng nước cất tới pH = 7, pH của mẫu kiểm tra theo tiêu chuẩn AATCC 187 - 2013.

- Chuẩn bị các mẫu vải bông với kích thước 35 x 35 cm.

- Điều hoà mẫu trong điều kiện chuẩn trong vòng 24 giờ sử dụng tủ điều hòa mẫu Type M250 – RH của Ý.

- Cân tất cả các mẫu với cân Sartorius có độ chính xác 0,1mg và đánh dấu mẫu,

- Lưu giữ mẫu trong túi màng PE kín để chuẩn bị cho quá trình ngấm ép.

Bước 2**:** Chuẩn bị dung dịch ngấm ép

Hòa tan chitosan trong dung môi là axit CA hoặc axit axetic

Cho chitosan vào trong dung dich CA hoặc dung dịch axit axetic theo đơn công nghệ, đặt cốc dung dịch lên máy khuấy từ, bật máy cho tới khi chitosan được hòa tan hoàn toàn trong dung dịch axit (trong khoảng thời gian 5 phút - 2 giờ đối với CA và trong khoảng thời gian 5 phút - 18 giờ đối với axit axetic). Tất cả các dụng cụ pha quấy, con từ, cốc, ống đong, bình định mức...đều phải vệ sinh sạch trước khi sử dụng. Đo và ghi lại giá trị pH của các dung dịch chitosan sau khi hòa tan, trước khi ngấm ép cho các chất còn lại vào dung dịch theo đơn công nghệ.

Dung dịch ngấm ép gồm:

- Thành phần của dung dịch 1 sử dụng CA như là chất liên kết ngang bao gồm:

+ Axit Citric 7% (o.w.b)
+ Natri hypophotphit (SHP) - CA tỷ lệ mole 1:1
+ Chitosan (2,6, hoặc 50 hoặc 187kDa): X% (0,1; 0,3 hoặc 1,0%) (o.w.f)
+ Chất ngấm Hostapal MRN Liquid Conc: 0,1% (o.w.b)

- Thành phần của dung dịch 2 sử dụng Arkofix NET như là chất liên kết ngang bao gồm:

+ Chitosan (2,6 hoặc 187kDa): 0,3% (o.w.f)
+ Arkofix NET: 100g/l
+ Catalyst NKC: 30g/l
+ CH_3COOH: 2g/l

+ Chất ngấm Hostapal MRN Liquid was supplied by Clariant: 0,1% (o.w.b)
- Sử dụng máy đo pH Mettler Toledo của Thụy Sĩ và máy khuấy từ Starlet.



Hình 2.9: Tủ điều hòa Type M250 – RH



Hình 2.10: Máy khuấy từ Starlet



Hình 2.11: Cân Sartorius



Hình 2.12: Máyđo pHMettlerToledo

Bước 3**:** Thực nghiệm đưa chitosan lên mẫu vải

Vải được ngấm ép dung dịch chứa chitosan và các hóa chất 2 lần sao cho mức ép đạt 80% → Sấy 100^{o}C trong 3 phút → Xử lý nhiệt 160^{o}C trong 2 phút → Giặt sạch mẫu bằng nước cất đến khi mẫu đạt pH trung tính → Để mẫu tự khô ở nhiệt độ phòng → Bảo quản mẫu vải cho các thí nghiệm tiếp theo.

**Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu:*



Hình 2.13: Máy ngấm ép Roaches



Hình 2.14: Máy sấy định hình Hisaka

b) Giặt mẫu sau xử lý

Để đánh giá độ bền kháng khuẩn của vải bông đã xử lý sau các lần giặt. Các mẫu vải được giặt theo tiêu chuẩn AATCC 187 - 2013 với các số lần giặt khác nhau, tại phòng thí nghiệm hóa dệt của Viện Dệt may sử dụng máy giặt nhanh Quick wash plus EC – 300.



Hình 2.15: M áy giặt nhanh Quickwash Plus

2.3.2.2 Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải bông sau xử lý bằng chitosan

a) Kiểm tra khả năng kháng khuẩn của vải

Khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải sau xử lý được đánh giá bằng phương pháp lắc động theo tiêu chuẩn ASTM E 2149-01, sử dụng chủng chuẩn Escherichia coli (E.coli - vi khuẩn gam âm – AATCC 11303) được cung cấp bởi phòng thí nghiệm Proteomics.Thí nghiệm được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu và phát triển công nghệ sinh học – Viện công nghệ sinh học và công nghệ thực phẩm - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Khả năng kháng khuẩn của vải được đánh giá thông qua 02 thông số :

+ Khả năng diệt khuẩn của vải được đánh giá thông qua tỷ lệ giảm vi khuẩn R(%) sau khi mẫu vải tiếp xúc với vi khuẩn 60 phút.

+ Tốc độ diệt khuẩn được đánh giá thông qua tỷ lệ giảm vi khuẩn sau thời gian vi khuẩn tiếp xúc với vải là 02 phút.

Phương pháp thực nghiệm đánh giá khả năng kháng khuẩn được thực hiện theo các bước sau :

*)Chuẩn bị mẫu thử :

- Cân mẫu: Mẫu cần kiểm tra (mẫu vải sau xử lý kháng khuẩn hoặc mẫu vải sau giặt) và mẫu đối chứng (vải chưa xử lý) được cân mỗi loại 2,0 gam sử dụng cân Sartorius.
- Cắt nhỏ mẫu vải sau khi cân với kích thước khoảng 1mm x 1mm.
- Mẫu cắt xong được bọc giấy bạc, mỗi mẫu bọc giấy bạc riêng.
- Thanh trùng mẫu ở nhiệt độ 121^{o}C trong 20 phút sử dụng nồi hấp thanh trùng HVA – 110 của Nhật.



Hình 2.16 : Thiết bị hấp thanh trùng HVA - 110

*) Chuẩn bị dụng cụ thí nghiệm

- Các hộp petri (dùng để đổ môi trường nuôi cấy vi khuẩn)
- Que cấy
- Que chang (trải đều dung dịch khuẩn lên bề mặt thạch)
- Pipet 1000µl (màu xanh), 200µl (màu vàng)
- Ống Eppendorf (lưu giữ chủng khuẩn, pha loãng)
- Đèn cồn, bình xịt cồn
- Ống Falcon, hộp đầu côn
- Nước cất...

Thanh trùng ở nhiệt độ 121^{o}C trong 20 phút

*) Chuẩn bị hoá chất và môi trường sử dụng

- *Chuẩn bị dung dịch đệm:* Pha dung dịch đệm KH_2PO_4 nồng độ 0,3mM
- *Chuẩn bị môi trường:* Pha môi trường LB
- Thành phần môi trường LB đặc như bảng 2.4.

Bảng 2.4: Thành phần pha môi trường nuôi cấy vi khuẩn

Thành phần	**1000ml**	**600ml**	**500ml**	**200ml**	**100ml**
Tryptone	10,0g	6,0g	5,0g	2,0g	1,0g
Cao nấm men	5,0g	3,0g	2,5g	1,0g	0,5g
NaCl	10,0g	6,0g	5,0g	2,0g	1,0g
Agar	15,0g	9,0g	7,5g	3,0g	1,5g

- Thành phần môi trường LB lỏng thì không có Agar.
- Thanh trùng môi trường (cho vào nồi hấp ở nhiệt độ 121^{0}C, 20 phút).

*) Chuẩn bị vi khuẩn sử dụng

Nhận giống vi khuẩn E.coli từ phòng thí nghiệm vi sinh trữ - 40^{0}C.

*) Chuẩn bị thí nghiệm

- Lấy vi khuẩn rã đông (dung dịch vi khuẩn có chứa glyxerol có thể lấy từ môi trường – 40^{0} C ra môi trường phòng, nếu không có glyxerol phải giã đông từ từ).
- Hoạt hoá giống thu khuẩn lạc.
- Giống gốc được giữ trong ống eppendorf bảo quản ở nhiệt độ -4^{0}C.
- Hoạt hóa trên môi trường thạch LB (hoạt hoá cấp 1) bằng cách dùng que cấy đầu tròn (vô trùng bằng cách hơ trên ngọn lửa đèn cồn) nhúng nhẹ vào ống giống gốc.
- Hoạt hóa trong môi trường LB lỏng (hoạt hóa cấp 2) bằng cách dùng que cấy đầu tròn lấy một khuẩn lạc vừa cấy lên môi trường thạch LB cho vào ống falcol 15ml chứa 10ml môi trường LB lỏng (dung dịch nuôi) đã được chuẩn bị và thanh trùng sẵn.
- Cho ống falcol vào bình tam giác, nuôi trong tủ lắc 180 vòng/phút trong 18h ở 37^{o}C, mỗi tuần cấy chuyển một lần để tránh thoái hóa giống.

*) Quá trình thí nghiệm trên vải

Bước 1: Chuẩn bị dung dịch vi khuẩn cho thí nghiệm

Hoạt hóa vi khuẩn lấy từ trong tủ lạnh -4^{o}C, nuôi vi khuẩn đến mật độ 10^8/ml, pha loãng đến mật độ vi khuẩn 10^5/ml để thí nghiệm (xác định mật độ vi khuẩn: pha loãng dung dịch về nồng độ 10^2, chang cấy trên đĩa thạch (3 đĩa), nuôi trong tủ nuôi 24h, đếm số khuẩn lạc, tính toán trung bình số khuẩn lạc của hai đĩa petri, kết quả không được chấp nhận nếu số lượng khuẩn lạc giữa các đĩa vượt quá 15%. Sau khi đếm, số khuẩn lạc của mỗi đĩa petri được tính toán theo đơn vị số khuẩn lạc có trong 1ml (CFU/ml)).

Bước 2: Nuôi lắc sau 2 phút (đánh giá tốc độ diệt khuẩn)

- Chuẩn bị các bình tam giác mỗi bình có 30ml nồng độ vi khuẩn 10^5/ml.
- Mở gói giấy bạc, lấy mẫu vải cần kiểm tra và mẫu đối chứng đã thanh trùng, mỗi mẫu đựng trong một bình tam giác riêng biệt (đã có vi khuẩn ở mật độ 10^5/ml).
- Lắc các bình tam giác có chứa mật độ vi khuẩn 10^5/ml và các mẫu vảihai phút.
- Rút dung dịch vi khuẩn từ bình tam giác sau khi lắc với vải, pha loãng dung dịch vi khuẩn đến mật độ vi khuẩn là 10^2/ml thì dừng lại.
- Dung dịch vi khuẩn từ mỗi bình tam giác sau khi pha loãngđược cấy chang ra 3 đĩa, sau đó bỏ vào tủ nuôi 37^{o}C nuôi 24h rồi đếm số khuẩn lạc trên đĩa thạch theo nguyên lý trên.
- Đánh giá tốc độ diệt khuẩn: Tỷ lệ vi khuẩn suy giảm so với vi khuẩn đầu vào hoặc so với vi khuẩn của mẫu đối chứng sau cùng thời gian tiếp xúc với vải.

Bước 3: Nuôi lắc sau 1h (đánh giá khả năng diệt khuẩn của vải)

- Bình tam giác chứa 30ml dung dịch nuôi ở trên, sau khi đã lấy 3ml dung dịch ở 02 phút tiếp tục đem lắc đến 60 phút.
- Lặp lại các bước như trên đối với tất cả các bình tam giác sẽ thu được số lượng vi khuẩn còn lại sau 1h tiếp xúc với vải.
- Đánh giá khả năng diệt khuẩn: Tỷ lệ vi khuẩn suy giảm so với vi khuẩn đầu vào hoặc so với vi khuẩn của mẫu đối chứng sau cùng thời gian tiếp xúc với vải.

*) Đánh giá kết quả

Để tính tỷ lệ phần trăm vi khuẩn suy giảm sau khi tiếp xúc với mẫu thử sử dụng công thức sau. Kết quả cho biết được phần trăm vi khuẩn bị suy giảm khi đo bằng đơn vị số khuẩn lạc trên ml (CFU/ml).

Tỷ lệ suy giảm của E.coli:

$$(R\%) = [(A - B)/A] \times 100 \qquad (2.3)$$

Trong đó:

A = Số khuẩn lạc trong 1ml dung dịch ban đầu.

B = Số khuẩn lạc trong 1ml dung dịch trong bình thí nghiệm sau một thời gian tiếp xúc nhất định (2 phút và 1 giờ).

Nhưng, để cho thấy hiệu quả của chitosan, trong nghiên cứu này, phần trăm vi khuẩn bị suy giảm trong các giờ tiếp xúc với các mẫu vải được tính bằng công thức sau:

Tỷ lệ suy giảm của E.coli:

$$(R\ \%) = [(D - B)/D] \times 100 \qquad (2.4)$$

Trong đó:

D: Số khuẩn lạc trong 1ml dung dịch trong bình thí nghiệm có chứa vải không xử lý sau thời gian tiếp xúc nhất định.

B: Số khuẩn lạc trong 1ml dung dịch trong bình thí nghiệm có chứa mẫu vải đã xử lý sau thời gian tiếp xúc nhất định (2 phút và 1 giờ).

**) Thiết bị sử dụng trong quá trình đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải:*



Hình 2.17: Buồng cấy vô trùng



Hình 2.18: Máy lắc Vortex



Hình 2.19: Máy đếm vi khuẩn



Hình 2.20: Tủ nuôi lắc



Hình 2.21: Một số dụng cụ thí nghiệm kháng khuẩn (Pipep, đĩa peptri, bình tam giác)

b) Đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan sử dụng đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý

Để đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan sử dụng đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý, ba mẫu vải đã được xử lý kháng khuẩn với ba loại chitosan có khối lượng phân tử là 2,6; 50 và 187kDa tại cùng một nồng độ sử dụng (1,0%, hoặc 0,3%, hoặc 0,1%), được kiểm tra khả năng kháng khuẩn (theo phương pháp đã trình bày ở trên) trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý.

c) Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chitosan sử dụng đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý

Ba mẫu vải đã được xử lý với cùng một loại chitosan (khối lượng phân tử hoặc 2,6 hoặc 50 hoặc 187kDa) tại ba nồng độ sử dụng (1,0 ; 0,3 và 0,1%) tiếp tục được kiểm tra khả năng kháng khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan đến khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý.

Hai kết quả của mục b và c cũng được đối chiếu với nhau để kiểm tra độ lặp lại của kết quả nghiên cứu.

d) Đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn theo cáclần giặt của vải bông được xử lý với chitosan

- Thí nghiệm 1: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn sau 05 lần giặt của vải bông được xử lý với chitosan tại 03 nồng độ khác nhau: Các mẫu vải sau xử lý bằng 03 loại chitosan (2,6 ; 50 và 187kDa) với cùng 01 nồng độ sử dụng (hoặc 0,1 hoặc 0,3 hoặc 1,0% (o.w.f)) với chất liên kết ngang CA, được giặt 05 lần giặt theo tiêu chuẩn AATCC 187 – 2013, sau đó được kiểm tra khả năng kháng khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý để đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải sau xử lý.

- Thí nghiệm 2: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn theo các lần giặt của vải bông được xử lý với chitosan tại nồng độ 0,1%: các mẫu vải bông được xử lý bằng ba loại chitosan khác nhau (2,6 ; 50 và 187kDa) ở nồng độ sử dụng là 0,1% sau cùng một số lần giặt (hoặc 10 hoặc 15 hoặc 20 hoặc 25 lần giặt) được kiểm tra khả năng kháng khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý để tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan đến độ bền kháng khuẩn của vải ở các lần giặt 10 ; 15 ; 20 và 25 lần giặt.

e) Đánh giá ảnh hưởng của số lần giặt tới khả năng kháng khuẩn của vải bông xử lý với chitosan

Các mẫu vải bông được xử lý với chitosan có khối lượng phân tử 50kDa tại cùng một nồng độ sử dụng là 0,1% với chất liên kết ngang CA sau 5, 10, 15, 20 và 25 lần giặt được kiểm tra khả năng kháng khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý.

Kết quả ở mục d và e được đối chứng với nhau để kiểm định tính chính xác của các hiện tượng quan sát được.

f) Phương pháp đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan

Để đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải sau xử lý, nghiên cứu sử dụng các mẫu vải bông được xử lý bằng hai loại chitosan có khối lượng phân tử 2,6 và 187kDa tại nồng độ sử dụng là 0,3% kết hợp với hai loại chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET).

*) Đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý

Bốn mẫu vải đã được xử lý ở trên, được kiểm tra khả năng kháng khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý. Kết quả kiểm tra được so sánh với nhau để làm rõ ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW tới khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý.

*) Đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW tới độ bền kháng khuẩn của vải theo các lần giặt

Các mẫu vải bông được xử lý ở trên, tiếp tục được giặt 5, 10, 15 và 20 lần theo tiêu chuẩn AATCC 187 -2013.

Kiểm tra khả năng kháng khuẩn của bốn mẫu vải sau cùng một số lần giặt (hoặc 5, hoặc 10, hoặc 15, hoặc 20 lần giặt) với một mẫu chưa xử lý trong cùng một thí nghiệm để đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử của chitosan đến độ bền kháng khuẩn.

2.3.2.3 Phương pháp phân tích hàm lượng nhóm amin và Nitơ có trên vải bông

Sau khi tiến hành các nghiên cứu đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý và độ bền kháng khuẩn của vải bông sau các lần giặt bằng phương pháp vi sinh theo tiêu chuẩn ASTM E2149, để chứng minh thực sự vải kháng khuẩn là nhờ chitosan, nghiên cứu tìm cách xác định sự có mặt của chitosan có trên vải theo các phương pháp khác nhau như: phương pháp nhuộm màu, phương pháp đo trực tiếp hàm lượng Nitơ trên vải và phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM), chứng minh khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý chính là nhờ chitosan.

a) Phương pháp nhuộm màu

Xác định sự có mặt của chitosan có trên vải theo phương pháp nhuộm màu dựa trên nguyên lý sau: nhuộm vải bông trước và sau xử lý bằng thuốc nhuộm axit, về nguyên tắc vải bông với cấu tạo hóa học chủ yếu là xenlulo sẽ không có cơ chế nào có thể liên kết với thuốc nhuộm axit. Tuy nhiên, nếu trên vải có chitosan, nhóm NH_2 của chitosan sẽ liên kết với thuốc nhuộm axit. Qua phản ứng nhuộm màu này có thể xác định được chitosan có trên vải bông. Lượng chitosan có trên vải có thể biện luận theo 02 cách :

Cách 1: Theo lượng thuốc nhuộm axit hấp phụtrên vải bông: lượng này về nguyên tắc sẽ tương đương với số lượng nhóm NH_2 có trên vải từ đó suy ra số lượng nhóm NH_2, theo Xiaorong Fu và các cộng sự [111] đây chính là số lượng nhóm amin bậc 4 có trên vải.

Cách 2: Theo cường độ màu của vải sau nhuộm: cường độ màu sẽ tỷ lệ với lượng thuốc nhuộm hấp phụ, như vậy tỷ lệ với nhóm NH_2 trên vải và cuối cùng là lượng chitosan.

Phương pháp này được triển khai theo các bước sau:

a1) Lựa chọn thuốc nhuộm:

Nghiên cứu đã sử dụng thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R do công ty Huntsman cung cấp. Lanaset là loại thuốc nhuộm axit tan trong nước, công nghệ nhuộm đơn giản, chủ yếu để nhuộm cho len, tơ tằm, lông thú, polyamit và nhuộm cho da là các vật liệu dệt mà trong mạch phân tử của chúng có chứa nhóm amin (NH_2).

a_2) Xây dựng đơn nhuộm và qui trình nhuộm
Nguyên tắc:

- Đơn nhuộm (lượng thuốc nhuộm, dung tỷ và các điều kiện sử dụng khác) đảm bảo thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải dư thừa.
- Quy trình nhuộm (nhiệt độ nhuộm, tốc độ gia nhiệt, thời gian giữ nhiệt phải đảm bảo để đạt được điều kiện nhuộm bão hòa), các nhóm NH_2 đều liên kết được với thuốc nhuộm.
- Quy trình giặt sau nhuộm (điều kiện giặt, số lần giặt) đảm bảo loại trừ được hết các thuốc nhuộm bám cơ học trên bề mặt vải.

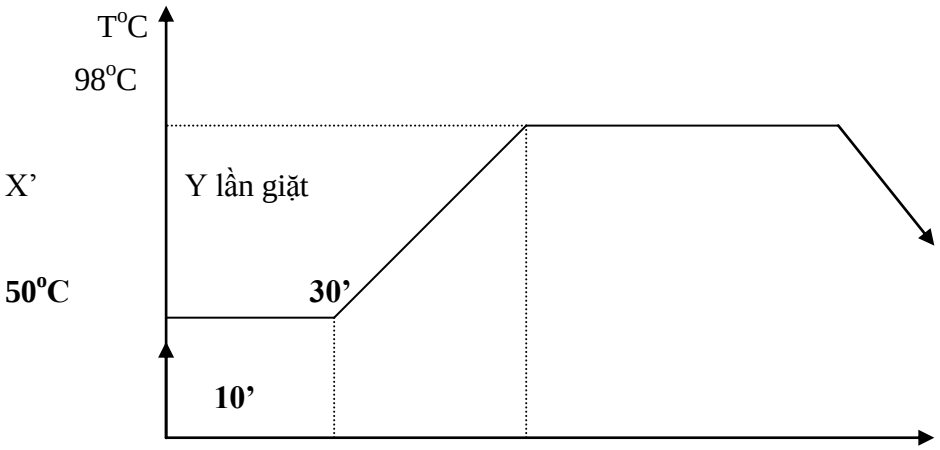
➢ Đơn nhuộm:

$m_{vải}$ = 12g**,** dung tỷ M = 1/50
Lanaset Yellow 2R : 0,5% (o.w.f)
CH_3COOH : 2g/l
H_2O : X ml
T^oC: 98^oC, thời gian là X phút và số lần giặt là Y lần giặt

➢ Xây dựng quy trình nhuộm và giặt mẫu

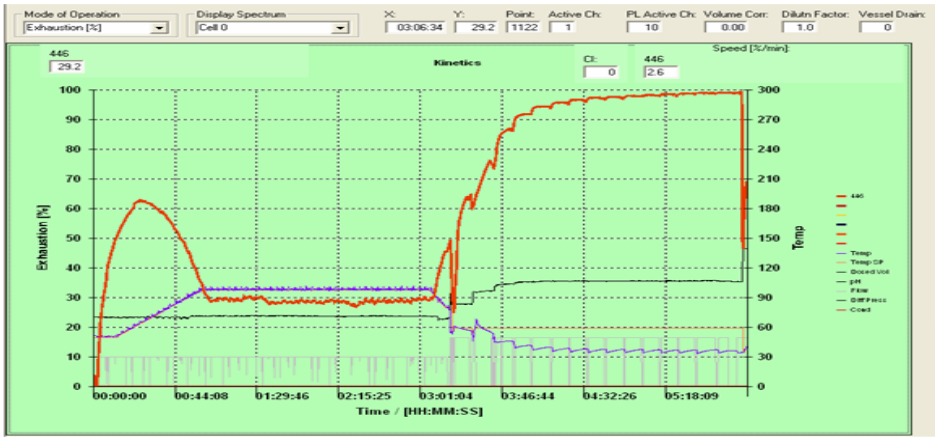
- Sử dụng thiết bị nhuộm Colorstar nhuộm khảo sát mẫu để xây dựng quy trình nhuộm và giặt. Đây là máy nhuộm cho phép quan sát độ tận trích thuốc nhuộm của vải online (xem phụ lục 1).

Nhuộm khảo sát được tiến hành theo quy trình sau:



- DD nhuộm
- CH_3COOH (điều chỉnh pH = 4)

- Thực nghiệm nhuộm mẫu vải bông chưa xử lý và các mẫu vải bông đã xử lý bằng ba loại chitosan ở nồng độ sử dụng 0,1% trên máy nhuộm Colorstar.
- Theo dõi biểu đồ hấp phụ thuốc nhuộm trên máy Colorstar (hình 2.23) cho thấy:
  + Sau 30 phút thuốc nhuộm đã hấp phụ bão hòa trên vải, kết quả trên sơ đồ của máy nhuộm cho biết lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải là 29,2% và tiếp tục không thay đổi. Tuy nhiên, nghiên cứu tiếp tục giữ nhiệt ở nhiệt độ nhuộm thêm 100 phút nhằm đảm bảo thuốc nhuộm hấp phụ bão hòa trên vải, dung dịch sau nhuộm được lưu giữ lại.
  + Sau đó, mẫu vải sau nhuộm được giặt ngay trên cùng máy nhuộm Colorstar với dung tỷ 1/50. Kết quả trên sơ đồ của máy cho biết sau 10 lần giặt thì máy nhuộm báo dung dịch sau giặt đạt 98% và mắt thường nhìn dung dịch không còn nhìn thấy màu nữa và sau 15 lần giặt thì dung dịch sau giặt mới đạt 100%, dung dịch sau giặt được lưu giữ lại.



Hình 2.22:Sơ đồ tận trích thuốc nhuộm axit và giặt mẫu sau nhuộm cho vải bông sau xử lý bằng CTS (2,6 kDa) tại 0,1%

Qua các kết quả theo dõi quá trình nhuộm và giặt sau nhuộm của các mẫu vải trước và sau xử lý kháng khuẩn. Nghiên cứu lựa chọn nhiệt độ nhuộm, thời gian nhuộm và số lần giặt cho các mẫu nhuộm đại trà tiếp theo là: 98^oC x 130 phút và giặt 10 lần.

a_3) Phương pháp xác định lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải

Máy nhuộm Colorstar có ưu điểm cho biết được khả năng hấp thụ của thuốc nhuộm tại λmax online. Trong quá trình nhuộm có thể quan sát biết được trực tuyến khả năng tận trích tại từng thời gian cụ thể cũng như thời gian tận trích bão hòa của thuốc nhuộm. Tuy nhiên, do lượng thuốc nhuộm tận trích trên vải trong quá trình nhuộm bao gồm cả thuốc nhuộm bám dính cơ học trên bề mặt vải sẽ bị mất đi trong quá trình giặt. Vì vậy, không thể sử dụng kết quả % tận trích thuốc nhuộm hiển thị trên máy nhuộm Colorstar để biện luận cho sự có mặt của nhóm amin có trên vải.

Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải thực sự trong nghiên cứu này được xác định bằng cách xác định lượng thuốc nhuộm còn lại trong dung dịch nhuộm (sau nhuộm bão hòa) và tổng lượng thuốc nhuộm có trong nước giặt sau đó lấy tổng lượng thuốc nhuộm đã sử dụng trừ đi lượng thuốc nhuộm còn lại trong bể nhuộm và trong nước giặt.

Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải (m_{TV}) được tính toán theo công thức sau:

$$m_{TV} = [m_{TN} - (m_{SN} + m_{SG})] \quad (2.5)$$

Trong đó:

- m_{TV} là lượng thuốc nhuộm hấp thụ trên vải (mg).
- m_{TN} và m_{SN} là lượng thuốc nhuộm trong cốc nhuộm của dung dịch trước và sau nhuộm, tương ứng.
- m_{SG} là lượng thuốc nhuộm có trong dung dịch giặt.

Lượng thuốc nhuộm còn lại trong dung dịch nhuộm (sau nhuộm bão hòa) và tổng lượng thuốc nhuộm có trong các mẻ giặt được xác định dựa trên phổ hấp thụ UV-vis của chúng theo quy trình sau:

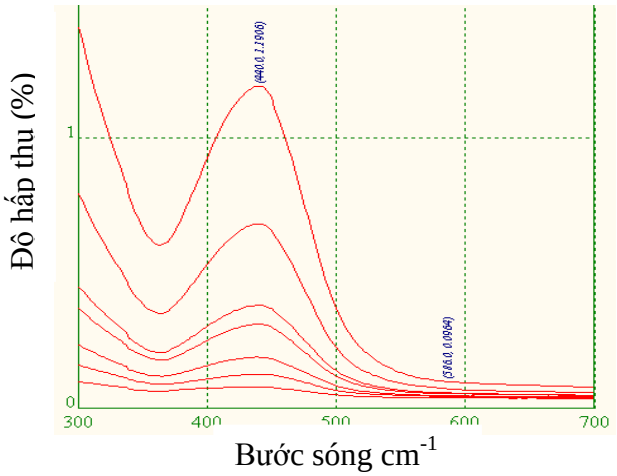
- Xây dựng đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ thuốc nhuộm của dung dịch thuốc nhuộm Lanaset Yellow 2R và giá trị hấp thụ A của chúng trên phổ UV-vis.
- Xác định độ hấp thụ A của dung dịch sau nhuộm và dung dịch giặt từ đó suy ra lượng thuốc nhuộm còn lại trong dung dịch sau nhuộm và trong dung dịch giặt.

*) Xây dựng đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ thuốc nhuộm của dung dịch thuốc nhuộm Lanaset Yellow 2R và giá trị hấp thụ A của chúng trên phổ UV-vis

Nghiên cứu sử dụng thiết bị UV-vis -1601PC tại Viện dệt may - 478 Minh Khai Hà Nội.

Bước 1**:** Xác định bước sóng hấp phụ cực đại của dung dịch thuốc nhuộm (thành phần tương tự như dung dịch nhuộm):

- Chuẩn bị dung dịch thuốc nhuộm với các nồng độ thuốc nhuộm: 1, 5, 10, 20, 25, 50 và 100mg/l.
- Đo độ hấp phụ quang của các dung dịch đã chuẩn bị. Phổ hấp thụ nhận được thể hiện trên hình 2.23.



Hình 2.23: Phổ UV- vis của các dung dịch thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R

* Nhận xét:

Phổ UV Vis của dung dịch thuốc nhuộm ở các nồng độ khác nhau đều có độ hấp thụ cực đại tại bước sóng λ_{max} = 440nm. Bước sóng này được sử dụng đo độ hấp phụ của các dung dịch thuốc nhuộm trong quá trình nghiên cứu.

Bước 2: Tiến hành xây dựng đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa độ hấp phụ A tại bước sóng λ_{max} = 440nm và nồng độ dung dịch thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R:

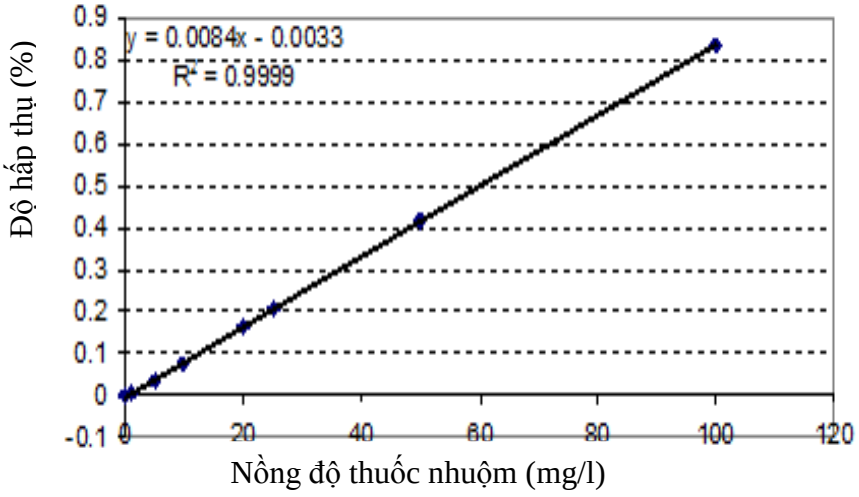
Từ nồng độ dung dịch thuốc nhuộm đã biết và giá trị hấp phụ A của chúng tại bước sóng λ_{max} = 440nm, xác định được đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa chúng (hình 2.24) là phương trình tuyến tính.

$$Y=0,0084x-0,0033 \text{ với } R^2=0,9999 \quad (2.6)$$

Trong đó:

Y- giá trị hấp phụ A của chúng tại bước sóng λ_{max} = 440nm

x- nồng độ thuốc nhuộm của dung dịch



Hình 2.24: Đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa độ hấp phụ A tại bước sóng λ_{max} = 440nm và nồng độ dung dịch thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R

Bước 3: Kiểm tra độ chính xác của đường chuẩn vừa dựng bằng dung dịch chuẩn bị từ dung dịch mẹ đã sử dụng để dựng đường chuẩn.

- Chuẩn bị dung dịch thuốc nhuộm với các nồng độ: 10, 20, 50mg/l từ dung dịch mẹ đã có.
- Đo độ hấp phụ quang của các dung dịch đã chuẩn bịtại bước sóng λ_{max} = 440nm.
- Xác định nồng độ thuốc nhuộm của dung dịch theo phương trình (2.6), Kết quảđược thể hiện trên bảng 2.5:

Bảng 2.5: Kiểm tra nồng độ của thuốc nhuộm trên đường chuẩn

Số thứ tự	Nồng độ thuốc nhuộm thực (mg/l)	Nồng độ thuốc nhuộm đo được (mg/l)	Sai số tuyệt đối (mg/l)	Sai số (%)
1	10	9,2314	0,7686	7,6900
2	20	19,3990	0,6010	3,0000
3	50	49,6970	0,3030	0,6000

Kết quả bảng 2.5 cho thấy: Độ hấp phụ quang của các dung dịch thuốc nhuộm ở nồng độ càng cao thì có sự sai số càng nhỏ. Ở cả ba nồng độ của thuốc nhuộm cần kiểm tra đều có sự sai số nhưng ở mức độ rất thấp (<15%). Vì vậy, đường chuẩn có độ tin cậy cao.

Bước 4: Kiểm tra độ chính xác của đường chuẩn vừa dựng sử dụng dung dịch thuốc nhuộm pha mới.

- Pha mới dung dịch thuốc nhuộm với các nồng độ: 15, 30 và 100mg/l.
- Đo độ hấp phụ quang của các dung dịch đã chuẩn bị.
- Xác định nồng độ thuốc nhuộm của dung dịch theo phương trình (2.6). Kết quả đo được thể hiện trên bảng 2.6.

Bảng 2.6: Kiểm tra nồng độ của dung dịch thuốc nhuộm pha mới

Số thứ tự	Nồng độ thuốc nhuộm thực (mg/l)	Nồng độ thuốc nhuộm đo được (mg/l)	Sai số tuyệt đối (mg/l)	Sai số (%)
1	15	15,6980	0,6980	4,6500
2	30	31,8780	1,8780	6,2600
3	100	99,1900	0,8100	0,8000

Kết quả bảng 2.6 cho thấy: Ở cả ba nồng độ của thuốc nhuộm cần kiểm tra đều có sự sai số nhưng ở mức độ rất thấp (<15%). Vì vậy, đường chuẩn có độ tin cậy cao, có thể sử dụng phương trình (2.6) để xác định nồng độ thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R của dung dịch.

a4) Nhuộm đại trà mẫu

Mẫu nhuộm:

- Mẫu vải bông chưa xử lý (là mẫu đối chứng).
- Các mẫu vải bông đã được xử lý bằng chitosan với 03 khối lượng phân tử khác nhau (2,6; 50 và 187 kDa) tại các nồng độ sử dụng là 0,1; 0,3 và 1,0% (o.w.f) với chất liên kết ngang là CA và các mẫu vải bông xử lý bằng 0,1% sau 5, 10, 15, 20 và 25 lần giặt.
- Các mẫu vải bông đã được xử lý bằng chitosan với 02 khối lượng phân tử khác nhau (2,6 và 187kDa) tại cùng một nồng độ sử dụng là 0,3% (o.w.f) với hai chất liên kết ngang là CA và Arkofix NET và sau 5, 10, 15 và 20 lần giặt.

* Chọn thiết bị nhuộm

Sử dụng Stalet-2 tại Viện Dệt may. Máy nhuộm Stalet-2 là máy nhuộm gia nhiệt bằng tia hồng ngoại có thể nhuộm tối đa là 24 mẫu nhuộm đồng thời.

* Nhuộm mẫu theo Qui trình công nghệ nhuộm vải bông chuẩn bằng thuốc nhuộm axit trên máy nhuộm Stalet-2:

- Đơn nhuộm $m_{vải}$ = 2g; Dung tỷ 1/50

- Lanaset Yellow 2R : 0,5% (o.w.f)

- CH_3COOH : 2g/l (pH = 4)

- H_2O : cho đủ 100 ml

- T^oC: 98^oC x 130 phút

- Giặt sau nhuộm

Giặt 60^oC x 10 phút → Giặt 60^oC x 10 phút → Giặt 40 x 10 phút → Giặt 40 x 10 phút …. → Giặt 40 x 10 phút (giặt 10 lần – dung dịch sau giặt không còn màu)

Toàn bộ dung dịch trước nhuộm, sau nhuộm và sau giặt được lưu giữ lại.

- Xác định lượng thuốc nhuộm có trong dung dịch sau nhuộm và trong dung dịch giặt theo phương pháp trình bày trong phần (a_3).
- Xác định lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải theo công thức (2.5).
- Xác đinh lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm NH_2: Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải bông đã xử lý (m_{LK}) bằng chitosan chính bằng lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông đã xử lý (m_{TV}) với chitosan trừ đi lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông chưa xử lý (m_{TVC}).

$$m_{LK} = m_{TV} - m_{TVC} \quad (2.7)$$

- Từ lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin có trên vải biện luận về lượng chitosan có trên vải.

A_5) Biện luận về lượng chitosan có trên vải thông qua cường độ màu của mẫu sau khi nhuộm bằng thuốc nhuộm axit:

- Các mẫu vải sau khi giặt sạch thuốc nhuộm bám cơ học được đo bức phổ phản xạ, xác định giá trị phản xạ R tại bước sóng hấp thụ lớn nhất $\lambda_{max.}$= 440nm để xác định giá trị K/S. Theo nguyên tắc: thuốc nhuộm hấp phụ trên vải càng nhiều, màu càng đậm, giá trị K/S càng lớn cũng có nghĩa là lượng nhóm NH_2 có trên vải càng nhiều.

- Các mẫu được đo trên máy đo màu quang phổ phản xạ Gretag Macbeth Color Eye - 2180UV, sử dụng phần mềm đo màu dựa trên nguồn sáng D65 và góc quan sát là 10^o

- Giá trị K/S của các mẫu vải sau nhuộm được đánh giá theo phương trình Kubeka-Munk:

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (2.8)$$

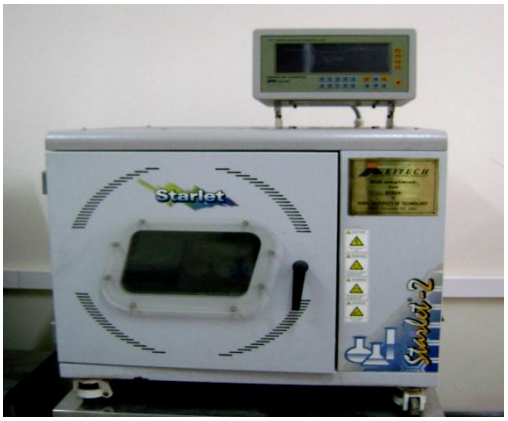
Trong đó:

K là hệ số hấp thụ;
S là hệ số tán xạ;
R là giá trị phản xạ ở bước sóng $\lambda_{max.}$= 440nm

Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu:



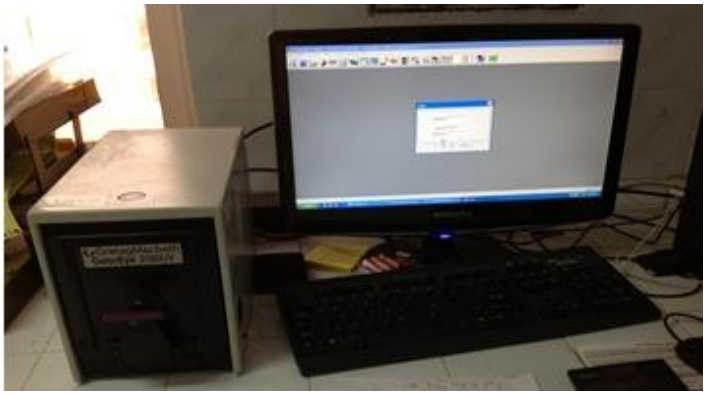
Hình 2.25: Máy nhuộm Mathis colorstar CJ.R. SWISS



Hình 2.26:Máy nhuộm cao áp Starlet



Hình 2.27: Thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-1601PC



Hình 2.28:Máy đo màu quang phổ phản xạ Gretag Macbeth Color Eye - 2180UV

b) Phương pháp đo hàm lượng Nitơ trên thiết bị Nito Rapid III

Vải bông không có Nitơ (trừ một tỷ lệ rất thấp không đáng kể có thể có trong chất nguyên sinh ở phần rãnh xơ), như vậy nếu mẫu vải sau xử lý kháng khuẩn với chitosan (sử dụng chất liên kết ngang CA) có một hàm lượng Nitơ trên vải thì đó chỉ có thể từ chitosan, vì vậy từ hàm lượng Nitơ đo được có thể biện luận về lượng chitosan có trên vải.

Chuẩn bị mẫu :

- Mẫu vải bông chưa xử lý (là mẫu đối chứng).

- Các mẫu vải bông đã được xử lý bằng chitosan với 03 khối lượng phân tử khác nhau (2,6; 50 và 187kDa) tại các nồng độ sử dụng là 0,1; 0,3 và 1,0% (o.w.f) với chất liên kết ngang là CA và các mẫu vải bông xử lý bằng 0,1% sau 5, 10, 15, 20 và 25 lần giặt.

- Các mẫu vải bông đã được xử lý bằng chitosan với 02 khối lượng phân tử khác nhau (2,6 và 187kDa) tại cùng một nồng độ sử dụng là 0,3% (o.w.f) với hai chất liên kết ngang là CA và Arkofix NET và sau 5, 10, 15 và 20 lần giặt.

Các mẫu vải bông này được đo hàm lượng Nitơ trên thiết bị Nito Rapid III của hãng Elementar Anaysensystem GmbH của Đức tại phòng thí nghiệm Institute for Textile physic and Textile chemic – University of Innsbruch tại Áo, theo phương pháp của Dumas đã được tích hợp sẵn có trên máy. Trước và sau mỗi lần đo, một lượng 300 ± 10mg axit Aspartic được đo để kiểm tra độ chính xác của phép đo.



Hình 2.29: Thiết bị Nito Rapid III của hãng Elementar Anaysensystem GmbH của Đức

C) Xác định hàm lượng Nitơ của vải sử dụng hiển vi điện tử quét FE-SEM

Bốn mẫu vải bông được xử lý bằng hai loại chitosan có khối lượng phân tử 2,6 và 187kDa tại nồng độ sử dụng là 0,3% kết hợp với hai loại chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET) và một mẫu vải trước xử lý được phân tích hàm lượng Nitơ bằng phổ trênthiết bị FE-SEM được lắp đặt tại Viện tiên tiến khoa học và công nghệ (AIST) – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Thiết bị được trang bị cả đầu thu điện tử thứ cấp và điện tử tán xạ ngược, vì vậy có thể cung cấp thông tin tốt về hình thái cấu trúc bề mặt của mẫu cũng như độ tương phản số khối của các nguyên tố. Đây là một thiết bị hiện đại cho phép nghiên cứu sâu về hình thái cấu trúc, thành phần và tỉ phần các tổ chức vật chất tới cấp độ vài nano-mét.



Hình 2.30: *Thiết bị FE-SEM model JSM 7600 được cung cấp bởi hãng JEOL – Nhật Bản.*

Phương pháp này có thể sử dụng để chụp cấu tạo phân tử, từ đó có thể xác định được sự có mặt cũng như hàm lượng của các nguyên tố có trên vải bông.

2.3.2.4 Phương pháp đánh giá sự ảnh hưởng của chất liên kết ngang và MW của chitosan tới tính chất cơ lý của vải sau xử lý

Trong quá trình xử lý kháng khuẩn cho vải bông bằng chitosan, vải bị nén ép, kéo căng, gia nhiệt, tác động hóa học đồng thời, như vậy ngoài hiệu quả mong muốn là tạo khả năng kháng khuẩn cho vải, các yếu tố về cả cơ lý và hóa học này có thể làm thay đổi các tính chất cơ lý và tính tiện nghi của vải nếu vải được sử dụng làm quần áo, nghiên cứu kiểm tra so sánh các tính chất cơ lý của vải trước và sau xử lý sẽ làm rõ được ảnh hưởng của các điều kiện xử lý tới chúng.

- Độ mềm rủ của vải

Để xác định độ mềm rủ của vải trước và sau xử lý kháng khuẩn đánh giá theo tiêu chuẩn NF G07-109 (tiêu chuẩn của pháp) [14] được thực hiện trên thiết bị hình 2.31 tại Trung tâm thí nghiệm Vật liệu dệt may Da giày, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.



Hình 2.31: Thiết bị đo độ rủ của vải

- Độ nhàu của vải

Xác định góc hồi nhàu của vải và đánh giá theo tiêu chuẩn ISO 2313-1972 [16] trên thiết bị Guido Hand - hình 2.32 tại Trung tâm thí nghiệm Vật liệu dệt may Da giày, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.



Hình 2.32: Dụng cụ xác định góc hồi nhàu

- Độ bền kéo đứt và độ giãn đứt của vải

Độ bền kéo đứt và độ giãn đứt của vải trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng 02 loại chitosan (2,6 và 187kDa) với hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET theo tiêu chuẩn TCVN 1754: 1986 [13]. Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị TestometricM 350-5kN do Anh sản xuất (hình 2.33) tại Trung tâm thí nghiệm-Viện dệt may số 478 Minh Khai Hà Nội.



Hình 2.33: Thiết bị TestometricM350-5kN của Anh

- Độ trắng của vải

Đánh giá theo tiêu chuẩn phương pháp thử ISO 105 J02 : 97 trên máy đo màu quang phổ phản xạ Gretag Macbeth Color Eye - 2180UV (hình 2.28) tại Trung tâm thí nghiệm - Viện dệt may số 478 Minh Khai Hà Nội.

- Độ thoáng khí của vải

Đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 5092: 2009 [15] trên thiết bị M021A - Air permeability Tester (Thụy sĩ - hình 2.34) tại Trung tâm thí nghiệm Vật liệu dệt may Da giày, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.



Hình 2.34: Thiết bị đo độ thoáng khí

- Hàm ẩm của vải

Nghiên cứu xác định hàm ẩm của vải bằng tủ sấy có cân gắn liền hình 2.35 theo tiêu chuẩn ASTM D 2495 - 87 (1993) [42], tại Trung tâm thí nghiệm dệt may - Viện dệt may số 478 Minh Khai Hà Nội.



Hình 2.35: Tủ sấy có gắn liền cân

- Tính truyền nhiệt và truyền ẩm của vải được đánh giá thông qua giá trị nhiệt trở của vải Rct và ẩm trở của vải Ret

Các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng 02 loại chitosan (2,6 và 187kDa) với hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET được đo nhiệt trở Rct và nhiệt ẩm Ret theo tiêu chuẩn ISO 11092: 2014 trên máy Sweating Guarded Hotplate Thermal Controller (USA), tại Trung tâm thí nghiệm Vật liệu dệt may Da giày của trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong điều kiện tiêu chuẩn:

+ Nhiệt trở đo ở điều kiện tiêu chuẩn:

Nhiệt đô: 20^{o}C ± 0,1, độ ẩm: 25% ±3

+ Ẩm trở của vải bông đo ở điều kiện tiêu chuẩn:

Nhiệt độ: 35^{o}C ± 0.1, độ ẩm 40% ± 3.

- Đặc tính bề mặt của vải

- Đánh giá đặc tính bề mặt của vải sử dụng phương pháp Kawabata

Độ nhám bề mặt của vải được đánh giá theo phương pháp Kawabata trên thiết bị Kawabata - hình 2.36 tại Trung tâm thí nghiệm Vật liệu dệt may Da giày, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.



Hình 2.36: Hệ thống thiết bị Kawabata

- Đánh giá đặc tính bề mặt vải bằng ảnh chụp:

Bốn mẫu vải sau xử lý kháng khuẩn bằng 02 loại chitosan (2,6 và 187kDa) với hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET và mẫu vải trước xử lý được chụp ảnh sử dụng thiết bị FE-SEM với độ phóng đại 1500 lần, bề mặt vải được đánh giá bằng phương pháp quan sát so sánh hình ảnh.

2.4 Kết luận chương 2

Để đạt được các mục tiêu của luận án, phần nghiên cứu thực nghiệm của luận án đã được triển khai theo các nội dung sau:

- Nghiên cứu kiểm tra các đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan trước và sau chiếu xạ, tách các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ, thử đặc tính hòa tan của chúng, nhằm lựa chọn được các phân đoạn chitosan phù hợp ứng dụng trong ngành dệt.
- Nghiên cứu sử dụng chitosan Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ như chất kháng khuẩn cho vải bông:

  + Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn cho vải bông được xử lý bằng chitosan.

+ Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn cũng như tính chất cơ lý của vải bông sau xử lý bằng chitosan.

- Phương pháp nghiên cứu các nội dung trên đều đảm bảo tính khoa học, chính xác, độ tin cậy :

  + Các thí nghiệm kiểm tra đánh giá MW, DD của chitosan sau chiếu xạ cũng như các thí nghiệm trong phần nghiên cứu tách các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ đều được triển khai theo các phương pháp phù hợp, đảm bảo tính khoa học trên các thiết bị hiện đại có độ chính xác cao, nhất là phương pháp tách các phân đoạn chitosan bằng màng siêu lọc-ly tâm lần đầu tiên được thực hiện tại Việt Nam. Các nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của vải xử lý bằng chitosan không chỉ được đánh giá theo các phương pháp trực tiếp (sử dụng vi khuẩn) mà còn sử dụng các phương pháp phân tích lý hóa để chứng minh sự có mặt của chitosan trên vải (hàm lượng nhóm amin, hàm lượng Nitơ) nên các kết luận có tính thuyết phục cao.

  + Các tính chất cơ lý của vải đều được thực hiện theo các phương pháp đảm bảo tính khoa học hoặc đã được chuẩn hóa theo các tiêu chuẩn Việt Nam và Quốc tế.

  + Các nghiên cứu này được triển khai tại các phòng thí của Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội - Viện năng lượng nguyên tử hạt nhân, các phòng thí nghiệm của trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Dệt May nên kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1 Kết quả kiểm tra các đặc tính kỹ thuật và tách các phân đoạn của chitosan sau chiếu xạ

Các kết quả trong mục này do chính tác giả thực hiện trong khuôn khổ của đề tài*: Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chiếu xạ tia gamma trong ngành dệt, mã số đề tài: 06/HĐ-ĐT2010/ĐVPX* [11] và đã được công bố trên hai bài báo khoa học báo (bài báo số 2 và số 4 trong danh mục các công trình đã công bố của luận án). Nghiên cứu sinh đã được chủ nhiệm đề tài và các đồng tác giả các công trình trên đồng ý cho phép sử dụng các kết quả này để viết luận án (giấy xác nhận của chủ nhiệm đề tài, các đồng tác giả và cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia đóng kèm theo trong phụ lục 12 số 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14).

3.1.1 Kết quả kiểm tra đặc tính kỹ thuật của các mẫu chitosan sau chiếu xạ

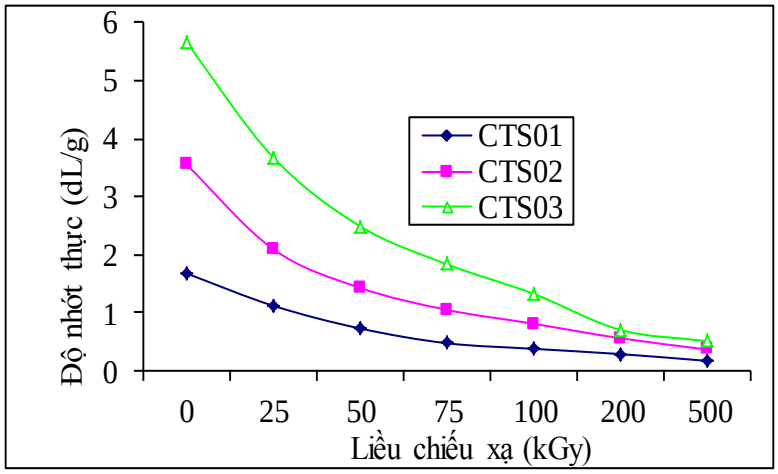
Ba mẫu chitosan nguyên liệu được ký hiệu với tên gọi CTS01, CTS02 và CTS03 có có khối lượng phân tử tương ứng là 69 kDa; 187 kDa và 345 kDa. Ba mẫu chitosan nguyên liệu và các mẫu chitosan sau chiếu xạ từ chúng được cung cấp từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước [11], được kiểm tra hai đặc tính kỹ thuật quan trọng có ảnh hưởng đến tính kháng khuẩn của chitosan là khối lượng phân tử trung bình (MW) và mức độ deacetyl hóa (DD).

3.1.1.1 Kiểm tra khối lượng phân tử của chitosan

Khối lượng phân tử trung bình của các mẫu chitosan được xác định theo phương trình của Mark-Houwink-Sakura qua công thức (2.1) mục (2.3.1.1) và các kết quả kiểm tra độ nhớt và khối lượng phân tử của chúng được thể hiện trên bảng 3.1 và hình 3.1, hình 3.2.

Bảng 3.1:Kết quả kiểm tra độ nhớt và khối lượng phân tử của các mẫu chitosan

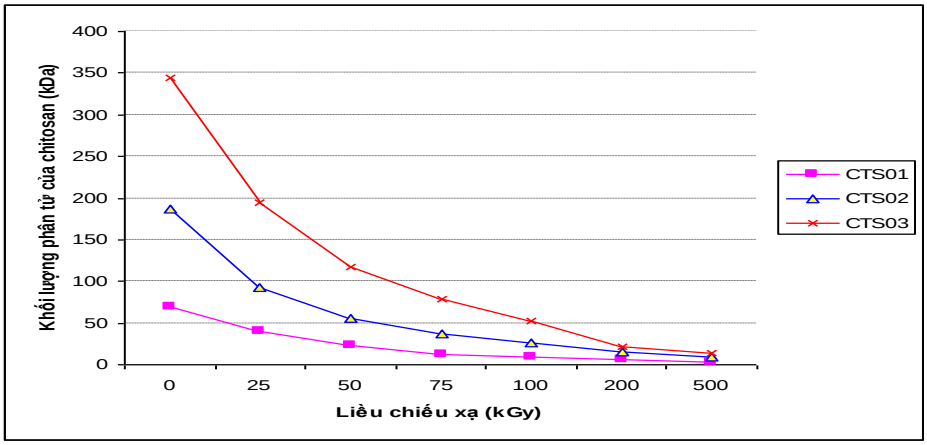
Ký hiệu mẫu	Liều chiếu (kGy)	CTS01		CTS02		CTS03	
		Độ nhớt thực (dL/g)	Khối lượng phân tử (kDa)	Độ nhớt thực (dL/g)	Khối lượng phân tử (kDa)	Độ nhớt thực (dL/g)	Khối lượng phân tử (kDa)
M0	0	1,68	69,0	3,56	187,0	5,67	345
M1	25	1,12	40,0	2,09	93,0	3,68	195
M2	50	0,73	23,0	1,43	56,0	2,49	117
M3	75	0,47	13,0	1,05	37,0	1,83	78
M4	100	0,37	9,0	0,81	26,0	1,32	52
M5	200	0,28	6,0	0,56	16,0	0,70	22
M6	500	0,17	2,6	0,36	9,0	0,51	14



Hình 3.1. Sự thay đổi độ nhớt thực của dung dịch chitosan theo liều chiếu

Từ kết quả trên bảng 3.1 và hình 3.1 cho thấy: ở cả 03 mẫu chitosan, khi tăng liều chiếu, độ nhớt của mẫu chitosan giảm nhanh ở giai đoạn đầu của quá trình chiếu xạ và sau đó mức độ giảm chậm dần. Giá trị độ nhớt thực của các mẫu chitosan sau cắt mạch giảm nhanh đến khi liều chiếu đạt 200 kGy. Khi liều chiếu trong khoảng từ 200kGy đến 500kGy sự khác biệt về độ nhớt của các mẫu nhận được từ CTS01 khác nhau không đáng kể, đối với các mẫu nhận được từ CTS02 và CTS03 có sự khác nhau về độ nhớt nhưng không lớn. Kết quả về mức độ nhớt theo mức tăng liều chiếu xạ phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã công bố [56, 106, 81, 102]. Có thể giả thiết rằng, quá trình chiếu xạ đã gây ra hiện tượng cắt mạch các liên kết glycozit trong mạch phân tử của chitosan, để tạo thành các phân đoạn có kích thước ngắn hơn, nên đã làm giảm độ nhớt của dung dịch chitosan.

Từ giá trị về độ nhớt, khối lượng phân tử của các mẫu chitosan được tính toán theo công thức Mark-Houwink-Sakura và mối quan hệ của chúng với liều chiếu được thể hiện trong hình 3.2:



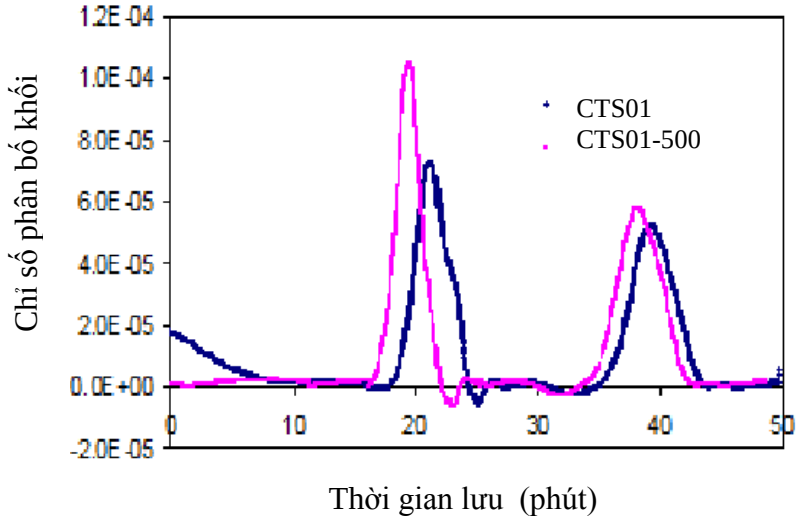
Hình 3.2: Ảnh hưởng của liều chiếu xạ đến khối lượng phân tử của chitosan

Từ kết quả trong bảng 3.1 và hình 3.2, có thể thấy rằng: với mỗi loại chitosan nguyên liệu, khối lượng phân tử trung bình của các phân đoạn chitosan chiếu xạ đều giảm khi liều chiếu xạ tăng. Liều chiếu xạ càng cao thì khối lượng phân tử của các phân đoạn chitosan càng giảm. Tuy nhiên mức độ giảm khối lượng phân tử của các mẫu chitosan chiếu xạ ở các khoảng liều chiếu khác nhau thì khác nhau. Khi tăng liều chiếu từ 25kGy đến 100kGy, khối lượng phân tử của các mẫu chitosan chiếu xạ giảm nhanh. Khi tăng liều chiếu từ 100kGy đến 500kGy, mức độ giảm khối lượng phân tử của các mẫu chitosan giảm chậm lại. Sự giảm

khối lượng phân tử khi tăng liều chiếu chứng tỏ tác dụng của bức xạ đối với chitosan chủ yếu là cắt mạch mà không tồn tại sự khâu mạch như xảy ra đối với một số loại polymer có hướng khâu mạch. Tuy nhiên, có thể khi tiếp tục chiếu xạ với liều trên 200kGy ở trạng thái khô, bức xạ có thể tiếp tục tạo ra các gốc tự do trong các đơn vị glucosamine mà không tiếp tục cắt liên kết 1-4 glucozit do mật độ khá lớn các phân đoạn chitosan ở trạng thái rắn, hoặc có thể gây ra sự tái kết hợp các phân đoạn lân cận đã được tạo ra trước đó. Kết quả là, độ nhớt dung dịch, cũng như khối lượng phân tử của mẫu chitosan chiếu xạ giảm chậm hơn.

Trong quá trình chiếu xạ, khi bức xạ tác động vào các gốc tự do ở vị trí C_1 hoặc C_4 sẽ dẫn đến sự đứt liên kết 1→4 glucozit và làm gẫy mạch chính của phân tử chitosan, hình thành các phân đoạn có kích thước nhỏ hơn. Ở trạng thái rắn, tia bức xạ chủ yếu gây tác động trực tiếp đến phân tử polyme, năng lượng bức xạ càng cao số lượng các gốc tự do hình thành càng lớn, và hiệu quả cắt mạch cũng tăng theo. Rõ ràng rằng, khối lượng phân tử của các phân đoạn chitosan giảm mạnh theo liều chiếu đến 100kGy, và sau đó giảm chậm lại. Tuy nhiên, vẫn có thể tạo được phân đoạn có khối lượng phân tử đủ thấp để đáp ứng mục tiêu ứng dụng làm vật liệu trợ dệt bằng cách tăng liều chiếu xạ như chỉ ra trên hình 3.2. Nghiên cứu của một số tác giả khác cho thấy, có thể đạt được chitosan khối lượng phân tử thấp ngay ở liều chiếu 10-50 kGy nếu chiếu xạ ở trạng thái dung dịch [1, 3, 102].

Để làm rõ hơn mức giảm khối lượng phân tử do chiếu xạ cũng như mức phân bố khối lượng phân tử sau chiếu xạ, mức giảm khối lượng phân tử theo liều chiếu cũng được xác định bằng phương pháp sắc ký (GPC, Agilent) và kết quả được thể hiện trên hình 3.3 (đối với mẫu CTS01 và CTS01 sau khi chiếu xạ với liều 500kGy) đã chỉ ra sự giảm mạnh về khối lượng phân tử chitosan sau khi chiếu liều 500kGy. Phân bố khối lượng phân tử của chitosan chiếu xạ cũng tăng lên như quan sát thấy qua sự doãng rộng của peak, điều này là do sự cắt mạch không đều đã tạo ra nhiều phân đoạn có khối lượng phân tử khác nhau.

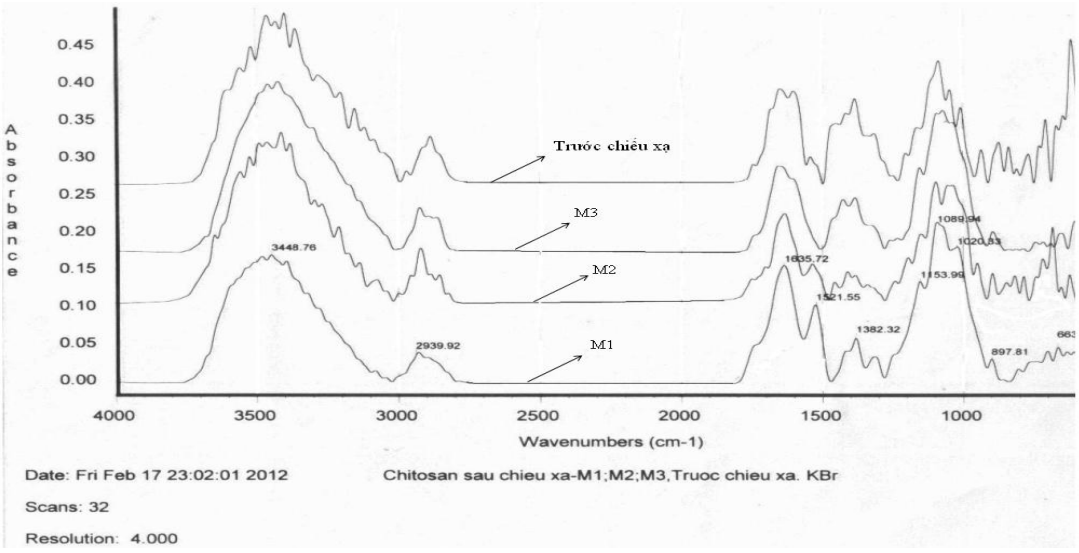


Hình 3.3: Phân bố khối lượng phân tử của mẫu chitosan ban đầu CTS01 và mẫu chiếu xạ liều 500kGy CTS01-500

Rõ ràng là, chế phẩm sau chiếu xạ vẫn có thể chứa các phân đoạn có khối lượng phân tử lớn, cùng với sự xuất hiện các phân đoạn ngắn hơn do bị cắt thành những phân đoạn kích thước nhỏ hơn, làm tăng mức chênh lệch về kích thước các phân đoạn polyme hình thành. Sắc đồ của chế phẩm chitosan chiếu xạ cũng cho thấy sự bất đối xứng của peak, lần nữa thể hiện sự phân bố khối lượng phân tử của chitosan chiếu xạ rộng hơn chitosan không chiếu xạ. Từ kết quả này, nghiên cứu đã sử dụng màng siêu lọc để thực hiện việc tách các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ thành các loại chitosan có khối lượng phân tử đồng đều hơn và phân bố

trong một khoảng hẹp hơn cho các nghiên cứu tiếp theo với định hướng ứng dụng có yêu cầu cao về mức độ đồng đều của khối lượng phân tử.

3.1.1.2 Kiểm tra mức độ deaxetyl hóa của chitosan



Hình 3.4: Phổ FTIR của mẫu chitosan trước chiếu xạ (187kDa) và một số mẫu chitosan sau chiếu xạ (M1, M2 và M3 có khối lượng phân tử tương ứng 2,6; 10 và 20kDa)

Hình 3.4 trình bày phổ FT-IR của các phân đoạn chitosan đã tách được bằng màng siêu lọc. Có thể thấy, không có bất kỳ sự khác biệt lớn về các đỉnh hấp thụ hồng ngoại trên phổ FT-IR của các mẫu chitosan trước chiếu xạ và sau chiếu xạ. Nghĩa là, xử lý chiếu xạ không làm hình thành bất kỳ nhóm chức nào mới, mà chủ yếu chỉ tạo thành các gốc tự do và tạo thành các phân đoạn ngắn hơn, tương tự như quá trình khử polyme hóa. Mức độ DD của các mẫu chitosan đã được xác định theo công thức (2.2) mục (2.3.1.1) có thể xác định từ phổ hồng ngoại và kết quả được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2: Mức độ DD của các mẫu chitosan khác nhau

Liều chiếu xạ (kGy)	**Mức độ DD (%)**		
	CTS03	**CTS02**	**CTS01**
0	74,31	72,21	73,57
25	76,87	75,32	77,64
50	77,65	75,25	77,02
75	78,53	75,83	77,86
100	78,86	76,41	78,04
200	78,51	77,23	78,03
500	79,98	77,03	78,89

Như chỉ ra trong bảng 3.2, giá trị DD của mẫu chitosan sau chiếu xạ với liều chiếu cao nhất (500 kGy) tăng lên khoảng 7,2%. Tuy nhiên ngay với mẫu sau khi chiếu ở liều thấp 25kGy đã có giá trị DD tăng khoảng 5%, trong khi chitosan ban đầu có độ DD dao động từ 72-74%. Sự tăng nhẹ giá trị DD của các mẫu chitosan sau chiếu xạ có thể là do các phân đoạn polyme ngắn hơn đã tạo thành khi chiếu xạ. Điều này cũng phù hợp với kết luận của

một số nhóm nghiên cứu khác về tác động của bức xạ gamma đến DD của các loại chitosan khác nhau [54] nhưng lại ngược với xu hướng thay đổi DD của nhóm nghiên cứu [44]. Có thể giả thiết rằng tia gamma đã gây ra sự cắt mạch chitosan hình thành các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp hơn, có tính linh động cao hơn, mà không đủ khả năng tạo ra các nhóm chức mới cho phân tử chitosan.

3.1.2 Tách các phân đoạn của chitosan sau chiếu xạ

Các kết quả trong phần 3.1.1, cho thấy nhiều loại chitosan có khối lượng phân tử khác nhau đã được tạo ra bằng kỹ thuật cắt mạch bức xạ. Tuy nhiên, hình 3.3 cũng cho thấy chế phẩm chitosan chiếu xạ có phân bố khối lượng phân tử tương đối rộng. Vì vậy, luận án đã áp dụng kỹ thuật lọc-ly tâm để có được các phân đoạn chitosan có phân bố khối lượng phân tử hẹp hơn, phục vụ cho các nghiên cứu tiếp theo.

Để có được các phân đoạn chitosan khác nhau, mẫu chitosan chiếu xạ liều trên 100kGy đã được phân đoạn bằng phương pháp lọc-ly tâm dùng màng siêu lọc. Tỷ lệ các phân đoạn khác nhau được xác định dựa vào tổng lượng chitosan chiếu xạ trước khi tách và chitosan phân đoạn thu được sau khi sấy khô. Hiệu quả tách cũng được tính theo tỷ lệ phần trăm tổng số khối lượng tất cả các phân đoạn chitosan thu được sau khi tách. Kết quả về tỷ lệ phân đoạn thu được và hiệu quả tách được trình bày trên bảng 3.3.

Bảng 3.3: Tỷ lệ các phân đoạn tách được từ các mẫu chitosan chiếu xạ khác nhau

Mẫu CTS phân đoạn	**Tỷ lệ chitosan (%) thu được từ các mẫu chitosan chiếu xạ**			
	CTS03-100kGy	**CTS02-100kGy**	**CTS02-200kGy**	**CTS01-200kGy**
PD1 (≈ 50kDa)	22,22	1,78	0,37	0,12
PD2 (≈ 30kDa)	44,04	11,94	1,56	0,87
PD3 (≈ 10kDa)	9,76	48,76	3,49	1,32
PD4 (≈ 5kDa)	2,56	23,13	23,35	15,09
PD5 (≈ 3kDa)	1,62	2,31	57,57	31,82
PD6 (< 3kDa)	13,78	7,27	9,28	45,71
Hiệu quả tách	**93,98**	**95,19**	**95,62**	**94,93**

Kết quả cho thấy các mẫu chitosan sau chiếu xạ đều chứa tất cả các phân đoạn xác định theo kích thước màng lọc, nhưng với hàm lượng khác nhau phụ thuộc vào nguồn gốc và liều chiếu xạ áp dụng. Với liều chiếu 200kGy cho CTS02, tỉ lệ lớn nhất (trên 50%) thuộc về PD5 (≈ 3kDa). Trong khi, cũng với loại CTS này với liều chiếu 100 kGy tỉ lệ lớn nhất thu được thuộc về PD3 (≈ 10kDa) (48,76%). Nhưng nếu cũng với liều chiếu 100kGy cho CTS03 (có MW ban đầu lớn 345 kDa) thì tỉ lệ lớn nhất lại thuộc về PD2 (≈ 30kDa), còn với CTS01 (MW ban đầu 69 kDa) lại thu được tỉ lệ lớn nhất (45,71%) ở PD6 (< 3kDa). Kết quả phân đoạn cho thấy rõ ảnh hưởng của liều chiếu đến khối lượng phân tử của các mẫu chitosan sau chiếu xạ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với một số tác giả khác [1, 3, 119]. Như vậy nếu muốn có CTS với MW<3 kDa và không muốn sử dụng liều chiếu cao hơn 200kGy chúng ta phải sử dụng CTS đầu vào là CTS01, còn nếu sử dụng CTS02 chúng ta chỉ có chủ yếu là CTS với MW≈3kDa. Kết quả bảng 3.3 cũng cho thấy hiệu quả tách phân đoạn đạt được khá cao (khoảng 95%), nghĩa là chỉ 5% lượng mẫu đã bị mất đi trong các quá trình hòa tan, kết tủa và rửa mẫu.

Như vậy, với kỹ thuật lọc-ly tâm có thể thu được nhiều phân đoạn polyme trong cùng một lần tách. Điều này chứng tỏ phương pháp tách bằng màng siêu lọc là cần thiết để thu được đồng thời các phân đoạn có khối lượng phân tử khác nhau để phục vụ trong nghiên cứu. Để làm rõ hơn về hiệu quả tách các mẫu CTS, nghiên cứu thực hiện đánh giá độ phân bố MW và DD của các mẫu chitosan sau chiếu xạ..

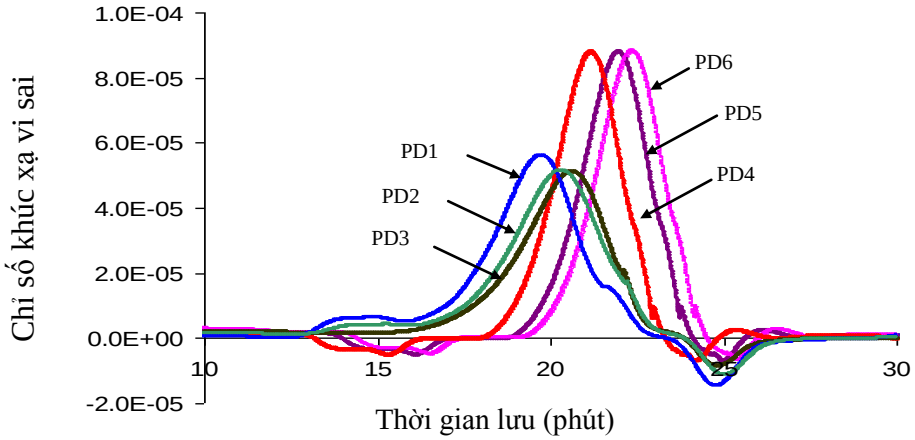
3.1.2.1 Đặc tính khối lượng phân tử của phân đoạn chitosan

Các phân đoạn chitosan khác nhau đã được pha thành dung dịch có cùng nồng độ 1mg/ml và đặc tính phân tử được xác định bằng sắc ký thẩm thấu trong cùng điều kiện. Kết quả phân bố khối lượng phân tử của các phân đoạn chitosan khác nhau được thể hiện trên hình 3.5. Giá trị khối lượng phân tử trung bình khối (M_w), khối lượng phân tử trung bình số (M_n), chỉ số đa phân tán (PDI - đánh giá sự phân bố của Mw) của các phân đoạn chitosan đã được xác định thông qua phần mềm phân tích sắc đồ ASTR. Các kết quả được đưa ra trong bảng 3.4.

Bảng 3.4: Thông số phân tử của các phân đoạn chitosan

Mẫu chitosan	Mn (kDa)	Mw (kDa)	PDI
PD1 (≈ 50kDa)	46,90	81,14	1,73
PD2 (≈ 30kDa)	30,46	47,52	1,56
PD3 (≈ 10kDa)	18,66	28,37	1,52
PD4 (≈ 5kDa)	6,72	9,61	1,43
PD5 (≈ 3kDa)	4,04	5,25	1,30
PD6 (< 3kDa)	2,83	3,91	1,38

Kết quả bảng 3.4 cho thấy các chế phẩm chitosan phân đoạn có chỉ số đa phân tán tương đối thấp, chứng tỏ các phân đoạn chitosan tách được bao gồm các phân tử có kích thước khá đồng đều. Điều này là do tất cả các phân đoạn đều nằm trong khoảng giới hạn của màng lọc sử dụng để tách mẫu, dẫn đến chỉ những phân tử polyme có kích thước nhỏ hơn giới hạn của màng lọc mới có thể đi qua. So sánh với kết quả của nghiên cứu tương đương [44] ta thấy chỉ số PDI của mẫu nhận được tốt hơn hẳn, điều này có thể do việc sử dụng màng siêu lọc.



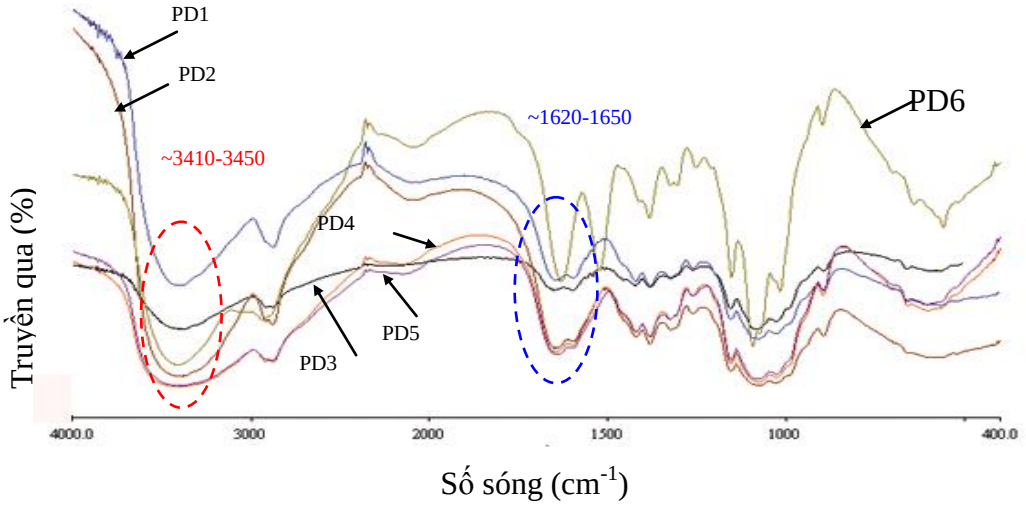
Hình 3.5: Phân bố khối lượng phân tử của các phân đoạn chitosan khác nhau (PD1; PD2; PD3; PD4; PD5; PD6)

Kết quả trên bảng 3.4 cũng cho thấy chỉ số đa phân tán của mẫu chitosan giảm xuống theo khối lượng trung bình, mặc dù chỉ số này ít nhiều tăng lên ở phân đoạn có khối lượng phân tử thấp nhất (PD6). Điều này có thể là do phân đoạn PD6 bao gồm tất cả các phân tử chitosan có kích thước phân tử dưới 3kDa thu được sau kết tủa, vì nghiên cứu này chỉ sử dụng màng lọc có giới hạn khối lượng phân tử lớn hơn.

Hình 3.5 cho thấy các phân đoạn có kích thước phân tử lớn hơn sẽ rửa giải sớm hơn. Kết quả cũng cho thấy độ rộng phân bố khối lượng phân tử giảm dần theo kích thước các phân đoạn. Điều này một lần nữa chứng tỏ các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp hơn gồm những phân tử polyme có kích thước đồng đều hơn.

3.1.2.2 Mức độ deaxetyl hóa của chitosan phân đoạn

Mức độ deaxetyl hóa của chitosan phân đoạn được xác định thông qua phổ hồng ngoại chuyển hóa Furrier (FTIR) của nó. Kết quả phân tích được trình bày trên hình 3.6.



Hình 3.6: Phổ FTIR của các phân đoạn chitosan khác nhau (PD1; PD2; PD3; PD4; PD5; PD6)

Kết quả hình 3.6 chỉ rõ các đỉnh phổ tại 1630, 1530, 1380cm^{-1}, đặc trưng cho giao động dãn của các nhóm chức amin bậc I (NH_2), amin bậc II (NH), biến dạng đối xứng của nhóm CH_3, các đỉnh phổ trong khoảng 3410-3450cm^{-1} đặc trưng cho nhóm hydroxyl (-OH)[1] đều được ghi nhận trên phổ FTIR của bất kỳ phân đoạn chitosan nào, nghĩa là cấu trúc hóa học của chitosan không bị ảnh hưởng do chiếu xạ và tách phân đoạn, không giống như các phương pháp hóa học có thể tạo thành các nhóm chức mới. Các dao động giãn của liên kết C–O–C bất đối xứng (liên kết glucoside) và C–N cũng xuất hiện tại khoảng 1150cm^{-1}. Bằng việc so sánh diện tích các đỉnh phổ đặc trưng cho các nhóm chức amin (NH_2) và hydroxyl (–OH) của phân tử chitosan tại khoảng 1620-1650cm^{-1} và 3410-3450cm^{-1} tương ứng, mức độ deacetyl hóa của các phân đoạn chitosan đã được xác định và kết quả cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về mức độ deacetyl hóa giữa các phân đoạn chitosan, mặc dù giá trị tính được đối với phân đoạn chitosan cao hơn một chút so với chitosan ban đầu trước khi chiếu xạ.

3.1.2.3 Tính tan của các phân đoạn chitosan

Khả năng hòa tan trong nước và trong các dung dịch axit axetic loãng của các phân đoạn chitosan được đánh giá theo thời gian tan ở nhiệt độ phòng và kết quả được trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3.5: Thời gian tan trong nước và axit axetic loãng của các mẫu chitosan phân đoạn (phút)

Mẫu chitosan	**Nồng độ dung dịch axit axetic (%)**						
	0	**0,1**	**0,2**	**0,5**	**1,0**	**2,0**	**5,0**
PD1 (≈ 50kDa)	Kt	Kt	Kt	200	90	60	50
PD2 (≈ 30kDa)	Kt	Kt	210	165	70	40	35
PD3 (≈ 10kDa)	Kt	300	150	60	30	17	15
PD4 (≈ 5kDa)	8	7	6	5	5	4	4
PD5 (≈ 3kDa)	5	5	4	4	3	2	2
PD6 (< 3kDa)	4	3	3	3	2	2	1

Kt: Không tan

Từ kết quả trên bảng 3.5 có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Các phân đoạn chitosan PD1, PD2 và PD3 không tan trong nước và chỉ tan trong dung dịch axit axetic trong thời gian dài khi nồng độ axit axetic từ 0,5% trở lên.
- Chỉ các phân đoạn PD4, PD5 và PD6 (là các phân đoạn có khối lượng phân tử dưới 5kDa) mới dễ hòa tan trong nước và trong dung dịch axit axetic 0,2% là môi trường thường ứng dụng trong các xử lý hoàn tất vật liệu dệt.

- **Nhận xét:**

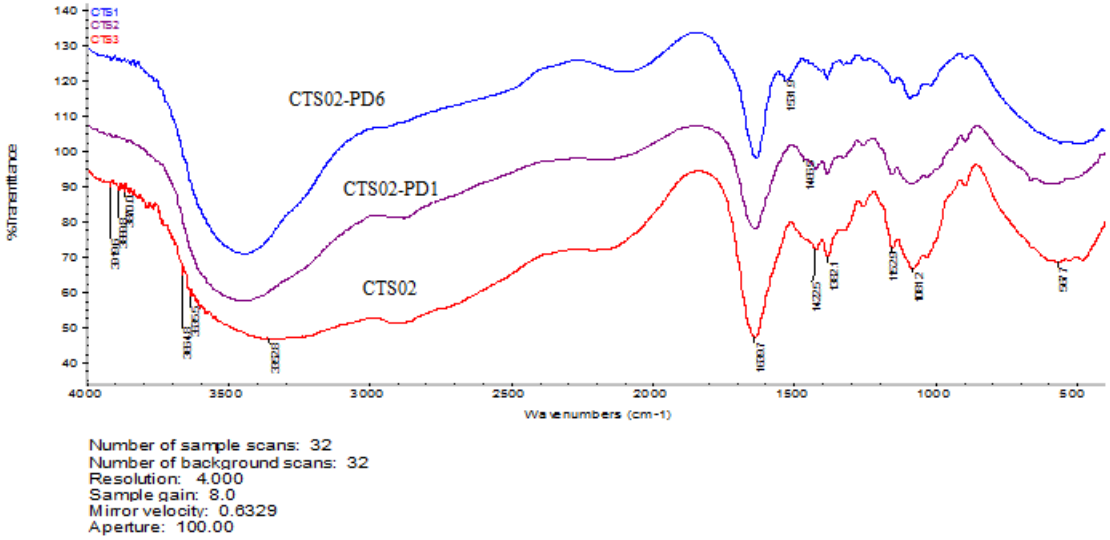
Qua các kết quả kiểm tra MW và DD của các mẫu chitosan trước và sau chiếu xạ và nghiên cứu tách các phân đoạn chitosan cho thấy:

- Bức xạ gamma chủ yếu gây ra sự cắt mạch, làm đứt gãy các liên kết 1-4 glucozit của mạch phân tử của chitosan, hình thành các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp hơn, mà không ảnh hưởng tới cấu trúc hóa học của nó.
- Kỹ thuật lọc-ly tâm bằng màng siêu lọc để tách các phân đoạn chitosan sau cắt mạch là kỹ thuật rất có hiệu quả về mặt khoa học với mục đích thu được các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử xác định và phân bố khối lượng phân tử đồng đều.
- Các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp hơn 5kDa có thể hòa trong nước hoặc dung dịch 2 g/l axit axetic là môi trường thông thường áp dụng các công nghệ xử lý hoàn tất hóa học vật liệu dệt.
- Các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử nhỏ dưới 5 kDa có thể cho phép chuẩn bị được các dung dịch có độ nhớt thấp, dễ ngấm sâu vào trong vật liệu dệt.
- Có thể ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ bằng tia gamma để cắt mạch các phân tử chitosan sản xuất ở dạng công nghiệp thành các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp và độ nhớt dung dịch thấp, khắc phục được hạn chế của các sản phẩm chitosan công nghiệp khi sử dụng trong quá trình hoàn tất vật liệu dệt.

3.2 Nghiên cứu sử dụng chitosan công nghiệp Việt Nam và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ chúng trong xử lý kháng khuẩn cho vải bông

Luận án lựa chọn 03 loại chitosan gồm: CTS02 là sản phẩm chitosan công nghiệp có MW 187kDa và hai chế phẩm chitosan sau chiếu xạ từ nó là CTS02-PD1 có MW 50kDa và CTS02-PD6 có MW 2,6kDa với các đặc tính kỹ thuật được trình bày trong bảng 2.2, để tiếp tục nghiên cứu sử dụng chitosan như chất kháng khuẩn cho vải bông.

Trước tiên, ba loại chitosan này được chụp phổ FTIR để đánh giá ảnh hưởng của quá trình chiếu xạ đến cấu trúc phân tử của chitosan, kết quả được trình bày trên hình 3.7.



Hình 3.7: Phổ FTIR của các mẫu chitosan trước chiếu xạ 187 kDa (CTS02) và chitosan sau chiếu xạ 2,6kDa (CTS02-PD6); 50kDa (CTS02-PD1)

Kết quả trên hình 3.7 cho thấy không có sự khác biệt nhiều giữa phổ FTIR của mẫu chitosan trước chiếu xạ và các mẫu chitosan sau chiếu xạ, do vậy có thể kết luận: với liều chiếu đã sử dụng tới liều 500kGy không làm thay đổi cấu trúc hóa học của chitosan. Cả ba Phổ hồng ngoại đều xuất hiện đỉnh 1636 cm^{-1} tương ứng với nhóm NH_2. Tuy nhiên, diện tích một số đỉnh phổ đã có thay đổi do xảy ra sự cắt mạch và sự đứt gãy một số vị trí nhất định. Ba phổ FTIR cũng cho thấy đỉnh này càng lớn khi MW càng lớn, đặc biệt riêng đối với CTS02-PD6 xuất hiện đỉnh tại bước sóng 1530 cm^{-1} tương ứng nhóm NH, có thể ảnh hưởng của việc chiếu xạ đã làm một số nhóm NH_2 của chitosan biến đổi thành nhóm NH.

3.2.1 Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông

Các kết quả trong mục này đã được công bố trong bài báo số 1 (Danh mục các công trình đã công bố của luận án). Nghiên cứu sinh đã được các đồng tác giả đồng ý cho phép sử dụng các kết quả này để viết luận án (giấy xác nhận của các đồng tác giả đóng kèm theo trong phụ lục 12 số 2, 3, 5, 6).

Để xác định nồng độ thực tế sử dụng chitosan trong các mẫu, vải trước khi ngấm ép và sau khi ngấm ép đều được cân ngay trên cân có sai số 0,1 mg, từ đó tính ra mức ép thực tế của các mẫu và tính ra nồng độ thực tế sử dụng chitosan.

Bảng 3.6: Nồng độ thực tế sử dụng chitosan

MW của chiotsan (kDa)	Nồng độ thiết kế (% - o.w.f)	Khối lượng mẫu trước ngấm ép (g)	Khối lượng mẫu sau ngấm ép (g)	Mức ép thực tế (%)	Nồng độ sử dụng thực tế (% - o.w.f)
2,6	0,1	307,16	553,00	80	0,1
	0,3	290,20	522,37	80	0,3
	1,0	291,63	524,97	80	1,0
50	0,1	281,48	506,68	80	0,1
	0,3	282,45	508,43	80	0,3
	1,0	288,41	519,13	80	1,0

187	0,1	273,35	492,0	80	0,1
	0,3	292,10	525,80	80	0,3
	1,0	287,12	516,83	80	1,0

Bảng 3.6 cho thấy mức ép thực tế hoàn toàn trùng khớp với mức ép thiết kế 80%, đảm bảo tất cả các mẫu sử dụng trong nghiên cứu sau xử lý đều có hàm lượng chitosan trên vải đúng thiết kế (0,1; 0,3 hoặc 1,0%).

3.2.1.1 Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông

Kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của ba mẫu vải được xử lý với ba loại chitosan (2,6 ; 50 và 187 kDa) tại nồng độ sử dụng 0,1% được thể hiện trong bảng 3.7.

Bảng 3.7:Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của vải bông đã được xử lý với chitosan tại nồng độ 0,1% (o.w.f)(vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml)[phụ lục 2]

Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)	**Số lượng vi khuẩn E.coli còn lại sau thời gian tiếp xúc với vải (CFU/ml) X 10^2**				**Tỷ lệ vi khuẩn E.coli giảm so với vải chưa xử lý sau thời gian tiếp xúc với vải (%)**	
	2 phút.		60 phút		2 phút	60 phút
	Trung bình	CV%	Trung bình	CV%		
Vải chưa xử lý	1766	6,00	1950	5,30	-	-
2,6	627	7,70	50	12,40	64,50	97,40
50	562	0,30	30	7,80	68,20	98,50
187	330	1,07	13	10,20	81,30	99,30

Kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của ba mẫu vải được xử lý với ba loại chitosan (2,6 ; 50 và 187 kDa) tại nồng độ sử dụng 0,3% được thể hiện trong bảng 3.8.

Bảng 3.8: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của vải bông đã được xử lý với chitosan tại nồng độ 0,3% (o.w.f)(vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml)[phụ lục 2]

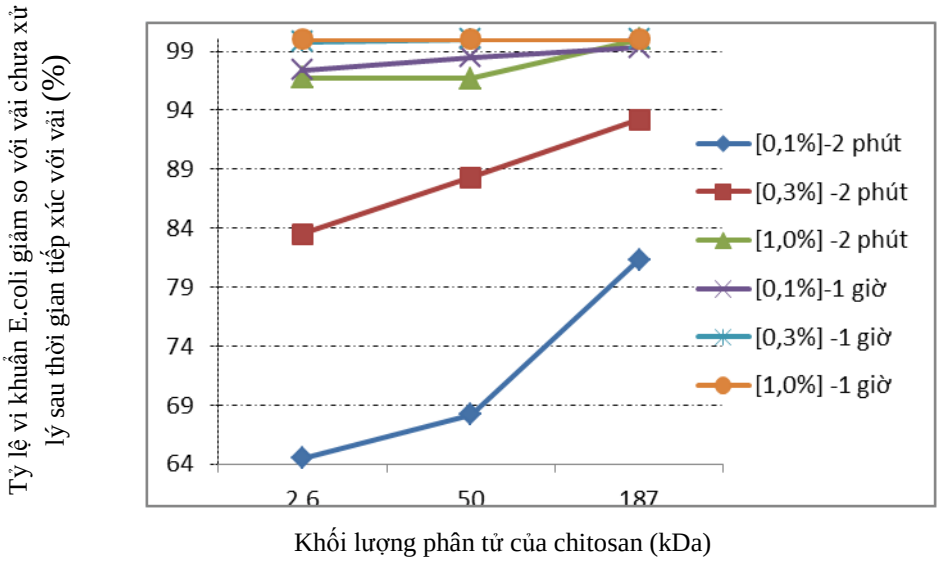
Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)	**Số lượng vi khuẩn E.coli còn lại sau thời gian tiếp xúc với vải (CFU/ml) X 10^2**				**Tỷ lệ vi khuẩn E.coli giảm so với vải chưa xử lý sau thời gian tiếp xúc với vải (%)**	
	2 phút		60 phút		2 phút	60 phút
	Trung bình	CV%	Trung bình	CV%		
Vải chưa xử lý	3000	10,1	2967	7,2	-	-
2,6	495	1,8	5	0	83,5	99,8
50	350	13,0	0	0	88,3	100
187	205	0	0	0	93,2	100

Kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của ba mẫu vải được xử lý với ba loại chitosan (2,6 ; 50 và 187 kDa) tại nồng độ sử dụng 1,0% được thể hiện trong bảng 3.9.

Bảng 3.9: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng kháng khuẩn của vải bông đã được xử lý với chitosan tại nồng độ 1,0% (o.w.f)(vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml)[phụ lục 2]

Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)	**Số lượng vi khuẩn E.coli còn lại sau thời gian tiếp xúc với vải (CFU/ml) X 10^2**				**Tỷ lệ vi khuẩn E.coli giảm so với vải chưa xử lý sau thời gian tiếp xúc với vải (%)**	
	2 phút		60 phút		2 phút	60 phút
	Trung bình	CV%	Trung bình	CV%		
Vải chưa xử lý	1500	-	1500	-	-	-
2,6	50	0	0	0	96,7	100
50	50	0	0	0	96,7	100
187	0	0	0	0	100	100

Các kết quả trên bảng 3.8, 3.9 và 3.10 được thể hiện trên hình 3.8



Hình 3.8: Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải xử lý với chitosan tại 03 nồng độ sử dụng (0,1; 0,3 và 1,0% (o.w.f))

Bảng 3.7, 3.8 và 3.9 và hình 3.8 cho thấy:

- Khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải đã xử lý bằng ba loại chitosan thay đổi theo khối lượng phân tử của chitosan sử dụng: Khối lượng phân tử của chitosan càng lớn, khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý càng cao, xu hướng này đúng với cả 3 nồng độ sử dụng 0,1% hoặc 0,3% hoặc 1,0%. Mẫu vải xử lý với chitosan có khối lượng phân tử lớn được cải thiện khả năng kháng khuẩn trong cả tốc độ diệt khuẩn và khả năng diệt khuẩn. Kết quả cho thấy rằng chỉ sau 02 phút tiếp xúc với vi khuẩn, tỷ lệ khuẩn E.coli giảm là 64,5; 68,2 và 81,3% và số lượng của vi khuẩn đã tiếp tục giảm tới 97,4; 98,5 và 99,3%, sau một giờ tiếp xúc tương ứng với ba mẫu vải bông xử lý bằng chitosan với 03 khối lượng phân tử 2,6; 50 và 187kDa tại nồng độ 0,1% chitosan như đã được chỉ ra trong bảng 3.7.

- Tương tự cũng với 03 loại chitosan trên nhưng sử dụng 0,3% chitosan, Số lượng vi khuẩn đã giảm sau 02 phút tiếp xúc với vải là 83,5; 88,3 và 93,2%. Số lượng vi khuẩn này đã tiếp tục giảm tới 99,8; 100 và 100%, tương ứng sau một giờ tiếp xúc với vải như trong bảng 3.8.

- Khi sử dụng 1,0% chitosan, chỉ sau hai phút vi khuẩn tiếp xúc với vải sau xử lý, số lượng vi khuẩn đã giảm là 96; 96,7 và 100%, tương ứng với khối lượng phân tử của chitosan đã sử dụng là (2,6; 50 và 187 kDa), tỷ lệ vi khuẩn đã tiếp tục giảm tới 100% sau một giờ tiếp xúc với vi khuẩn cho tất cả các mẫu vải bông đã xử lý như trong bảng 3.9.

- Các kết quả này cho thấy rằng, khối lượng phân tử của chitosan càng cao thì tỷ lệ vi khuẩn sau các giờ tiếp xúc với vải sau xử lý càng giảm mạnh. Tuy nhiên, khối lượng phân tử của chitosan ảnh hưởng tới tốc độ diệt khuẩn mạnh hơn khả năng kháng khuẩn.

3.2.1.2 Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông

Kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của ba mẫu vải đã được xử lý với từng loại chitosan tại ba nồng độ sử dụng (0,1; 0,3 và 1,0%) được thể hiện trong bảng 3.10, 3.11 và 3.12 tương ứng.

Bảng 3.10: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan MW 2,6kDa (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml)[phụ lục 2]

Nồng độ của chitosan [%] (o.w.f)	**Số lượng vi khuẩn E.coli còn lại sau thời gian tiếp xúc với vải (CFU/ml) X 10^2**				**Tỷ lệ vi khuẩn E.coli giảm so với vải chưa xử lý sau thời gian tiếp xúc với vải (%)**	
	2 phút		60 phút		2 phút	60 phút
	Trung bình	CV%	Trung bình	CV%		
Vải chưa xử lý	2866	5,3	2816	3,4	-	-
0,1	618	13,3	36	9,9	78,4	98,7
0,3	415	3,1	10	5,8	85,5	99,6
1,0	270	5,7	0	0	90,6	100

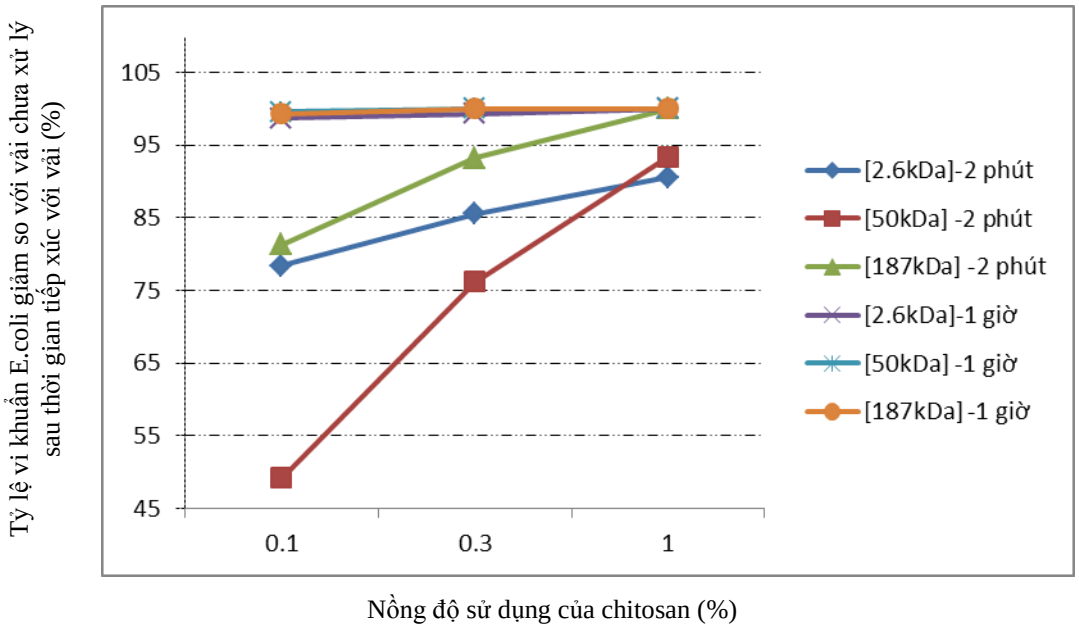
Bảng 3.11: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan MW 50kDa (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml)[phụ lục 2]

Nồng độ của chitosan [%] (o.w.f)	**Số lượng vi khuẩn E.coli còn lại sau thời gian tiếp xúc với vải (CFU/ml) x 10^2**				**Tỷ lệ vi khuẩn E.coli giảm so với vải chưa xử lý sau thời gian tiếp xúc với vải (%)**	
	2 phút		60 phút		**2 phút**	60 phút
	Trung bình	CV%	Trung bình	CV%		
Vải chưa xử lý	1950	7,4	2000	5,1	-	-
0,1	991	3,0	8	14,5	49,2	99,6
0,3	465	12,9	0	0	76,2	100
1,0	128	4,7	0	0	93,4	100

Bảng 3.12: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan MW 187kDa (vi khuẩn đầu vào10^5CFU/ml)[phụ lục 2]

Nồng độ của chitosan [%] (o.w.f)	**Số lượng vi khuẩn E.coli còn lại sau thời gian tiếp xúc với vải (CFU/ml) X 10^2**				**Tỷ lệ vi khuẩn E.coli giảm so với vải chưa xử lý sau thời gian tiếp xúc với vải (%)**	
	2 phút		60 phút		2 phút	60 phút
	Trung bình	CV%	Trung bình	CV%		
Vải chưa xử lý	1766	6,00	1950	5,30	-	-
0,1	330	1,06	13	10,20	81,30	99,30
0,3	120	5,80	0	0	93,20	100
1,0	0	0	0	0	100	100

Từ các kết quả trên bảng 3.10, 3.11 và 3.12 đã được thể hiện trong hình 3.9:



Hình 3.9: Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông sau xử lý bằng 03 loại chitosan (2,6; 50 và 187 kDa)

Bảng 3.10, 3.11 và 3.12 và hình 3.9 cho biết rằng vải bông đã được xử lý với cùng một loại chitosan, nhưng với các nồng độ sử dụng khác nhau, khi tăng nồng độ sử dụng của chitosan, tốc độ diệt khuẩn của vải đã xử lý tăng đối với cả 03 loại chitosan. Hiệu quả diệt khuẩn chỉ thay đổi chút ít với chitosan có khối lượng phân tử thấp (2,6kDa). Các kết quả của nghiên cứu này phù hợp với kết quả của nghiên cứu mục (3.2.1.1) ở trên. Vì vậy, nó có thể được kết luận rằng, khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải bông đã được xử lý bằng chitosan đã phụ thuộc vào khối lượng phân tử của chitosan như đã được chỉ ra cho cả hai đặc tính kháng khuẩn (tốc độ diệt khuẩn và hiệu quả kháng khuẩn), đặc biệt là tốc độ diệt khuẩn của vải đã xử lý sau 02 phút tiếp xúc với vi khuẩn E.coli. Tại nồng độ chitosan sử dụng thấp thì ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến khả năng diệt khuẩn thể hiện rõ rệt hơn. Như kết quả trên, cả ba loại chitosan sử dụng không cần dùng quá 0,3% so với khối lượng vải. Nếu dùng chitosan có MW lớn (187kDa) chỉ cần dùng đến nồng độ 0,1%.

*** Tóm lại:**

- Dù cả 03 loại chitosan trước và sau chiếu xạ có DD tương đối thấp nhưng vải bông sau xử lý đều đã thể hiện khả năng kháng khuẩn khá tốt so với các công bố đã tham khảo.
- Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vải xử lý bằng chitosan sau chiếu xạ cho thấy: Nồng độ chitosan sử dụng trong nghiên cứu (đối với chitosan có MW=2,6kDa và DD=77,03%, CA 7%) chỉ với 0,3% (o.w.f) chitosan thì vải sau xử lý đã đạt hiệu quả diệt khuẩn là 100%. Trong khi, Chung và cộng sự [114] báo cáo rằng: Với chitosan (MW=2,7kDa và DD = 90%, CA 7%) thì nồng độ chitosan sử dụng phải tới 0,8% (o.w.f) thì vải sau xử lý mới đạt hiệu quả diệt khuẩn là 100%. Nhóm tác giả Shin và các cộng sự [113] cũng báo cáo rằng: Với chitosan (MW=1,8kDa và DD=86% không sử dụng chất liên kết ngang) thì nồng độ chitosan sử dụng phải tới 1,0% (o.w.f) thì vải sau xử lý mới đạt hiệu quả diệt khuẩn là 93%. Điều này cho thấy chitosan sau chiếu xạ sử dụng trong nghiên cứu có khả năng kháng khuẩn rất cao so với kết quả của một số nghiên cứu đã công bố khi sử dụng chitosan có MW tương tự. Sự khác biệt này có thể do các mẫu chitosan có nguồn gốc khác nhau, hiện tượng này có thể do quá trình chiếu xạ mang lại, tuy nhiên để khẳng định giả thiết này cần phải được tiếp tục nghiên cứu.
- Khối lượng phân tử của chitosan có ảnh hưởng tới tốc độ diệt khuẩn và hiệu quả diệt khuẩn của vải, khối lượng phân tử của chitosan càng cao thì khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý càng mạnh. Hiện tượng này có thể được giải thích là do CTS02-PD6 (oligomer chitosan) dễ hòa tan, dễ ngấm sâu vào trong xơ bông hơn, trong khi chitosan có MW lớn, dung dịch có độ nhớt cao hơn, nằm trên bề mặt nhiều hơn tạo ra được khả năng cho vi khuẩn dễ dàng tiếp xúc hơn với nhóm amin của chitosan, nên khả năng kháng khuẩn cao hơn. Hiện tượng này cũng quan sát được bởi tác giả Y.SHIN và các cộng sự [113] và tác giả Zitao Zang và cộng sự [120], tuy nhiên ngược lại với kết quả quan sát được bởi Khaled F. El-tahlawy và cộng sự [57].
- Với cùng khối lượng phân tử của chitosan, khi nồng độ sử dụng của chitosan tăng, khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý cũng tăng, tuy nhiên khi sử dụng CTS ở nồng độ cao sự khác biệt về khả năng kháng khuẩn của vải sử dụng CTS có nồng độ khác nhau giảm xuống so với khi sử dụng ở nồng độ thấp, hiện tượng này cũng tương tự như [113, 120]. Vì vậy, với loại chitosan có khối lượng phân tử cao, chỉ cần sử dụng với nồng độ thấp và ngược lại, với chitosan có khối lượng phân tử thấp, nồng độ chitosan sử dụng cần cao hơn để đạt được hiệu quả kháng khuẩn mong muốn.
- Tuy nhiên, nếu so sánh mức độ ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến hiệu quả kháng khuẩn của vải sau xử lý thì nghiên cứu này có mức độ ảnh hưởng giảm rõ rệt so với các nghiên cứu cùng loại: Kết quả của Y.SHIN và các cộng sự [113] cho thấy khi sử dụng 0,1% CTS có MW 1,8 và 207 kDa khả năng diệt khuẩn E.coli của vải tăng từ khoảng 35 đến 80%. Nghiên cứu này có cùng với mức độ khác nhau về MW của CTS (2,6 và 187 kDa) ở cùng nồng độ sử dụng (0,1% CTS), sự khác nhau về khả năng diệt khuẩn trong nghiên cứu của chúng tôi chỉ là 97 và 99%. Cần phải nêu rõ ở đây CTS 2,6 kDa là mẫu CTS nhận được sau quá trình chiếu xạ và tách phân đoạn . Hiện tượng này một lần nữa gợi ý cho chúng tôi rằng có thể khả năng kháng khuẩn của CTS sau chiếu xạ đã được cải thiện.

3.2.2 Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý bằng chitosan

Một số kết quả trong phần này đã được công bố trong bài báo số 3 (Danh mục các công trình đã công bố của luận án). Nghiên cứu sinh đã được các đồng tác giả đồng ý cho

phép sử dụng các kết quả này để viết luận án (giấy xác nhận của các đồng tác giả đóng kèm theo trong phụ lục 12 số 2, 3, 5, 6).

3.2.2.1 Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý bằng chitosan

Các mẫu vải bông đã được xử lý bằng ba loại chitosan (2,6; 50 và 187 kDa) ở 03 nồng độ sử dụng khác nhau là 0,1; 0,3 và 1,0% (o.w.f) với chất liên kết ngang CA. Các mẫu vải này được giặt 05 lần giặt theo tiêu chuẩn AATCC 187 – 2013 mục (2.3.2.1). Ba mẫu vải đã được xử lý với một loại chitosan tại 03 nồng độ sử dụng, được kiểm tra khả năng kháng khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý.

Sau đó, các mẫu vải bông được xử lý bằng ba loại chitosan khác nhau (2,6 ; 50 và 187kDa) ở nồng độ sử dụng là 0,1% với chất liên kết ngang CA, tiếp tục được giặt 10, 15, 20 và 25 lầngiặt. Ba mẫu vải đã được xử lý với ba loại chitosan sau cùng một số lần giặt, được kiểm tra khả năng diệt khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý được tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử của chitosan đến độ bền kháng khuẩn của vải ở các lần giặt 10, 15, 20 và 25 lần giặt. Tỷ lệ diệt khuẩn sau các giờ tiếp xúc với vải được tính toán theo công thức (2.4) mục (2.3.2.2). Các kết quả được trình bày trong bảng 3.13.

Bảng 3.13: Tỷ lệ giảm của vi khuẩn E.coli sau một giờ tiếp xúc với các mẫu vải (%)[phụ lục 2]

Số lần giặt	**Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)**								
	2,6			**50**			**187**		
	Nồng độ chitosan (%)			Nồng độ chitosan (%)			Nồng độ chitosan (%)		
	0,1	**0,3**	**1,0**	**0,1**	**0,3**	**1,0**	**0,1**	**0,3**	**1,0**
0	97,40	99,80	100	98,50	100	100	99,30	100	100
5	55,00	62,00	71,00	66,00	70	85	76,00	77	88
10	55,00	-	-	62,00	-	-	75,00	-	-
15	47,00	-	-	58,00	-	-	68,00	-	-
20	45,00	-	-	55,00	-	-	64,00	-	-
25	43,45	-	-	52,25	-	-	60,20	-	-

Kết quả trong bảng 3.13 cho thấy rằng:

Kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của các mẫu sau 05 lần giặt cho thấy: Tại cùng một nồng độ sử dụng của chitosan, khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải tăng khi khối lượng phân tử của chitosan tăng. Xu hướng này được lặp lại ở tất cả các nồng độ sử dụng của chitosan (sau 05 lần giặt), và ở tất cả các mẫu xử lý với 0,1% chitosan sau 10, 15, 20 và 25 lần giặt.

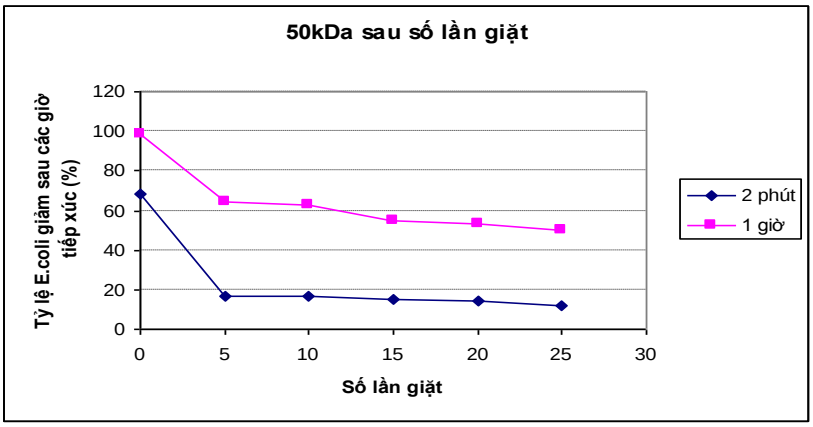
Nếu xem xét kết quả theo khả năng kháng khuẩn của vải theo số lần giặt (trường hợp khi sử dụng nồng độ 0,1% chitosan đối với cả ba khối lượng phân tử của chitosan) thì ta thấy: sau cùng một số lần giặt khả năng diệt khuẩn của mẫu vải sử dụng CTS có MW cao hơn thì cao hơn, hơn nữa khả năng diệt khuẩn của tất cả 03 loại vải (xử lý bằng 03 loại chitosan khác nhau) đều giảm nhanh khi tăng số lần giặt từ 0 đến 05 lần giặt. Nhưng sau 05 đến 10 lần giặt, khả năng kháng khuẩn của tất cả các mẫu giảm không đáng kể so với mức độ giảm từ 0 đến 5 lần giặt. Tuy nhiên, từ 10 đến 25 lần giặt, khả năng kháng khuẩn của tất cả các mẫu tiếp tục giảm, nhưng tốc độ giảm này chậm hơn so với từ 0 đến 05 lần giặt. Như vậy mặc dù vải sau xử lý bằng 3 loại CTS trên có khả năng diệt khuẩn không khác nhau nhiều, nhưng sự khác nhau này đã thể hiện khá rõ đối với vải sau các lần giặt.

Với loại chitosan có khối lượng phân tử 2,6kDa, chỉ cần sử dụng nồng độ 0,3%, chitosan cũng có thể có được vải bông sau xử lý có khả năng diệt 99,8% khuẩn Es.coli và thậm chí sau 05 lần giặt vẫn duy trì mức tỷ lệ diệt khuẩn 62%.

Nghiên cứu này chưa thấy được đề cập ở các công bố đã được tham khảo.

3.2.2.2 Ảnh hưởng của số lần giặt tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan

Để kiểm chứng các kết quả đã nêu ở trên, các mẫu vải bông đã được xử lý với chitosan có khối lượng phân tử là 50kDa tại cùng một nồng độ sử dụng 0,1% với chất liên kết ngang CA sau 05, 10, 15, 20 và 25 lần giặt được kiểm tra khả năng diệt khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý. Tỷ lệ diệt khuẩn sau các giờ tiếp xúc với vải được tính toán theo công thức (2.4) mục (2.3.2.2). Các kết quả được trình bày trong hình 3.10.



Hình 3.10: Ảnh hưởng của số lần giặt tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng 0,1% chitosan [MW 50 kDa]

Hình 3.10 cho thấy: số lần giặt càng cao thì khả năng kháng khuẩn của các mẫu càng giảm, kết quả này cũng tương tự như kết quả trong bảng 3.15 từ 0 đến 05 lần giặt, khả năng kháng khuẩn giảm rất nhanh, nhưng từ 05 đến 10 lần giặt thì khả năng kháng khuẩn giảm không đáng kể, từ 10 đến 25 lần giặt thì khả năng kháng khuẩn của vải đã xử lý tiếp tục giảm nhưng tốc độ giảm chậm hơn so với tốc độ giảm từ 0 đến 05 lần giặt. Kết quả này khẳng định độ tin cậy của các hiện tượng đã quan sát được ở nghiên cứu trên. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.13.

Giả thiết rằng sau xử lý đã có một lượng chitosan nhất định tạo được liên kết bền vững với vải, và cũng có một lượng chitosan chỉ bám cơ học trên bề mặt vải, lượng chitosan này sẽ mất đi nhanh chóng sau một số lần giặt đầu tiên nên khả năng kháng khuẩn của vải giảm mạnh từ 0-5 lần giặt, từ 05 đến 25 lần giặt khả năng kháng khuẩn của vải giảm chậm có thể lượng chitosan bám cơ học trên bề mặt vải không còn nhiều. Hơn nữa thậm chí sau 25 lần giặt vải vẫn có khả năng diệt khuẩn trên 50%, giả thiết là do đã có một lượng chitosan tạo được liên kết hóa học với vải không dễ mất đi do tác động của các lần giặt. Phân tích biểu đồ làm sạch thuốc nhuộm axit bám cơ học trên bề mặt vải (hình 2.23) ta thấy chỉ sau 03 lần giặt đầu tiên đã loại trừ được 75% lượng thuốc nhuộm bám cơ học trên bề mặt vải, và sau 05 lần giặt đã loại trừ được 88% lượng thuốc nhuộm bám cơ học trên bề mặt vải, sau 10 lần giặt đã loại trừ được tới 98% lượng thuốc nhuộm bám cơ học trên bề mặt vải và sau 15 lần giặt loại trừ được 100% lượng thuốc nhuộm bám cơ học trên bề mặt vải.

Khả năng kháng khuẩn sau cùng lần giặt của vải xử lý bằngchitosan có khối lượng phân tử lớn thì lớn hơn so với vải xử lý bằng chitosan có phân tử lượng nhỏ hơn có thể giả thiết là do chitosan có phân tử lượng lớn thì có khả năng kháng khuẩn lớn như đã kết luận

trong nghiên cứu trên (mục 3.2.2.1).

3.2.2.3 Kết quả nghiên cứu phân tích hàm lượng nhóm amin và Nitơ có trên vải bông

a) Kết quả phân tích hàm lượng nhóm amin bằng phương pháp nhuộm màu

Các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng ba loại chitosan tại cùng nồng độ sử dụng 0,1% (o.w.f) và sau 5, 10,15, 20 và 25 lần giặt được biện luận về lượng chitosan có trên vải theo hai cách sau:

**) Kết quả xác định lượngthuốc nhuộm axit liên kết với nhóm amin có trên vải*

Các mẫu vải bông được nhuộm với thuốc nhuộm axit Lanaset Yellow 2R theo qui trình nhuộm đã nêu tại mục 2.3.2.3. Lượng thuốc nhuộm đã hấp phụ trên vải sau xử lý và sau các lần giặt được tính toán theo công thức (2.5) mục (2.3.2.3). Lượng thuốc nhuộm đã liên kết với nhóm amin bậc bốn trên vải bông được tính toán theo công thức (2.7) mục (2.3.2.3). Kết quả được thể hiện trên bảng 3.14 và 3.15.

Bảng 3.14: Lượng thuốc nhuộm trong dung dịch và có trên vải bông đã xử lý với 0,1% chitosan sau các lần giặt

Khối lượng phân tử của chitosan sử dụng (kDa)	Số lần giặt	Lượng thuốc nhuộm của dung dịch sau nhuộm (m_N- mg)	Lượng thuốc nhuộm của dung dịch giặt (m_G- mg)	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải đã xử lý (m_{TV}- mg)	Tỷ lệ giảm lượng thuốc nhuộm hấp phụ sau các lần giặt so với vải sau xử lý (%)
Vải chưa xử lý	0	4,9141	4,3010	0,7849	-
2.6 + CA - SHB	0	4,4606	3,2478	2,2920	-
	5	4,7668	2,9698	2,2600	1,40
	10	4,1051	3,7886	2,1063	8,10
	15	4,1973	3,8178	1,9840	13,44
	20	4,3797	3,8870	1,7330	24,39
	25	4,0451	4,3450	1,6100	29,76
50 + CA - SHB	0	4,4123	3,0570	2,5310	-
	5	3,8959	3,7452	2,3590	6,80
	10	4,3377	3,4965	2,1660	14,40
	15	4,3631	3,5970	2,0670	18,33
	20	4,269	3,8105	1,9200	24,14
	25	4,6054	3,5697	1,8250	27,89
187 + CA - SHB	0	3,9822	3,2771	2,7410	-
	5	4,1885	3,3502	2,4610	10,20
	10	4,2178	3,3502	2,4320	11,27
	15	3,9808	3,6574	2,3600	13,90
	20	4,3377	3,4965	2,1660	20,98
	25	4,3797	3,6574	1,9620	28,42

Lượng thuốc nhuộm trong cốc nhuộm trước nhuộm là 10 mg.

Từ kết quả trong bảng 3.14 cho thấy lượng thuốc nhuộm có trong dung dịch sau nhuộm và lượng thuốc nhuộm có trong dung dịch sau giặt cao hơn lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông rất nhiều, lượng thuốc nhuộm có trong dung dịch sau giặt cho thấy lượng thuốc nhuộm axit bám cơ học trên bề mặt vải bông tương đối nhiều và đã bị loại bỏ trong quá trình giặt.

Vải bông không xử lý chitosan chỉ có khả năng tận trích bão hòa 7,8% thuốc nhuộm (rất thấp so với khả năng tận trích của loại thuốc nhuộm này ở các loại xơ có nhóm NH_2 là khoảng 80-90%), trong khi đó tỉ lệ này là 27,41%; 25,31% và 22,92% tương ứng với 03 loại vải xử lý bằng 03 loại chitosan có khối nlượng phân tử là 187, 50 và 2,6kDa được thể hiện trong bảng 3.14. Như vậy, có thể nói rằng vải bông trước xử lý hầu như không có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm axit và lượng thuốc nhuộm axit được hấp phụ tăng ở các mẫu vải sau xử lý chính là nhờ sự có mặt của các nhóm amin trong mạch phân tử chitosan. Trong quá trình nhuộm với thuốc nhuộm axít là các thuốc nhuộm anionic, sự có mặt của nhóm amin trên vải bông xử lý bằng chitosan đã làm tăng khả năng hấp phụ thuốc nhuộm axit, do vậy nhóm amin liên kết với thuốc nhuộm axit là nhóm amin bậc 4, nó được xác định bằng cách lấy lượng thuốc nhuộm hấp phụ được trên vải sau xử lý trừ đi lượng thuốc nhuộm hấp phụ được trên vải trước xử lý.

Tác giả Xiaorong Fua và các cộng sự [111] cũng sử dụng phương pháp này để xác định lượng CTS và các dẫn xuất của chúng khi sử dụng để xử lý kháng khuẩn cho vải bông, tuy nhiên chưa thấy công bố nào sử dụng phương pháp này để so sánh lượng CTS còn lại trên vải sau các lần giặt khi sử dụng các loại CTS có MW khác nhau để xử lý kháng khuẩn cho vải bông, nó được xác định bằng cách lấy lượng thuốc nhuộm hấp phụ được trên vải sau xử lý trừ đi lượng thuốc nhuộm hấp phụ được trên vải trước xử lý.

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong bảng 3.15:

Bảng 3.15: Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải bông đã xử lý với 0,1% chitosan sau các lần giặt

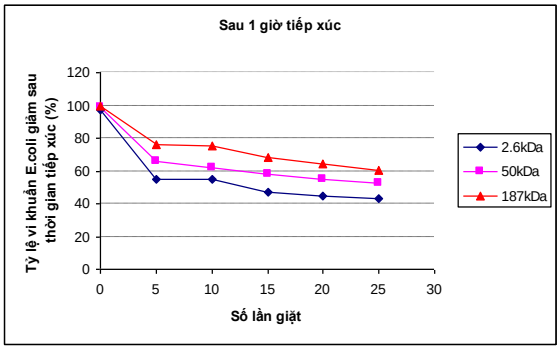
Số lần giặt	Lượng thuốc nhuộm trên vải không xử lý (mg)	**Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)**								
		2.6			**50**			**187**		
		Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải đã xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải đã xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộmliên kết với nhóm trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải đã xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộm liên kết với nhóm trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)
0	0,7849	2,2920	1,5071	-	2,531	1,7461	-	2,741	1,9561	-
5		2,2600	1,4751	2,10	2,359	1,5741	9,90	2,461	1,6761	14,30
10		2,1063	1,3214	12,30	2,166	1,3811	20,90	2,432	1,6471	15,80
15		1,9840	1,1991	20,40	2,067	1,2821	26,60	2,360	1,5751	19,50
20		1,7330	0,9482	37,00	1,920	1,1352	35,00	2,166	1,3812	29,39
25		1,6100	0,8252	45,25	1,825	1,0400	40,39	1,962	1,1772	39,80

Lượng thuốc nhuộm trong cốc nhuộm trước nhuộm là 10 mg.

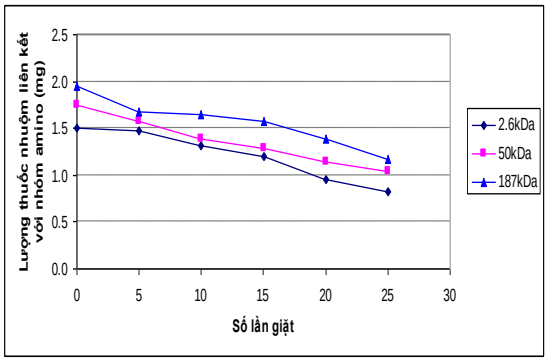
Từ kết quả trong bảng 3.15 và hình 3.12 cho thấy:

- Trên cả 03 loại vải sau xử lý đều quan sát được hiện tượng: số lượng các nhóm amin giảm theo số lần giặt,
- Tại cùng một số lần giặt, số lượng nhóm amin trên vải tăng theo khối lượng phân tử của loại chitosan sử dụng.
- So sánh kết quả thay đổi về lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin với kết quả nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của vải thể hiện trên hình 3.12 cho thấy:

Mặc dù hai đồ thị trên hình 3.11 và 3.12 không hoàn toàn đồng dạng, nhưng xu hướng biến đổi tương đối giống nhau và có hai điểm chung: Trên cả 03 loại vải sau xử lý đều thấy khả năng kháng khuẩn và lượng nhóm amin liên kết với thuốc nhuộm axit giảm theo số lần giặt. Tại cùng một số lần giặt, khả năng kháng khuẩn của vải và số lượng nhóm amin của vải liên kết với thuốc nhuộm tăng theo khối lượng phân tử chitosan sử dụng. Hiện tượng này được tác giả Y.Shin và các cộng sự [113] cho rằng do phân tử thuốc nhuộm dễ dàng tiếp cận với các nhóm amin trên vải xử lý bằng chitosan có MW cao so với nhóm amin trên vải xử lý bằng chitosan có MW thấp, nên thuốc nhuộm được hấp phụ nhiều hơn (hình 3.12 với cùng một nồng độ chitosan sử dụng vải sau xử lý bằng chitosan có MW 187kDa hấp phụ được nhiều thuốc nhuộm nhất sau đó đến vải xử lý bằng chitosan có MW 50kDa và thấp nhất là chitosan có MW 2,6kDa).



Hình 3.11: Ảnh hưởng của MW của chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý tại nồng độ sử dụng 0,1% chitosan (o.w.f)



Hình 3.12: Lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin trên vải bông đã xử lý 0,1% chitosan (o.w.f)

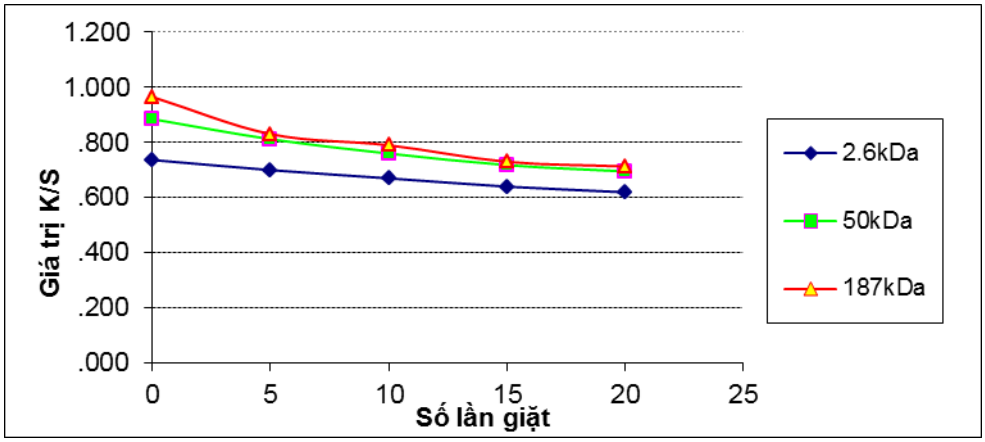
Từ các kết quả thể hiện trên hai đồ thị trên cho thấy rằng khi vải có khả năng diệt khuẩn, vải có chứa nhóm amin hoạt động và khả năng diệt khuẩn của vải cũng có tương quan khá cao với lượng thuốc nhuộm axit liên kết với nhóm amin (hệ số tương quan R^2 của 02 giá trị này là: 0,69; 0,98; 0,88 tương ứng với 03 nhóm vải xử lý bằng 03 loại chitosan có MW 2,6; 50 và 187kDa sau khi giặt 05, 10, 15, 20, 25 lần). Vậy, có thể kết luận rằng tính kháng khuẩn của vải bông có được là nhờ sự có mặt của chitosan có trên vải hay cụ thể hơn là sự có mặt của các nhóm amin hoạt động.

***)** Kết quả nghiên cứu về cường độ màu của mẫu sau khi nhuộm bằng thuốc nhuộm axit

Các mẫu vải bông sau khi giặt sạch thuốc nhuộm axit bám cơ học trên bề mặt vải, được đo phổ phản xạ R tại bước sóng hấp thụ lớn nhất theo mục (2.3.2.3) và tính toán giá trị K/S theo công thức (2.8). Kết quả được thể hiện trên bảng 3.16 và hình 3.13.

Bảng 3.16: Giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý 0,1% chitosan sau các lần giặt

Số lần giặt	Mẫu vải trước xử lý	Giá trị K/S		
		Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)		
		2,60	50	187
0	0,15	0,74	0,89	0,97
5		0,70	0,81	0,83
10		0,67	0,76	0,79
15		0,64	0,72	0,73
20		0,62	0,69	0,71



Hình 3.13: Giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý 0,1% chitosan sau các lần giặt

Từ kết quả trong bảng 3.16 và hình 3.13 cho thấy:

- Mẫu vải bông chưa xử lý có cường độ lên mầu rất thấp (có giá trị K/S là 0,15).

- Cả 03 loại vải sau xử lý đều có giá trị cường độ lên mầu (thể hiện qua giá trị K/S) giảm theo số lần giặt và. Vải sau cùng một số lần giặt có cường độ lên mầu tăng theo MW của chitosan sử dụng.

- Xu hướng quan sát được về giá trị K/S của 03 loại vải theo số lần giặt cũng tương tự như xu hướng biến động khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn. Sự tương quan giữa khả năng diệt khuẩn và giá trị K/S của 3 nhóm vải xử lý bằng 03 loại chitosan có MW 2,6; 50 và 187kDa sau khi giặt 5, 10, 15, 20 lần được thể hiện thông qua hệ số tương quan R^2 tương ứng là 0,87; 0,99 và 0,93. Biết rằng giá trị K/S của các mẫu vải sau xử lý thể hiện cường độ màu nhuộm của vải là nhờ sự có mặt của thuốc nhuộm axit liên kết với các nhóm amin hoạt động của chitosan có trên vải. Vì vậy sự khác nhau về cường độ màu thông qua giá trị K/S của các mẫu vải sau xử lý và sau các lần giặt cũng có thể được sử dụng để biện luận về khả năng kháng khuẩn của vải, từ đó suy ra khả năng kháng khuẩn của vải là nhờ số lượng nhóm amin của phân tử chitosan có trên vải bông. Tuy nhiên, phương pháp này cho phép nhận được kết quả nhanh hơn rất nhiều so với phương pháp xác định lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin. *Nghiên cứu này chưa thấy được đề cập ở các công bố trước đây về ảnh hưởng của MW của CTS đến độ bền kháng khuẩn của vải.*

- Đồ thị thể hiện khả năng kháng khuẩn của vải theo số lần giặt, lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin, giá trị K/S của vải tại các hình 3.11, 3.12 và 3.13 đều cho thấy các giá trị này giảm khá nhanh từ 0-5 lần giặt sau đó giảm chậm lại. Hiện tượng này một lần nữa cho phép giả thiết một lượng chitosan đã tạo được liên kết hóa học bền với vải bông, chính lượng chitosan này đã cho phép vải bông sau xử lý có độ bền kháng khuẩn khá tốt.

b) Kết quả đo lượng Nitơ có trên vải theo phương pháp của Dumas trên thiết bị Nito rapid III

Từ kết quả trong bảng 3.17 cho thấy: Mẫu vải bông chưa xử lý chỉ có một lượng Nitơ rất thấp trên vải là 0,0083%, trên tất cả các mẫu vải sau xử lý đều có hàm lượng Nitơ lớn hơn nhiều lần so với vải chưa xử lý (ít nhất là lớn gấp 12,67 lần đối với mẫu vải xử lý bằng chitosan có MW 2,6kDa sau 20 lần giặt). Như chúng ta đã biết vải bông chưa xử lý không chứa Nitơ, một lượng nhỏ Nitơ này có thể do có trong chất nguyên sinh ở phần rãnh xơ, lượng Nitơ có mặt trên vải sau xử lý và tồn tại khá bền vững trên vải sau 20 lần giặt chỉ có thể là do Nitơ của chitosan đã liên kết với vải. Điều này cho thấy vải sau 20 lần giặt vẫn còn

chitosan và vải sau xử lý và sau các lần giặt có khả năng kháng khuẩn chính là nhờ sự có mặt của chitosan trên vải.

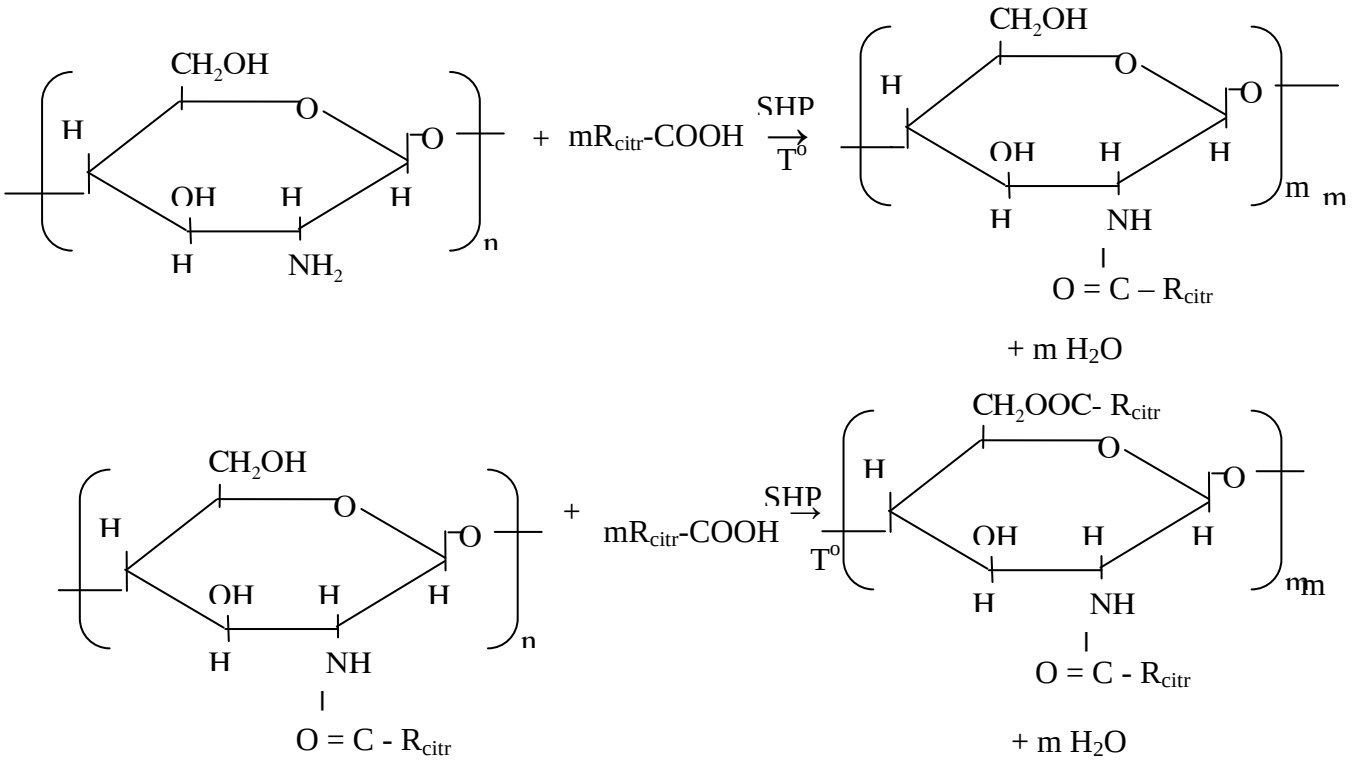
Bảng 3.17: Kết quả đo hàm lượng nitơ có trên vải bông trước và sau xử lý bằng chitosan với chất liên kết ngang CA

Nồng độ chitosan sử dụng (%)	Số lần giặt	Hàm lượng Nitơ (%)						
		Mẫu đối chứng	2.6kDa	Tỷ lệ giảm so với mẫu sau xử lý (%)	50kDa	Tỷ lệ giảm so với mẫu sau xử lý (%)	187kDa	Tỷ lệ giảm so với mẫu sau xử lý (%)
1.0	0	0,0083	0,1997	-	0,2092	-	0,2175	-
0.1	0		0,1458	-	0,1458	-	0,1770	-
	5		0,1393	4,40	0,1308	10,28	0,1500	15,25
	10		0,1394	4,38	0,1304	10,56	0,1319	25,48
	15		0,1238	15,01	0,1206	17,28	0,1315	25,70
	20		0,1052	27,85	0,1370	6,00	0,1364	22,90

3.2.2.4 Giải thích về khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng của vải bông xử lý với chitosan sử dụng chất liên ngang CA

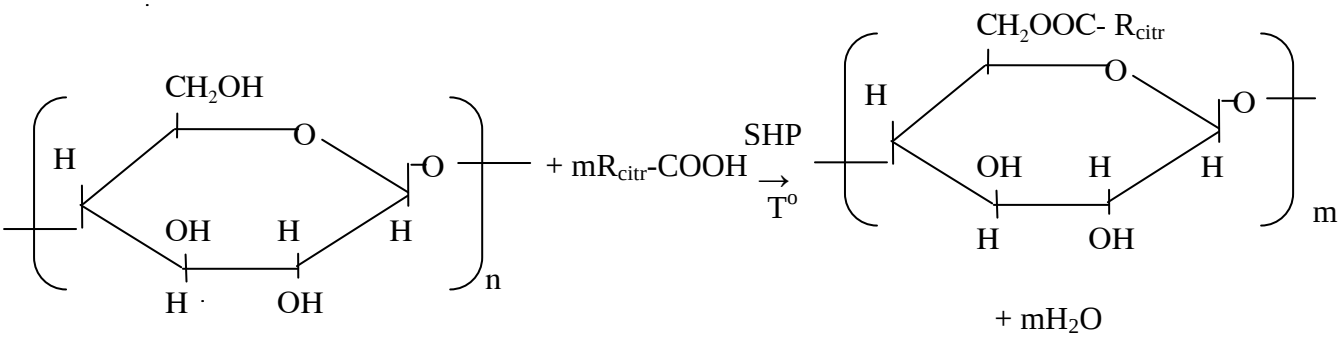
Như trên chúng ta đã nhận xét qua nhiều kết quả nghiên cứu: khả năng kháng khuẩn cũng như hấp phụ thuốc nhuộm của vải xử lý bằng 03 loại chitosan đều giảm nhanh từ 0-5 lần giặt, sau đó tốc độ giảm chậm dần (hình 3.11, 3.12, 3.13) để giải thích hiện tượng này chúng ta nghiên cứu cơ chế phản ứng giữa xenlulo - Axit Citric - chitosan, các cơ chế phản ứng có thể xảy ra giữa chúng cũng đã được các tác giả [12] và [112] đề cập đến.

Trường hợp 1: Cơ chế phản ứng amit hóa và este hóa được giả định có thể xảy ra tương tự như phản ứng giữa Chitosan với Axit Citric (R_{citr}-COOH)



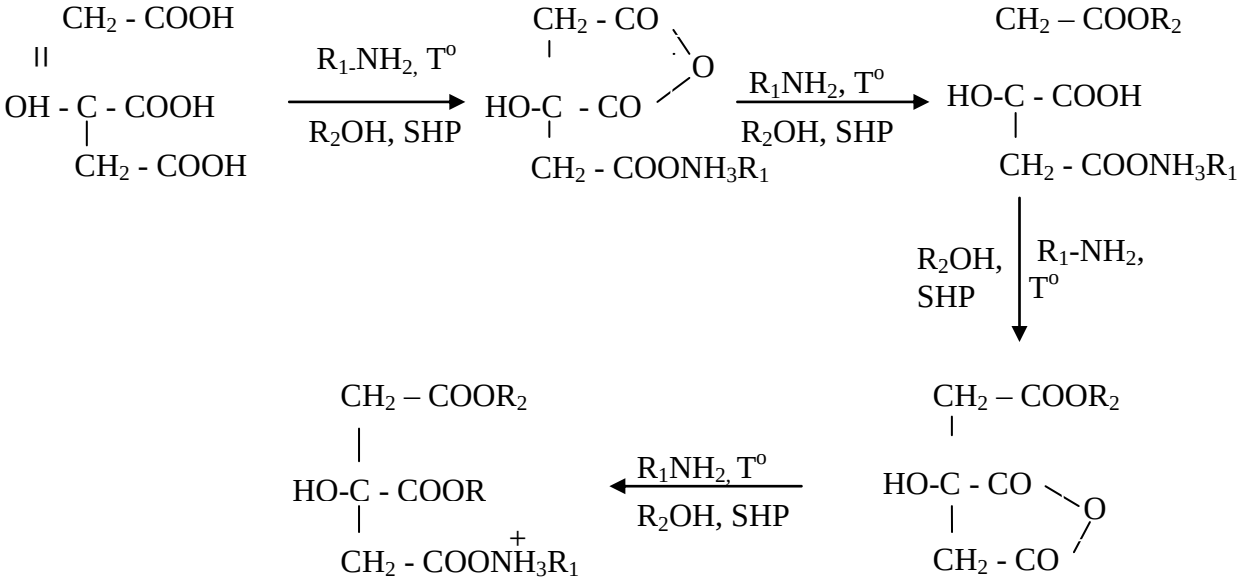
Trong trường hợp này, giả thiết các nhóm cacboxyl trong phân tử CA amit hóa nhóm amin của chitosan và este hóa các nhóm hydroxyl của chitosan nên đã tạo ra liên kết giữa chitosan và CA. Hoặc một phân tử của CA amit hóa và este hóa đồng thời hai phân tử chitosan tạo ra liên kết ngang giữa các phân tử chitosan với CA (có vai trò là cầu nối). Các phân tử chitosan liên tiếp bị amit hóa và este hóa nên sẽ tạo thành màng chitosan trên bề mặt của xơ bông. Phản ứng này không tạo được liên kết hoá học giữa chitosan và xenlulo, và liên kết giữa màng chitosan và xenlulo trong trường hợp này chỉ là liên kết vật lý. Nhưng từ kết quả trong bảng 3.13 cho thấy các mẫu vải bông sau xử lý vẫn giữ được tính kháng khuẩn tốt sau 25 lần giặt. Như vậy, liên kết giữa chitosan và xenlulo sau xử lý không chỉ là liên kết vật lý, và trường hợp trên không thể là trường hợp duy nhất xảy ra.

Trường hợp 2: Cơ chế phản ứng este hoá được giả định có thể phản ứng giữa Xenlulo với Axit Citric (R_{citr}-COOH)



Trong trường hợp này giả thiết rằng các nhóm cacboxyl trong phân tử CA este hóa các nhóm hydroxyl của xenlulo tạo ra liên kết giữa xenlulo và CA. Hoặc một phân tử của CA este hóa đồng thời hai phân tử của xenlulo tạo ra liên kết ngang giữa các phân tử xenlulo với CA. Điều này chắc chắn xảy ra, nhưng trường hợp này cũng chưa chỉ ra được liên kết hóa học giữa xenlulo và chitosan đảm bảo giữ được chitosan trên vải sau 25 lần giặt.

Trường hợp 3: Cơ chế phản ứng este hóa dự đoán có thể xảy ra tương tự như phản ứng giữa chitosan (R-NH_2)- axit Citric – Xenlulo (R-OH) [98]



Hình 3.14: Dự đoán phản ứng liên kết ngang giữa Chitosan (R_1NH_2)- Axit Citric - Xenlulo (R_2OH)

Trường hợp 3: Có thể giả thiết rằng:

Bước 1: Dưới tác dụng của chất xúc tác SHP hai nhóm cacboxyl trong phân tử CA liên tiếp este hoá các nhóm hydroxyl của xenlulo và chitosan tương tác loại nước, nhóm COOH còn lại của CA tham gia phản ứng với nhóm amin của chitosan theo phản ứng tạo muối giữa cacboxyl và nhóm amin tạo ra sản phẩm trung gian 1.

Bước 2: Sản phẩm trung gian của phản ứng loại nước giữa hai nhóm cacboxylic không bền tiếp tục tham gia phản ứng với các nhóm OH của chitosan hoặc xenlulo tạo ra este và nhóm cacboxylic tạo ra sản phẩm trung gian hai.

Bước 3: Nhóm COOH vừa sinh ra hoạt động tương tác với muối $RNH_300C\text{-}R_3$ giải phóng nhóm amin loại nước và tạo ra sản phẩm trung gian 3.

Bước 4: Quá trình tiếp tục xảy ra phản ứng este với nhóm cacboxylic thứ 2 của CA tạo ra sản phẩm cuối như trên sơ đồ hình 3.14. Kết quả là đã tạo ra phản ứng liên kết ngang giữa phân tử CA với chitosan và xenlulo.

Nếu phản ứng xảy ra theo trường hợp này sẽ tạo được liên kết ngang giữa xenlulo và chitosan với CA đóng vai trò cầu nối. Liên kết này cho phép vải bông giữ được chitosan sau nhiều lần giặt.

Cả 3 trường hợp trên đều có thể xảy ra, liên kết vật lý giữa xenlulo và chitosan sẽ bị tác động ngay sau những lần giặt đầu tiên làm khả năng kháng khuẩn cũng như hấp phụ thuốc nhuộm của vải giảm mạnh sau 5 lần giặt, chúng vẫn có thể còn sau 5 lần giặt và tiếp tục bị mất đi trong các lần giặt tiếp theo, tuy nhiên lượng này không nhiều thể hiện trên (hình 3.11, 3.12, 3.13). Sau 25 lần giặt vải xử lý với 03 loại chitosan (2,6kDa, 50kDa, 187kDa) tại nồng độ 0,1% vẫn có khả năng diệt khuẩn tương ứng 43,50%; 52,25% và 60,20%, khả năng kháng khuẩn này chính là nhờ các nhóm amin của chitosan như đã chứng minh trong các nghiên cứu trên, vậy lượng chitosan còn giữ được trên vải sau 25 lần giặt có thể nhờ chúng đã tạo được liên kết hóa học với xenlulo như trường hợp thứ ba mô tả ở trên.

*** Tóm lại:**

Khi xử lý vải bông bằng chitosan với chất liên kết ngang là CA, chitosan sẽ liên kết với vải bông theo cả 02 cơ chế: liên kết vật lý và liên kết hóa học. Liên kết hóa học giữa CTS và vải bông thông qua chất liên kết ngang cho phép giữ được CTS trên vải sau nhiều lần giặt.

3.2.3 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và tính chất cơ lý của vải bông xử lý bằng chitosan

Một số kết quả trong phần này đã được công bố trong bài báo số 5 (Danh mục các công trình đã công bố của luận án). Nghiên cứu sinh đã được các đồng tác giả đồng ý cho phép sử dụng các kết quả này để viết luận án (giấy xác nhận của các đồng tác giả đóng kèm theo trong phụ lục 12 số 2, 3, 5, 6).

Các kết quả nghiên cứu về khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn của 03 loại chitosan (2,6; 50 và 187kDa) với các nồng độ sử dụng 0,1; 0,3 và 1,0% cho thấy: với cả 03 loại chitosan chỉ cần sử dụng mức nồng độ 0,3% đã đạt được tỷ lệ diệt vi khuẩn E. coli gần 100%. Vì vậy, nghiên cứu đã lựa chọn nồng độ sử dụng của chitosan là 0,3% (o.w.f) của hai loại chitosan (2,6 kDa sau chiếu xạ và 187kDa không chiếu xạ), để tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của hai loại chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET) và loại chitosan (khối lượng phân tử và nguồn gốc) đến khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn cũng như tính chất cơ lý của vải sau xử lý bằng chitosan.

3.2.3.1 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới khả năng kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan

Bốn mẫu vải đã được xử lý ở trên, được kiểm tra khả năng diệt khuẩn và tốc độ diệt khuẩn trong cùng một thí nghiệm với cùng một mẫu vải chưa xử lý. Tỷ lệ diệt khuẩn sau các giờ tiếp xúc với vải được tính toán theo công thức (2.4) mục (2.3.2.2). Kết quả được thể hiện trong bảng 3.18:

Bảng 3.18: Ảnh hưởng của chất liên kết ngang tới khả năng kháng khuẩn của vải bông xử lý với 0,3% (o.w.f) chitosan[phụ lục 2]

Chất liên kết ngang	**Khối lượng phân tử của chitosan (kDa)**	**Số lượng E.coli sau các giờ tiếp xúc (CFU/ml) X 10^2**		**Tỷ lệ giảm của E.coli sau các giờ tiếp xúc (%)**	
		2min.	**1 h**	**2min.**	**1 h**
Vi khuẩn đầu vào		2500	-		
Mẫu chưa xử lý		2500	2500	-	-
Axit Citric	2,6	1100	0	56	100
	187	1000	0	60	100
Arkofix NET	2,6	1300	500	48	80
	187	1100	400	56	84

Kết quả thí nghiệm trên bảng 3.18 cho thấy rằng:

Với cùng một khối lượng phân tử: khả năng kháng khuẩn của mẫu vải xử lý với chất liên kết ngang CA luôn lớn hơn vải sử dụng chất liên kết ngang Arkofix NET. Sau 1 giờ tiếp xúc với các mẫu vải xử lý với chất liên kết ngang CA thì trên cả hai mẫu xử lý bằng hai loại chitosan có MW (2,6 và 187kDa) đều có tỷ lệ diệt khuẩn là 100%. Trong khi, các mẫu vải xử lý với chất liên kết ngang Arkofix NET: tỷ lệ diệt khuẩn đạt mức 84% với mẫu xử lý bằng chitosan có MW là 187kDa và 80% đối với mẫu xử lý bằng chitosan có MW là 2,6kDa.

Với cùng một chất liên kết ngang: khi sử dụng chất liên kết ngang CA thì cả hai loại chitosan đều đạt hiệu quả diệt khuẩn là 100% tương tự như kết quả mục (3.2.2). Nếu so sánh riêng các mẫu sử dụng với chất liên kết ngang Arkofix NET ta thấy xu hướng đã quan sát tỷ lệ dệt khuẩn của mẫu xử lý chitosan có MW là 187kDa có mạnh hơn một chút (84%) so với mẫu vải xử lý bằng chitosan có MW là 2,6kDa là 80%. Như vậy, ta có thể giả thiết rằng với các điều kiện công nghệ đã sử dụng: Vải bông xử lý bằng chitosan với chất liên kếtngang CA có khả năng kháng khuẩn cao hơn so với khi sử dụng chất liên kết ngang Arkofix NET . Để đạt hiệu quả diệt khuẩn cao trên 85% như theo yêu cầu thực tế thì cần sử dụng nồng độ chitosan cao hơn mức 0,3%.

Kết quả trên cho thấy rằng: việc lựa chọn sử dụng chất liên kết ngang có ảnh hưởng mạnh tới khả năng diệt khuẩn của vải.

3.2.3.2 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan tới độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý bằng chitosan

Các mẫu vải bông được xử lý ở trên, tiếp tục được giặt 5, 10, 15 và 20 lần theo tiêu chuẩn AATCC 187 - 2013. Kiểm tra khả năng kháng khuẩn của bốn mẫu vải sau cùng một số lần giặt, cùng với một mẫu vải chưa xử lý trong cùng một thí nghiệm để đánh giá ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử của chitosan đến độ bền kháng khuẩn. Tỷ lệ diệt khuẩn sau các giờ tiếp xúc với vải được tính toán theo công thức (2.4) mục (2.3.2.2). Kết quả được thể hiện trong bảng 3.19 và hình 3.15.

Bảng 3.19: Tỷ lệ giảm E.coli (%) sau các giờ tiếp xúc với các mẫu vải sau xử lý và sau các lần giặt [phụ lục 2]

Số lần giặt	Vi khuẩn đầu vào ($X10^5$ CFU/ml)	Chất liên kết ngang							
		Axit Citric (CA)				Arkofix NET			
		2,6kDa		187kDa		2,6kDa		187kDa	
		2phút	1h	2phút	1h	2phút	1h	2phút	1h
0	2.25	56,0	100	60,0	100	48,0	80,0	56,0	84,0
5	2.6	16,7	69,7	47,8	74,0	16,6	53,7	26,0	60,0
10	2.5	13,6	62,0	39,0	71,7	11,1	48,1	15,3	56,9
15	2.4	9,0	59,0	30,4	67,4	7,4	38,0	13,9	49,2
20	2.25	6,0	57,6	30,4	63,0	3,7	35,0	10,8	40,0

Kết quả về khả năng kháng khuẩn của vải xử lý 0,3% chitosan và chất liên kết ngang CA sau 5 lần giặt tương tự như kết quả đã nhận được trong nghiên cứu 3.2.2 (bảng 3.19) (khác biệt chỉ 5% đối với mẫu xử lý bằng chitosan có MW 187kDa là sai số giữa các lần thí nghiệm khác nhau) khẳng định độ tin cậy của kết quả nghiên cứu.

Từ các kết quả trong bảng 3.19 và hình 3.15 cho thấy rằng: Tất cả bốn mẫu đều có cùng hiện tượng: Số lần giặt tăng thì khả năng kháng khuẩn của các mẫu giảm. Mức giảm nhanh trong khoảng từ 0-5 lần giặt, trong khoảng từ 5-20 lần giặt tốc độ giảm khả năng kháng khuẩn của vải chậm lại.

Tại cùng một số lần giặt khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải xử lý với Arkofix NET luôn thấp hơn so với các mẫu xử lý với CA, hơn nữa khoảng cách này ngày càng lớn đối với mẫu sau 15 và 20 lần giặt.

Về ảnh hưởng của loại CTS đến độ bền kháng khuẩn của vải, cũng như kết quả nghiên cứu mục 3.2.2 ta thấy: mặc dù vải sau xử lý không có sự khác nhau về khả năng kháng khuẩn, nhưng sau các lần giặt vải xử lý bằng CTS 187kDa luôn có khả năng kháng khuẩn lớn hơn vải xử lý bằng CTS sau chiếu xạ có MW bằng 2,6kDa dù rằng sự khác nhau này cũng chỉ ở mức độ nhỏ hơn 10%.

Như vậy có thể thấy rằng: với các điều kiện công nghệ sử dụng cho mỗi chất liên kết ngang, vải bông xử lý bằng chitosan với chất liên kết ngang CA có khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn cao hơn so với vải bông xử lý bằng chitosan với chất liên kết ngang Akofix NET. Để có thể đạt được mức độ kháng khuẩn mong muốn khi xử lý vải bông bằng chitosan và chất liên kết ngang Akofix NET, cần tăng nồng độ chitosan sử dụng.

Như vậy ta có thể thấy chất liên kết ngang Akofix NET làm giảm hiệu quả kháng khuẩn của vải sau xử lý so với chất liên kết ngang CA tương ứng là 20 và 16% đối với CTS 2,6 và 187kDa, và độ bền kháng khuẩn theo các lần giặt của vải cũng kém hơn so với vải sử dụng CA làm chất liên kết ngang, sau 15 lần giặt khoảng cách này là 21 và 18% và sau 20 lần giặt là 22,6 và 23%. Một số ít tác giả cũng đã sử dụng DMDHEU làm chất liên kết ngang: Tulin Oktem [103] và Young Ho Kim [115] cho thấy vải cũng không còn khả năng kháng khuẩn sau 15 lần giặt. Hơn nữa, tác giả Khaled F [57] so sánh Arkofix NEC với BTCA như chất liên kết ngang còn cho thấy vải xử lý với CTS và Arkofix NEC còn không có khả năng kháng khuẩn tốt hơn vải chưa xử lý.

3.2.3.3 Kết quả phân tích hàm lượng nhóm amin và Nitơ có trên vải bông

a) Kết quả phân tích hàm lượng nhóm amin bằng phương pháp nhuộm mầu

**) Lượng thuốc nhuộm axit liên kết với nhóm amin có trên vải*

Các mẫu vải bông đã xử lý ở trên, được tiếp tục nhuộm bằng thuốc nhuộm axit với quy trình được mô tả như mục (2.3.2.3) và lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông được tính toán theo công thức (2.5). Lượng thuốc nhuộm đã liên kết với nhóm amin trên vải bông được tính toán theo công thức (2.7) tại mục (2.3.2.3). Các kết quả được thể hiện trong bảng 3.20.

Bảng 3.20: Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông đã xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt

Số lần giặt	**Chất liên kết ngang**							
	Axit Citric (CA)				**Arkofix NET**			
	2,6kDa		**187kDa**		**2,6kDa**		**187kDa**	
	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộm hấp phụ trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộm hấp phụ trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộm hấp phụ trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)	Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải sau xử lý (mg)	Tỷ lệ giảm của thuốc nhuộm hấp phụ trên vải đã xử lý sau các lần giặt (%)
0	2,62	-	2,63	-	4,53	-	4,55	-
5	2,20	16,03	2,49	5,32	4,11	9,27	4,32	5,05
10	2,09	20,22	2,42	7,98	3,92	13,46	4,23	7,03
15	1,88	28,24	2,15	18,25	3,85	15,01	4,10	9,89
20	1,68	35,87	1,91	27,37	3,64	19,65	3,88	14,72

* Lượng thuốc nhuộm trong bể nhuộm trước khi nhuộm là 10 mg. Lượng thuốc nhuộm trên vải chưa xử lý là 0,7849 mg

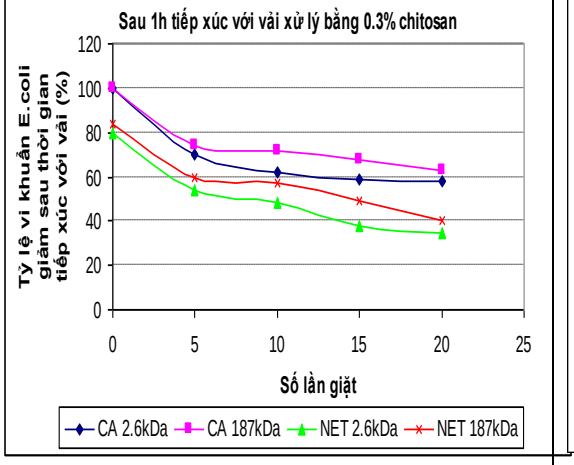
***)** Kết quả nghiên cứu về cường độ màu của mẫu sau khi nhuộm bằng thuốc nhuộm axit

Bốn mẫu vải bông xử lý bằng 02 loại chitosan và 02 chất liên kết ngang sau khi giặt sạch lượng thuốc nhuộm axit bám cơ học trên bề mặt vải được đo hệ số phản xạ R tại bước sóng hấp thụ lớn nhất theo mục (2.3.2.3) để tính toán giá trị K/S theo công thức (2.8). Kết quả được thể hiện trên bảng 3.21.

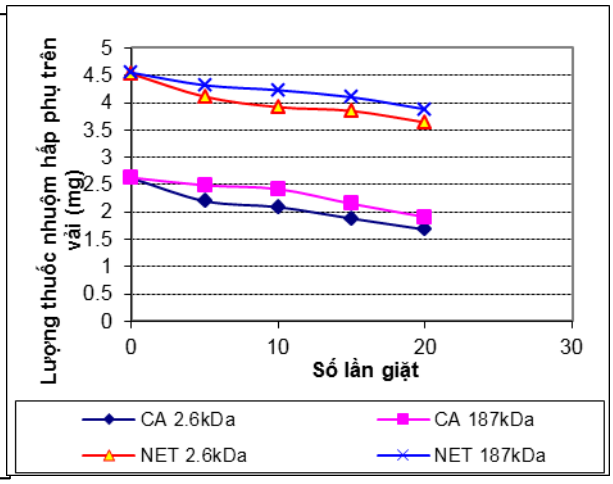
Bảng 3.21: Kết quả đo giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt

Số lần giặt	**Giá trị K/S**				
	Chất liên kết ngang				**Mẫu trước xử lý**
	CA		**Arkofix NET**		
	2,6kDa	**187kDa**	**2,6kDa**	**187kDa**	
0	0,86	0,90	1,44	1,56	0,15
5	0,82	0,84	1,42	1,50	
10	0,81	0,84	1,41	1,46	
15	0,77	0,82	1,31	1,40	
20	0,76	0,80	1,25	1,30	

Kết quả nghiên cứu độ bền kháng khuẩn (bảng 3.19), lượng thuốc nhuộm liên kết với nhóm amin (bảng 3.20) được thể hiện trong hình 3.15 và hình 3.16, tương ứng.

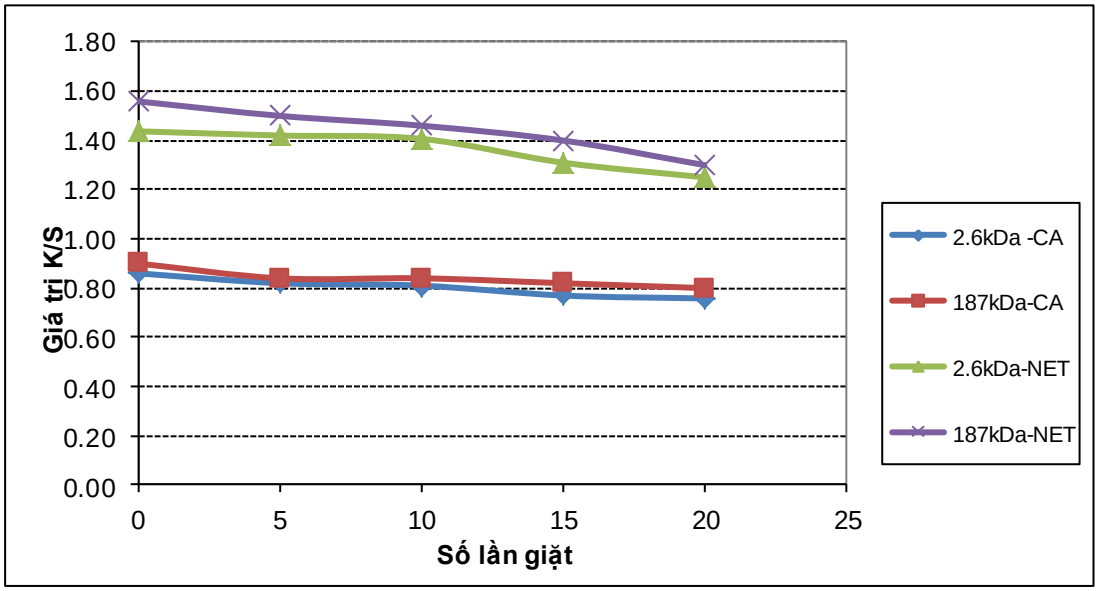


Hình 3.15: Ảnh hưởng của chất liên kết ngang tới độ bền kháng khuẩn của vải bông được xử lý (0,3% chitosan (o.w.f)) sau các lần giặt



Hình 3.16: Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải bông được xử lý (0,3% chitosan (o.w.f)) sau các lần giặt

Kết quả đo cường độ lên mầu K/S của 04 mẫu theo số lần giặt được thể hiện trên hình 3.17.

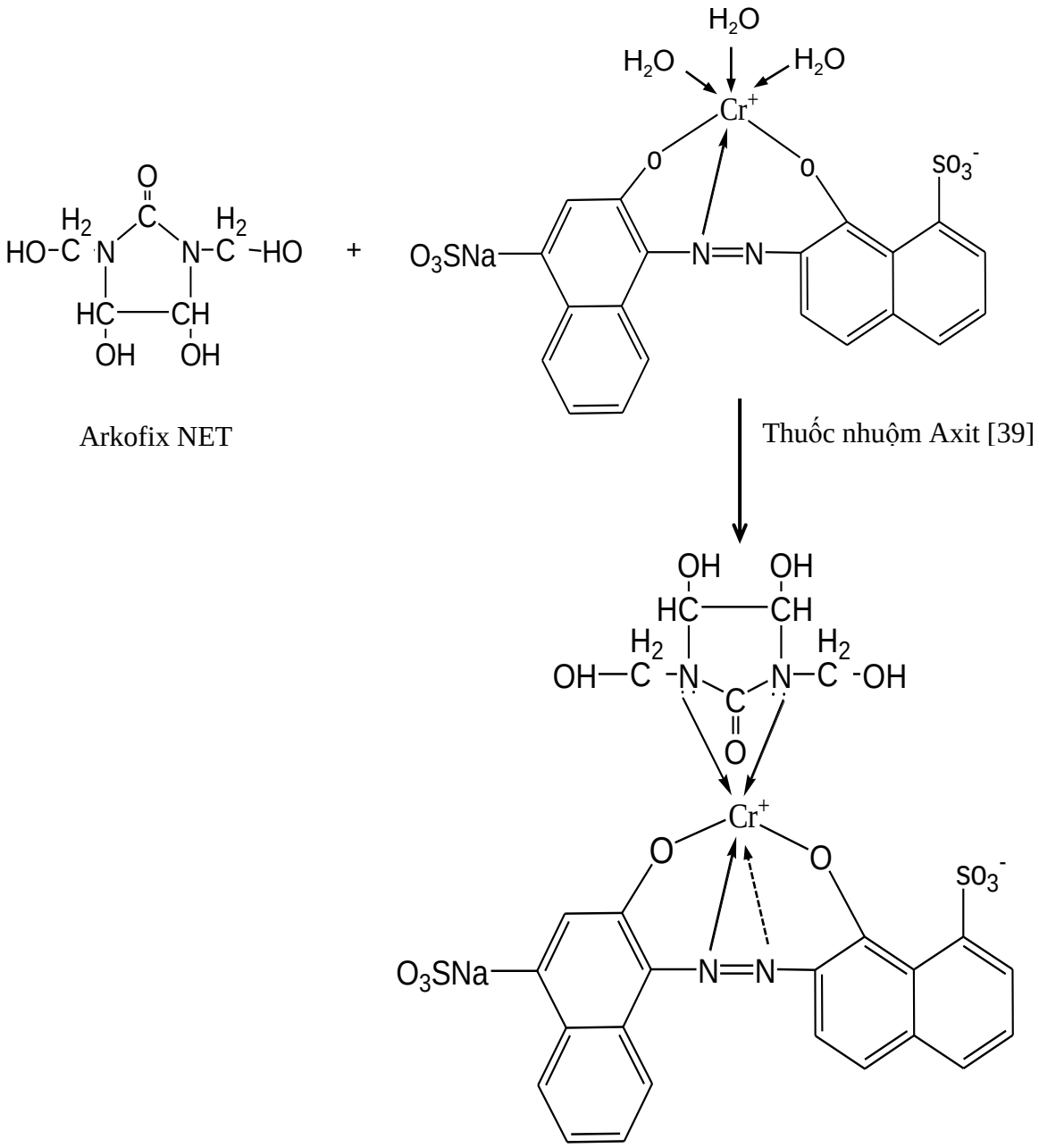


Hình 3.17: Kết quả đo giá trị K/S của các mẫu vải bông sau xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt

Từ các kết quả thể hiện trong bảng 3.20, 3.21 và hình 3.16 và 3.17 có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Tất cả bốn nhóm mẫu đều có xu hướng chung: Lượng thuốc nhuộm axit đã hấp phụ trên vải và giá trị K/S giảm theo số lần giặt, tương tự như mức độ giảm của khả năng kháng khuẩn theo số lần giặt.

- Khi so sánh hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET cho thấy rằng: Lượng thuốc nhuộm axit hấp phụ và giá trị K/S của các mẫu vải xử lý bằng Arkofix NET luôn luôn cao hơn lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên các mẫu vải xử lý bằng CA (gấp gần 2 lần - hình 3.16 và hình 3.17), hiện tượng này trái ngược với độ bền kháng khuẩn của các mẫu (bảng 3.19 và hình 3.15).
- Nghiên cứu công thức hóa học của CA và Arkofix NET (hình 2.3 và 2.4) ta thấy phân tử của CA không có chứa Nitơ, còn phân tử Arkofix NET có chứa 02 nguyên tử nitơ, do vậy có thể thấy rằng: lượng thuốc nhuộm axit hấp phụ trên vải xử lý bằng Arkofix NET không chỉ do sự có mặt của nhóm amin trong phân tử chitosan, mà còn do sự có mặt của các nguyên tử Nitơ trong phân tử Arkofix NET.
- Vì vậy, để đánh giá gián tiếp khả năng kháng khuẩn của vải bằng phương pháp nhuộm mầu chỉ có thể so sánh tương quan giữa các mẫu sử dụng cùng một chất liên kết ngang (cùng sử dụng CA hoặc cùng Arkofix NET). Kết quả này chưa thấy đề cập trong các tài liệu tham khảo đã công bố.
- Kết quả trên cho thấy rằng dù Arkofix NET có làm cho mầu của vải đã xử lý với CTS và Arkofix NETsau nhuộm bằng thuốc nhuộm axit đậm hơn, nhưng chỉ có chitosan mới làm cho vải có tính kháng khuẩn. Kết quả này cũng thể hiện rằng vải sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan có khả năng kháng khuẩn chính nhờ chitosan.
- Lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải tăng lên nhờ Arkofix NET có thể giả thiết theo cơ chế sau:



Hình 3.18: Giả thiết cơ chế xảy ra giữa chất liên kết ngang Arkofix NET và thuốc nhuộm Axit

b) Kết quả đo lượng nitơ có trên vải theo phương pháp của Dumas trên thiết bị Nitơ rapid III

Các mẫu vải bông trước và sau xử lý bằng 0,3% chitosan với chất liên kết ngang CA và Arkofix NET sau các lần giặt được đo hàm lượng Nitơ theo mục (2.3.2.3). Kết quả được thể hiện trên bảng 3.22.

Bảng 3.22: Kết quả đo hàm lượng Nitơ có trên các mẫu vải bông trước và sau xử lý với 0,3% chitosan sau các lần giặt

Số lần giặt	Hàm lượng Nitơ (%)						
	Mẫu đối chứng	CA			Arkofix NET		
		M_{01}	2,6kDa	187kDa	M_{02}	2,6kDa	187kDa
0	0,0083	0,0080	0,1830	0,2090	0,3870	0,5530	0,5800
5			0,1350	0,1470		0,5450	0,5560
10			0,1420	0,1450		0,5440	0,5600
15			0,1374	0,1520		0,5240	0,5570
20			0,1227	0,1292		0,5130	0,4940

Trong đó:

M_{01}: Mẫu vải bông được ngấm ép với dung dịch chứa CA, SHB và Hostapal MRN (không có chitosan).

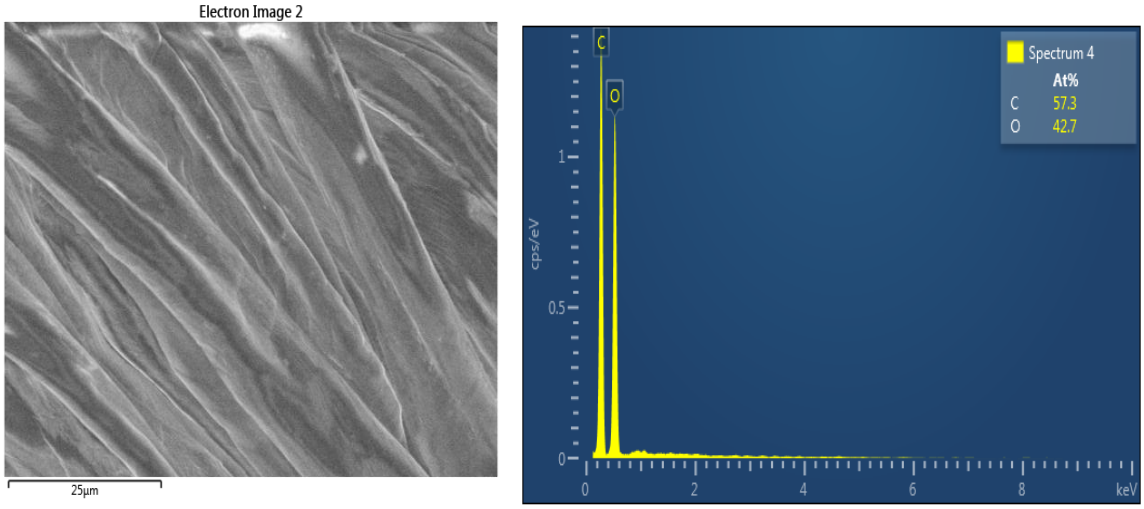
M_{02}: Mẫu vải bông được ngấm ép với dung dịch chứa Arkofix NET, Catalyst NKC, Hostapal MRN và CH_3COOH (không có chitosan).

Từ kết quả trong bảng 3.22 cho biết:

- So sánh kết quả đo hàm lượng nitơ của 03 mẫu: Mẫu vải bông chưa xử lý, M_{01}, M_{02} cho thấy:mẫu không xử lý và mẫu M_{01} có một lượng nitơ rất thấp trên vải là 0,008%, lượng nhỏ nitơ này có thể là do trong chất nguyên sinh ở phần rãnh xơ (như đã giả thiết trong mục 3.2.2.3). Trong khi mẫu M_{02}, mẫu vải bông được ngấm ép với dung dịch chứa Arkofix NET, Catalyst NKC, Hostapal MRN và CH_3COOH (không có chitosan) thì lượng nitơ đã là 0,387%. Lượng nitơ này là do chính lượng nitơ có trong phân tử của Arkofix NET.
- Đối với các mẫu có xử lý với CTS ta thấy rõ ràng hàm lượng nitơ của nhóm mẫu xử lý bằng Arkofix NET lớn hơn hẳn mẫu xử lý với CA, điều này một lần nữa chứng minh các giải thích liên quan tới lượng thuốc nhuộm hấp phụ trên vải thuộc nhóm này đã trình bày ở trên kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả [57].
- Nếu xét trên bốn nhóm mẫu vải xử lý với chitosan đều có xu hướng: Từ 0-5 lần giặt, lượng nitơ của các mẫu vải giảm nhanh, sau đó từ 5-20 lần giặt tốc độ giảm chậm lại, hiện tượng này đồng nhất với sự biến động về độ bền kháng khuẩn của mẫu theo số lần giặt khẳng định giả thiết có một lượng CTS bị mất dần trong quá trình giặt.
- Kết quả đo hàm lượng nitơ của mẫu xử lý bằng Arkofix NET. Theo bảng 3.22 cho thấy, theo số lần giặt, lượng nitơ của nhóm này thay đổi không đáng kể, tuy nhiên khả năng kháng khuẩn của các mẫu này thay đổi khá rõ ràng cho thấy tổng lượng nitơ có trong mẫu xử lý với Arkofix NET chủ yếu là từ Arkofix NET và chúng tạo được liên kết khá bền vững với vải bông.

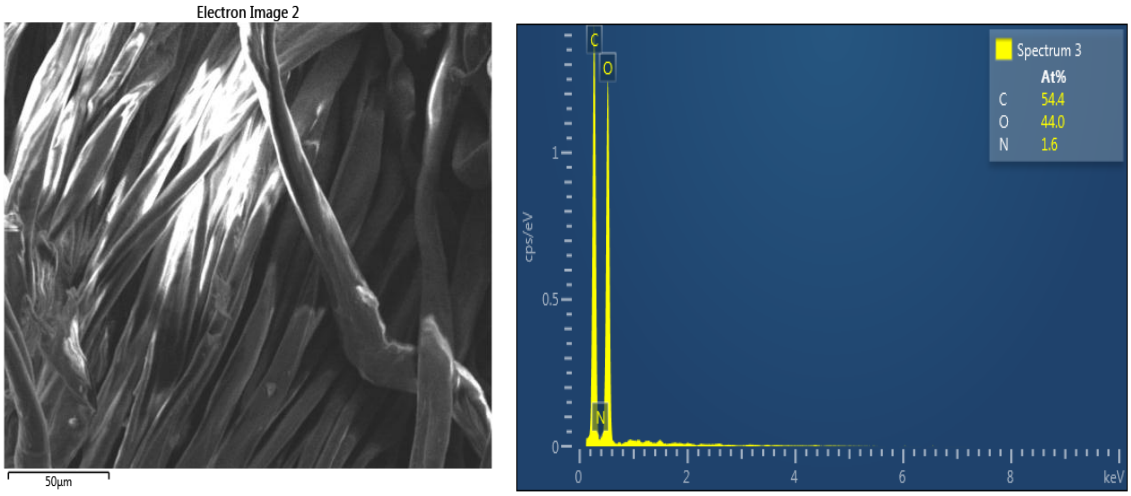
c) Kết quả xác địnhh hàm lượng nitơ có trên vải sau xử lý bằng phương pháp phân tích hình ảnh sử dụng máy hiển vi điện tử quét FE-SEM

Để kiểm chứng các kết quả đã thể hiện ở trên, các mẫu vải trước và sau xử lý bằng hai loại chitosan có khối lượng phân tử 2,6 kDa và 187kDa với hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET, được chụp phổ EDX trên thiết bị FE-SEM model JSM 7600 theo mục (2.3.2.3), để có thể xác định được sự có mặt của các nguyên tố có trên vải bông. Kết quả được thể hiện trên các hình 3.19, 3.20, 3.2, 3.22 và 3.23.

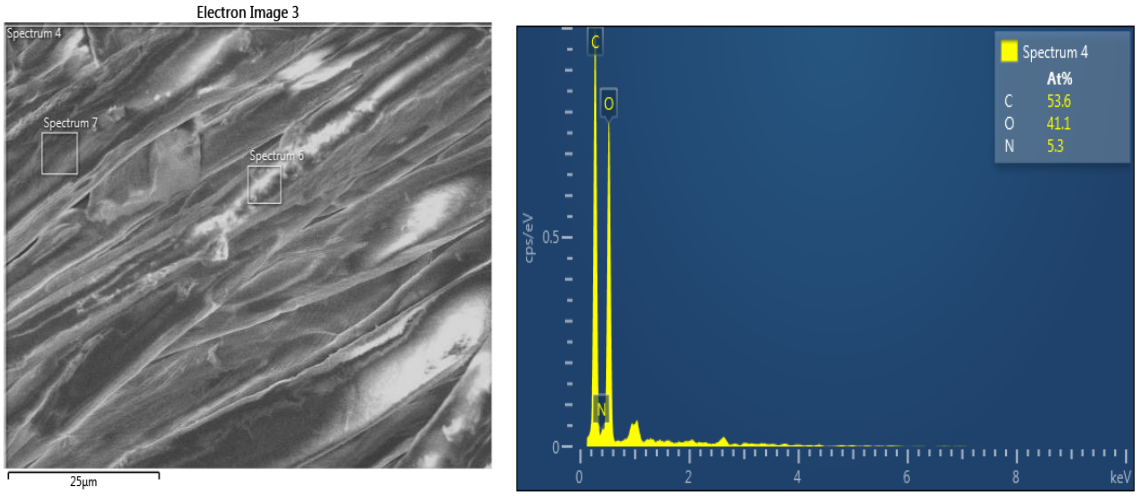


Hình 3.19: Phổ EDX của mẫu vải bông trước xử lý kháng khuẩn

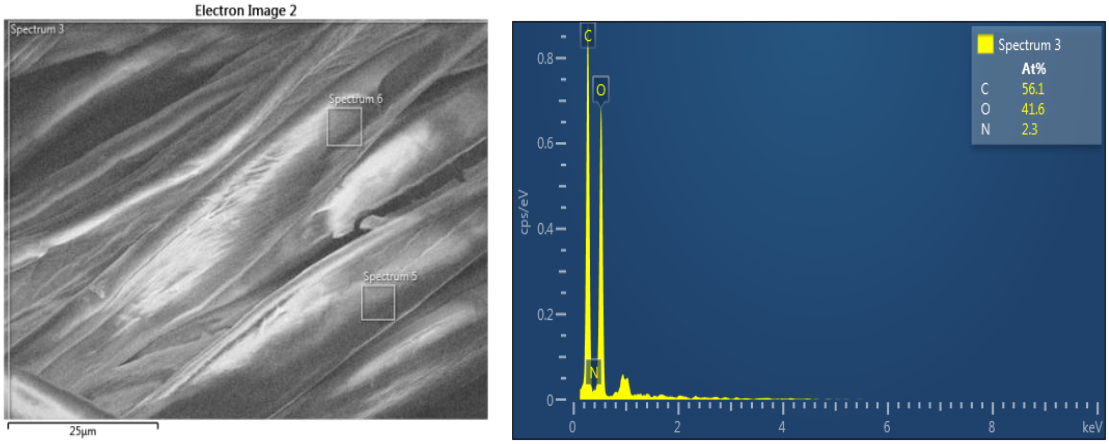
Kết quả trên hình 3.19 cho thấy vải bông chưa xử lý không có thành phần nguyên tố Nitơ mà chỉ có hai nguyên tố đặc trưng của xơ bông đó là Cacbon và Oxy. Kết quả này đã thể hiện tại sao vải bông trước xử lý không có khả năng kháng khuẩn cũng như không có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm axit.



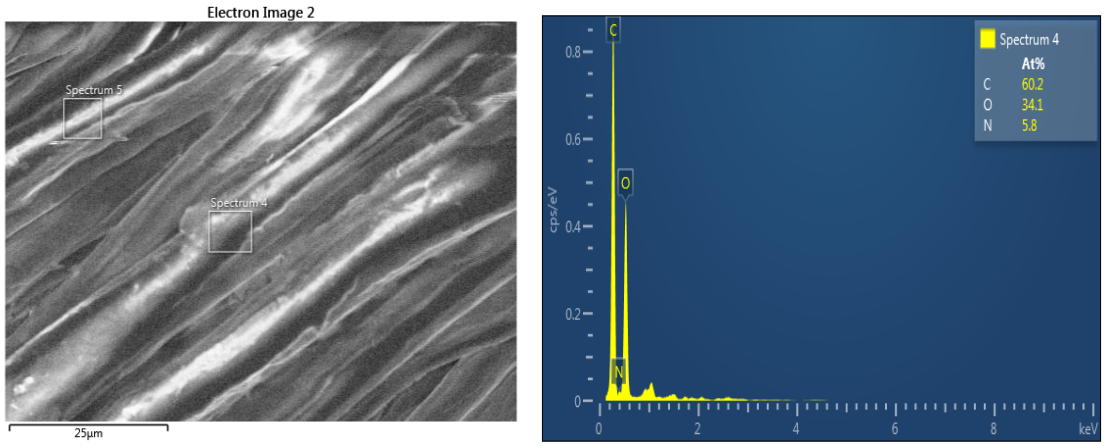
Hình 3.20:Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 2,6kDa với CA



Hình 3.21:Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 2,6kDa với Arkofix NET



Hình 3.22:Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 187kDa với CA



Hình 3.23:Phổ EDX của mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan 187kDa với Arkofix NET

Các kết quả trên hình 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 và 3. 23 được thể hiện trên bảng 3.23.

Bảng 3.23: Kết quả xác định hàm lượng Nitơ có trên vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan [phụ lục 3]

Mẫu vải	Hàm lượng Nitơ (%)
Đối chứng	0,0
2,6kDa - CA	1,6
2,6kDa - NET	5,3
187kDa - CA	2,3
187kDa - NET	5,8

Từ các kết quả chụp phổ EDX của vải trước và sau xử lý trên hình 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 và 3. 23 và bảng 3.23 cho thấy:

Mẫu vải bông chưa xử lý (đối chứng) không có thành phần nguyên tố Nitơ.

Trên tất cả bốn mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan với hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET đều có thành phần nguyên tố Nitơ. Do mới chỉ đo tại một điểm nên kết quả này có ý nghĩa định tính nhiều hơn định lượng và nó chỉ có ý nghĩa để kiểm tra kết quả xác định hàm lượng Nitơ của hai phương pháp phân tích hóa học trên. Tuy nhiên, kết quả cũng một lần nữa chỉ ra rằng các mẫu vải bông xử lý bằng chitosan với chất liên kết ngang Arkofix NET có hàm lượng Nitơ cao hơn rất nhiều so với các mẫu vải bông xử lý với CA, hàm lượng Nitơ đo được bằng phương pháp này cao hơn hẳn so với các phương pháp

khác có thể là do phương pháp này dựa trên lớp vật liệu bề mặt, và như vậy cũng có thể cho thấy rằng sau xử lý có lớp chitosan trên bề mặt vải. Kết quả này một lần nữa là minh chứng cho khả năng kháng khuẩn, sự hấp phụ thuốc nhuộm axit, giá trị K/S, hàm lượng Nitơ có trên vải bông trước và sau xử lý.

*** Tóm lại:**

- Trong 02 chất liên kết ngang đã sử dụng, ở cùng một điều kiện thí nghiệm, mẫu vải sử dụng CA làm chất liên kết ngang có khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn theo các lần giặt cao hơn mẫu vải sử dụng Arkofix NET có cùng điều kiện tương ứng.
- Với cả 02 chất liên kết ngang, sau cùng một số lần giặt mẫu vải sử dụng chitosan có MW lớn hơn thì có khả năng kháng khuẩn lớn hơn. Từ 0-5 lần giặt khả năng kháng khuẩn của mẫu giảm mạnh, sau đó tốc độ giảm rất chậm. Xu hướng này cũng đồng nhất với nghiên cứu về độ bền kháng khuẩn (mục 3.2.2) một lần nữa khẳng định độ tin cậy của kết quả nghiên cứu.
- Tuy nhiên kết quả nghiên cứu so sánh ảnh hưởng đồng thời của 02 chất liên kết ngang CA và Arkofix NET và 02 loại CTS có khối lượng phân tử 2,6 kDa và 187 kDa tới khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý là gợi ý tốt về phương án lựa chọn kết hợp giữa loại chất liên kết ngang, khối lượng phân tử của CTS để có được loại vải bông có khả năng kháng khuẩn phù hợp với yêu cầu sử dụng. Nghiên cứu này chưa thấy đề cập tới trong các tài liệu tham khảo.

3.2.3.4 Ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử chitosan đến tính chất cơ lý của vải bông sau xử lý

Các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn theo mục (2.3.2.1) bằng hai loại chitosan có khối lượng phấn tử 2,6 kDa và 187kD với hai chất liên kết ngang CA và Arkofix NET tại cùng một nồng độ chitosan sử dụng là 0,3%, được tiếp tục nghiên cứu để đánh giá một số chỉ tiêu chất lượng về tính chất cơ lý của vải bông sau xử lý kháng khuẩn gồm: độ rủ, độ hồi phục nhàu, độ bền đứt và độ giãn đứt, độ trắng; độ thoáng khí; độ ẩm; hệ số truyền nhiệt, truyền ẩm và đặc tính bề mặt của vải.

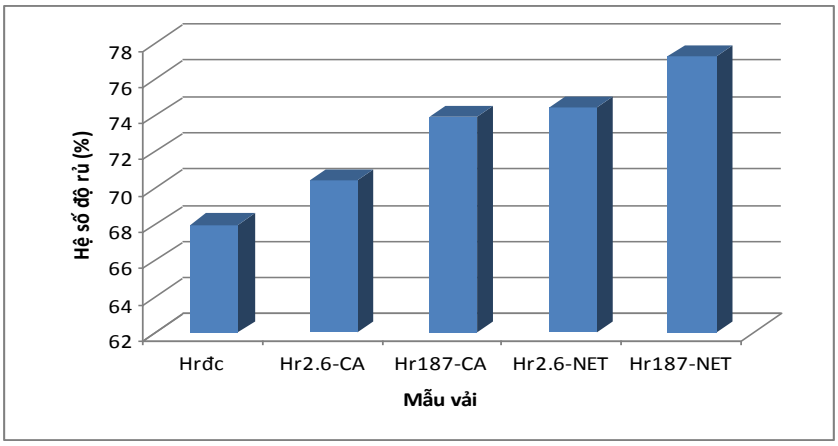
a) Độ rủ của vải

Độ rủ của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đánh giá theo tiêu chuẩn phương pháp thử NF G07-109. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.24 và hình 3.24.

Bảng 3.24 : Kết quả đo hệ số độ rủ của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan [phụ lục 4]

Mặt vải	Số lần	Đối chứng		Chất liên kết ngang							
				CA				Arkofix NET			
				2,6kDa		187kDa		2,6kDa		187kDa	
		M(g)	Hr(%)	M(g)	Hr(%)	M(g)	Hr(%)	M(g)	Hr(%)	M(g)	Hr(%)
Trái	TB(t)	1,03	69,88	1,05	71,15	1,10	74,61	1,11	75,46	1,17	79,15
	CV(t)(%)	0,53	0,53	1,68	1,68	0,70	0,70	2,93	2,93	0,37	0,37
Phải	TB(p)	0,97	66,00	1,03	69,68	1,08	73,16	1,08	73,46	1,11	75,33
	CV(p)(%)	0,40	0,40	0,60	0,60	1,00	1,00	2,67	2,67	2,19	2,19
TB		1,00	67,94	1,04	70,42	1,09	73,88	1,10	74,46	1,14	77,24

Trong đó: M: Khối lượng bóng rủ của vải trên giấy can (g), Hr: Hệ số độ rủ của vải (%)



Hình 3.24: Kết quả đo hệ số độ rủ của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan

Từ kết quả kiểm tra hệ số độ rủ của các mẫu vải bông trước và sau xử lý (bảng 3.24 và hình 3.24) có thể rút ra các nhận xét sau:

- Vải sau xử lý kháng khuẩn với chitosan có độ mềm mại kém hơn so với vải trước xử lý. Cụ thể: hệ số độ rủ của cả bốn mẫu vải bông sau xử lý đều tăng so với mẫu vải bông trước xử lý, điều đó cho thấy các mẫu vải bông sau xử lý đều cứng hơn so với mẫu vải bông chưa xử lý. Vải xử lý với chất liên kết ngang Arkofix NET có hệ số độ rủ cao hơn vải xử lý với CA. Tuy nhiên mức tăng về độ cứng như đã chỉ ra không quá cao, vẫn ở mức cho phép đảm bảo vải có độ xuôn rủ phù hợp cho sử dụng làm vải may mặc. Hiện tượng tăng độ cứng của các mẫu vải bông sau xử lý có thể do ảnh hưởng của các liên kết ngang tạo thành giữa các mạch phân tử xenlulo của vải bông.
- Khi sử dụng CTS có MW lớn hơn, độ cứng của vải cũng cao hơn, hiện tượng này cũng quan sát được trong một số nghiên cứu đã công bố [57, 113] và được cho là dung dịch CTS có MW lớn hơn sẽ có độ nhớt cao hơn làm giảm khả thấm thấu dung dịch vào bên trong xơ và tăng lượng CTS có trên bề mặt xơ làm vải cứng hơn.

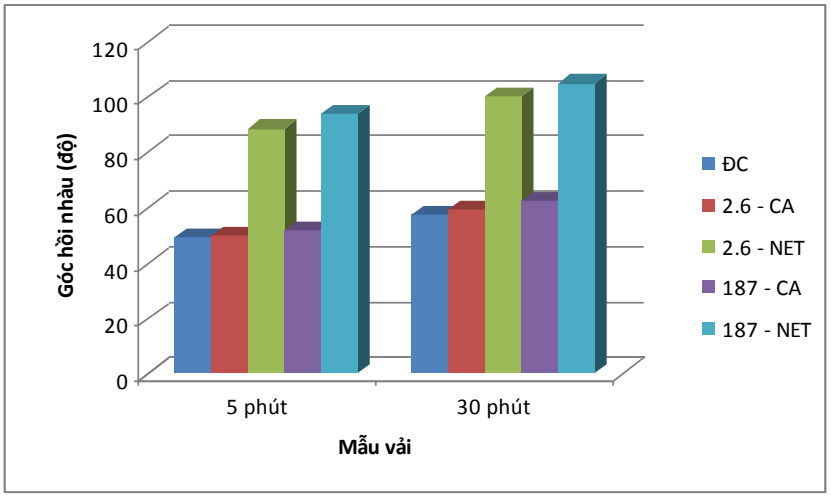
b) Độ hồi phục nhàu của vải

Độ hồi nhàu của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đánh giá theo tiêu chuẩn phương pháp thử ISO 2313-1972. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.25 và hình 3.25.

Bảng 3.25: Kết quả đo góc hồi nhàu của vải bông trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan [phụ lục 5]

Mẫu vải	Theo hướng dọc				Theo hướng ngang				$\bar{\alpha}$ của vải (độ)	
	5 phút		30 phút		5 phút		30 phút		5 phút	30 phút
	$\bar{\alpha}$ của 5 lần đo (độ)	CV (%)	$\bar{\alpha}$ của 5 lần đo (độ)	CV (%)	$\bar{\alpha}$ của 5 lần đo (độ)	CV (%)	$\bar{\alpha}$ của 5 lần đo (độ)	CV (%)		
ĐC	51,2	0,30	62,1	0,70	46,5	0	52,5	2,20	48,85	57,30
2.6 - CA	52,7	1,88	64,3	0,90	46,5	1,37	54,0	0,52	49,60	59,15
187 - CA	55,6	0,97	68,4	0,89	47,1	0,45	56,2	2,77	51,35	62,30
2.6 - NET	91,6	0,25	102,2	0,53	84,9	0,78	97,9	0,09	88,25	100,05
187 - NET	96,4	0,56	108,8	0,10	91,3	0,22	100,9	0,09	93,85	104,85

$\bar{\alpha}$: là giá trị trung bình góc hồi nhàu của mẫu vải.



Hình 3.25: Kết quả đo góc hồi nhàu của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan

Từ các kết quả nhận được trên bảng 3.25 và hình 3.25 có thể rút ra các nhận xét sau:

- Cả bốn mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan đều làm tăng mức độ hồi nhàu so với mẫu vải bông trước xử lý.
- Mức độ hồi nhàu của vải bông sau xử lý tăng không đáng kể khi khối lượng phân tử của chitosan tăng. Xu hướng này cũng tương tự như các công bố [114] khi vải bông được xử lý với CTS và CA.
- Mức độ hồi nhàu của vải bông sau xử lý thay đổi rõ rệt với các chất liên kết ngang khác nhau: Khi sử dụng chất liên kết ngang CA, mức độ hồi nhàu của các mẫu vải bông tăng không đáng kể. Tuy nhiên khi sử dụng chất tạo liên kết ngang Arkofix NET, mức độ hồi nhàu của các mẫu vải bông tăng đáng kể và đáp ứng yêu cầu về chỉ tiêu hồi phục nhàu của vải bông sử dụng trong vải may trang phục.
- Mức độ hồi nhàu của vải bông sau xử lý chủ yếu là do mức độ hình thành các liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenlulo của vải bông.
- Có sự khác nhau về vai trò của chất liên kết ngang CA và Arkofix NET trong xử lý hoàn tất kháng khuẩn vải bông bằng chitosan: chất liên kết ngang CA có vai trò chính trong việc tạo cầu liên kết ngang giữa mạch phân tử xenlulo với chitosan và một phần giữa các mạch phân tử xenlulo với nhau; trong khi chất liên kết ngang Arkofix NET lại có vai trò chính trong việc tạo liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenlulo bông, đồng thời cũng hỗ trợ việc tạo thành liên kết ngang giữa mạch phân tử xenlulo bông với chitosan nhưng ở mức độ thấp hơn so với chất liên kết ngang CA. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo độ rủ của vải đã đề cập ở trên.

c) Độ bền kéo đứt và độ giãn đứt của vải

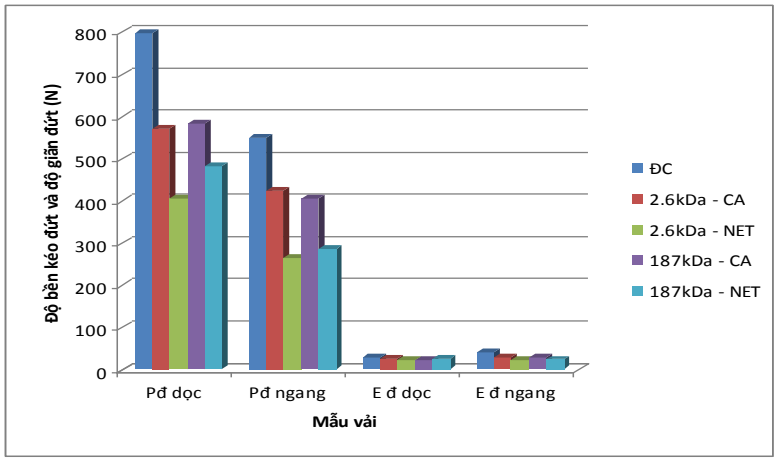
Độ bền kéo đứt và độ bền giãn đứt của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đánh giá theo tiêu chuẩn phương pháp thử TCVN 1754. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.26 và hình 3.26.

Bảng 3.26 : Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ bền giãn đứt của vải trước và sau xử lý với chitosan [phụ lục 6]

Mẫu vải	Độ bền kéo đứt - $P_đ$ (N)		Tỷ lệ giảm theo hướng dọc (%)	Tỷ lệ giảm theo hướng ngang (%)	Độ giãn đứt - $E_đ$ (mm)		Tỷ lệ giảm theo hướng dọc (%)	Tỷ lệ giảm theo hướng ngang (%)	Mật độ sợi (sợi/10cm)	
	Dọc	Ngang			Dọc	Ngang			Dọc	Ngang
ĐC	797,66	550,19	-	-	28,35	38,73	-	-	410	175
2.6kDa - CA	571,66	421,66	28,33	23,36	22,79	27,61	19,61	28,71	410	175
2.6kDa - NET	404,45	262,60	49,30	52,27	20,68	21,66	27,05	44,07	410	175
187kDa - CA	581,92	403,63	27,05	26,64	21,89	28,13	22,79	27,37	410	175
187kDa - NET	481,23	285,82	39,67	48,05	22,82	22,53	19,51	41,83	410	175

Trong đó:

- Pđ : Độ bền kéo đứt của mẫu vải (N).
- Eđ: Độ giãn đứt của mẫu vải (mm).



Hình 3.26 : Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ bền giãn đứt của vải trước và sau xử lý với chitosan

Từ kết quả nghiên cứu độ bền kéo đứt và độ bền giãn đứt của vải trước và sau xử lý với chitosan (bảng 3.26 và hình 3.26) có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Độ bền kéo đứt và độ giãn đứt của cả bốn mẫu vải sau xử lý cả hướng dọc và hướng ngang đều bị giảm. Hiện tượng giảm độ bền này cũng đã quan sát được trong một số nghiên đã công bố [57, 114, 113], hiện tượng giảm độ bền kéo đứt này có thể do quá trình xử lý kéo dài ở nhiệt độ 160^{o}C, cũng có thể do hiệu ứng thủy phân của xenlulo trong môi trường axit, nhóm carboxyl và carboxylat của CA phản ứng với bông được giải thích là do sự tạo thành các liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenlulo làm tăng độ hồi nhầu của vải nhưng cũng đồng thời làm giảm độ bền kéo đứt và độ giãn đứt của vải bông.
- Tương tự như đối với chỉ tiêu độ hồi nhàu, độ bền đứt và độ giãn đứt của vải bông được thay đổi rõ rệt với các chất liên kết ngang khác nhau: mức độ giảm độ bền đứt và độ giãn đứt của các mẫu vải bông sau xử lý khi sử dụng chất liên kết ngang CA thấp đáng kể so với trường hợp sử dụng chất liên kết ngang là Arkofix NET.

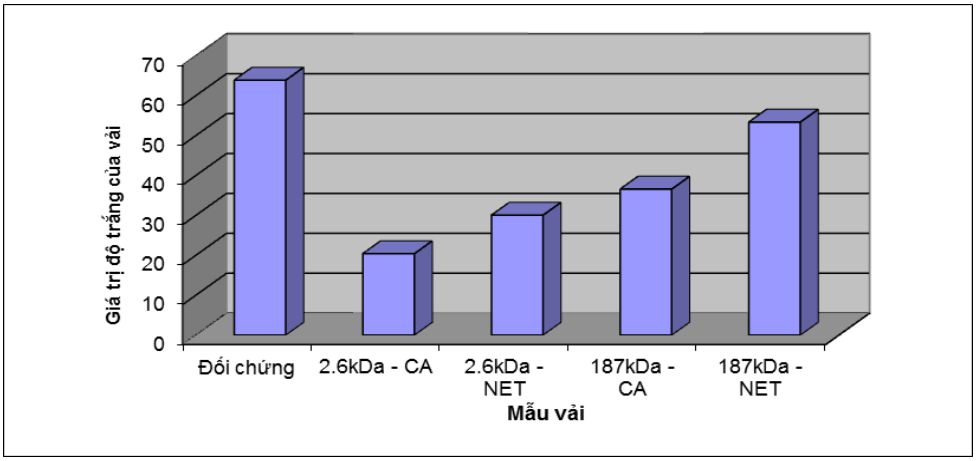
- Với từng trường hợp của một chất liên kết ngang, mức độ ảnh hưởng của loại chitosan tới mức giảm độ bền đứt và độ giãn đứt có khác nhau: Với chất liên kết ngang CA, mức độ giảm độ bền đứt và độ giãn đứt khác nhau không đáng kể giữa hai loại chitosan có khối lượng phân tử 2,6 kDa và 187 kDa. Tuy nhiên, với trường hợp sử dụng chất liên kết ngang Arkofix NET, mức độ giảm độ bền đứt và độ giãn đứt tăng rõ khi sử dụng loại chitosan 2,6 kDa so với trường hợp sử dụng loại chitosan có khối lượng phân tử 187 kDa. Hiện tượng này có thể là do dung dịch CTS có MW cao có độ nhớt cao sẽ nằm trên về mặt xơ bông nhiều hơn, trong khi dung dịch chitosan có MW thấp có độ nhớt thấp, có khả năng ngấm sâu vào trong cấu trúc sợi của vải bông, tăng mức độ tạo liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenlulo của vải bông. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu về độ rủ và góc hồi nhầu của vải sau xử lý.

d) Độ trắng của vải

Độ trắng của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đánh giá theo tiêu chuẩn phương pháp thử ISO 105 J02 : 97. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.27 và hình 3.27.

Bảng 3.27: Kết quả đo độ trắng của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan [phụ lục 10]

Mẫu vải	Độ trắng (W.CIE)
Đối chứng	63,89
2,6kDa - CA	20,42
2,6kDa - NET	30,05
187kDa - CA	36,58
187kDa - NET	53,37



Hình 3.27: Kết quả đo độ trắng của vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan

Từ kết quả nghiên cứu độ trắng của vải bông trước và sau xử lý với chitosan (bảng 3.27 và hình 3.27) có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Độ trắng của cả bốn mẫu vải bông sau xử lý đều bị giảm so với mẫu vải trước xử lý.
- Với cùng một chất liên kết ngang, mẫu vải bông xử lý với chitosan có khối lượng phân tử 2,6kDa có độ trắng thấp hơn các mẫu xử lý bằng chitosan có khối lượng phân tử 187 kDa.
- Với cùng một loại chitosan, mẫu vải bông xử lý với chất liên kết ngang Arkofix NET có độ trắng cao hơn các mẫu xử lý với chất liên kết ngang CA. Vải bông xử lý với CTS và CA bị giảm độ trắng khá nhiều, đây cũng chính là hạn chế của CA đã được một số nghiên cứu trước đây đề cập đến [111, 114]. Từ kết quả cho thấy trong trường

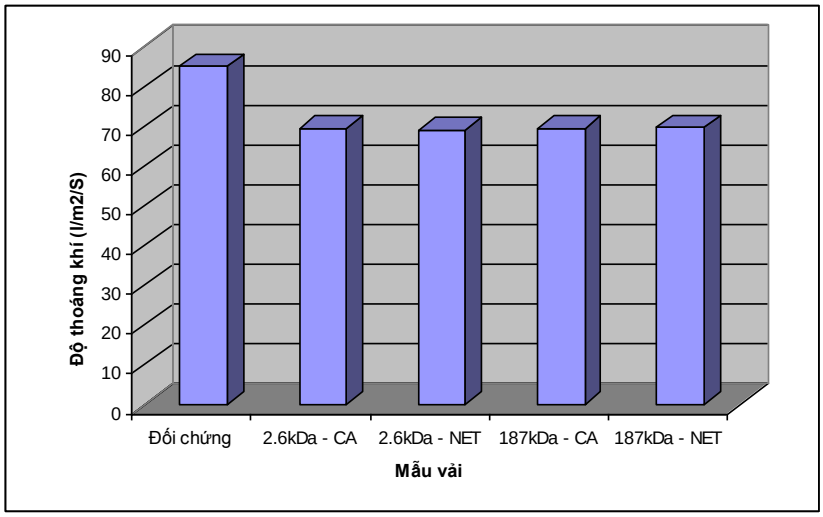
hợp vải sau xử lý yêu cầu có độ trắng cao có thể sử dụng Arkofix NET làm chất liên kết ngang để khắc phục nhược điểm làm ngả vàng vải khi sử dụng CA.

e) Độ thoáng khí của vải

Độ thoáng khí của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đánh giá theo tiêu chuẩn phương pháp thử TCVN 5092: 2009. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.28 và hình 3.28.

Bảng 3.28: Kết quả độ thoáng khí của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan [phụ lục 7]

Mẫu vải	Diện tích kiểm tra (cm^2)	Áp lực dòng khí (Pa)	Độ thoáng khí ($l/m^2/s$)	Tỉ lệ giảm so với mẫu đối chứng (%)
Đối chứng	20	100	85,20	-
2.6kDa - CA	20	100	69,51	18,40
2.6kDa - NET	20	100	69,16	18,82
187kDa - CA	20	100	69,63	18,27
187kDa - NET	20	100	69,66	18,24



Hình 3.28: Kết quả độ thoáng khí của vải trước và sau khi xử lý kháng khuẩn với chitosan

Kết quả trên bảng 3.28 và hình 3.28 cho thấy độ thoáng khí của cả bốn mẫu vải bông sau xử lý bằng chitosan có MW (2,6 và 187kDa) với hai chất liên kết ngang khác nhau (CA và Arkofix NET), đều có hiện tượng giảm so với mẫu vải bông trước xử lý (khoảng 20%). Hiện tượng giảm độ thoáng khí này có thể do sau khi xử lý kháng khuẩn đã tạo lớp màng chitosan trên bề mặt vải bông làm cho vải bị giảm độ thoáng khí.

Tuy nhiên, độ thoáng khí ở cả bốn mẫu vải sau xử lý kháng khuẩn không khác nhau nhiều. Như vậy, có thể kết luận rằng khối lượng phân tử của chitosan và chất liên kết ngang không ảnh hưởng nhiều đến độ thoáng khí của vải.

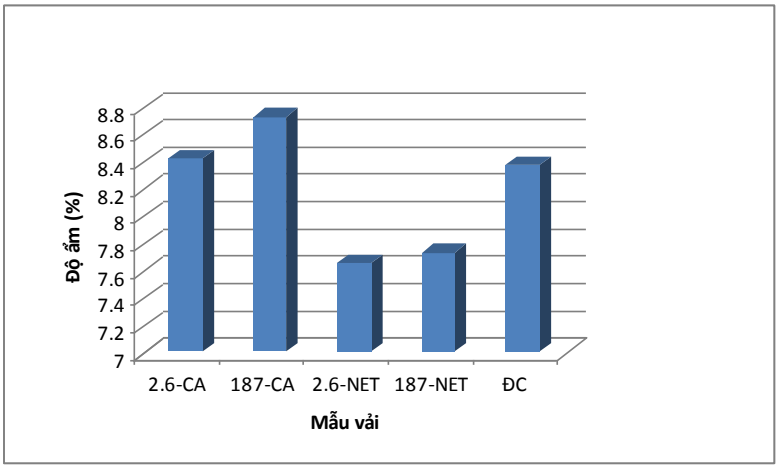
Vải bông kháng khuẩn được sử dụng nhiều trong may mặc, vì vậy việc vải sau xử lý với 0,3% CTS bị giảm độ thoáng khí tới gần 20% cũng làm ảnh hưởng tới tính tiện nghi may mặc của vải.

g) Hàm ẩm của vải

Hàm ẩm của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đo theo tiêu chuẩn phương pháp thử ASTM D 2495 - 87 (1993). Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.29 và hình 3.29.

Bảng 3.29 : Kết quả xác định hàm ẩm của vải bông trước và sau xử lý bằng chitosan [phụ lục 8]

Số lần kiểm tra	Hàm ẩm của mẫu vải (%)				
	CA		Arkofix NET		ĐC
	2,6kDa	187kDa	2,6kDa	187kDa	
1	8,47	8,83	7,74	7,83	8,44
2	8,44	8,65	7,58	7,66	8,33
3	8,35	8,71	7,63	7,71	8,36
TB	8,420	8,730	7,650	7,733	8,377
CV (%)	0,34963	0,49490	0,50439	0,53258	0,32000



Hình 3.29: Kết quả xác định hàm ẩm của vải bông trước và sau xử lý bằng chitosan

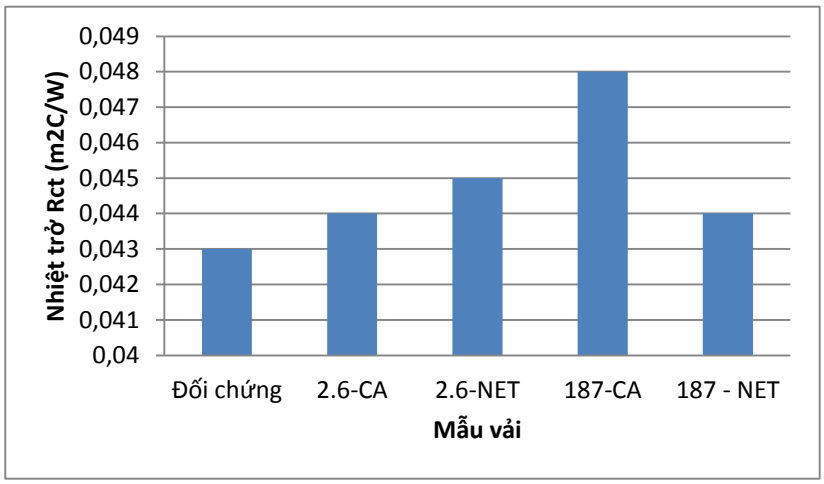
Từ kết quả trên bảng 3.29 và hình 3.29 cho thấy rằng: Các mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn bằng 0,3% chitosan với chất liên kết ngang CA và Arkofix NET có sự thay đổi không nhiều về khả năng hút ẩm so với vải bông chưa xử lý. Các thay đổi về hàm ẩm của vải bông sau xử lý so với vải chưa xử lý chưa ảnh hưởng nhiều tới tính tiện nghi trong sử dụng vải may mặc.

h) Kết quả đo nhiệt trở và ẩm trở của vải

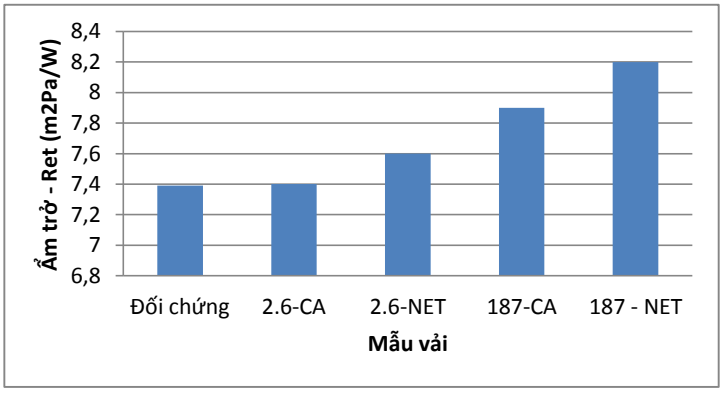
Tính truyền nhiệt và truyền ẩm của các mẫu vải bông trước và sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan được đánh giá thông qua các giá trị nhiệt trở và ẩm trở được đo theo tiêu chuẩn phương pháp thử ISO 11092: 2014. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.30 và hình 3.30, hình 3.31.

Bảng 3.30: Kết quả đo nhiệt trở và ẩm trở của vải [phụ lục 9]

Mẫu vải	Nhiệt trở - Rct (m^2C/W)	Ẩm trở - Ret (m^2Pa/W)
Đối chứng	0,043	7,390
2,6kDa - CA	0,044	7,400
2,6kDa - NET	0,045	7,600
187kDa - CA	0,048	7,900
187kDa - NET	0,044	8,200



Hình 3.30: Kết quả đo nhiệt trở của vải



Hình 3.31: Kết quả đo ẩm trở của vải

Từ kết quả trên bảng 3.30 và các hình 3.30, hình 3.31 cho thấy:

Nhiệt trở của cả bốn mẫu vải bông sau xử lý kháng khuẩn đều tăng nhẹ (từ 2-10%) so với mẫu vải bông trước xử lý, hiện tượng này có thể do lượng chitosan đưa lên vải (0,3%) làm ảnh hưởng đến tính truyền nhiệt của vải bông sau xử lý.

Ẩm trở của cả 04 mẫu đều tăng, hai mẫu vải sau xử lý bằng hai loại chitosan với chất liên kết ngang Arkofix NET tăng (2,8 và 10,8%) mạnh hơn một chút so với hai mẫu vải xử lý với CA (0,1 và 6,9%). Đặc biệt các mẫu xử lý bằng CTS có MW lớn thì có ẩm trở lớn hơn. Ẩm trở của cả 4 mẫu vải đều tăng có nghĩa là khả năng truyền ẩm của vải giảm, kết quả này tương tự với kết quả đo độ thoáng khí của vải, CTS trên bề mặt xơ làm giảm nhẹ sự truyền ẩm và thoát khí của vải. Đối với 02 mẫu xử lý bằng Arkofix NET, giá trị Ret tăng mạnh hơn là do cộng thêm khả năng hút ẩm của vải cũng giảm, như vậy cả 02 cơ chế truyền ẩm của vải đều bị ảnh hưởng làm giảm khả năng truyền ẩm của vải. Nhưng đối với mẫu xử lý bằng CA thì sự tăng nhẹ khả năng hút ẩm so với mẫu đối chứng (nhỏ hơn 0,1%) không bù lại được sự giảm độ thông hơi do lỗ trống của vải giảm (được thể hiện bằng hiện tượng độ thoáng khí của vải giảm tới trên 18%). Như vậy cùng với hiện tượng giảm tính thoáng khí của vải sau xử lý, việc giảm khả năng truyền ẩm của vải sau xử lý cũng làm giảm tính tiện nghi may mặc của vải, tuy nhiên sự thay đổi này không làm ảnh hưởng nhiều tới khả năng cảm nhận của người mặc.

i) Đặc tính bề mặt của vải

- Đánh giá đặc tính bề mặt của vải sử dụng phương pháp KAWABATA

Các mẫu vải bông trên được đánh giá đặc tính bề mặt của vải thông qua việc đo: hệ số ma sát (MIU), độ lệch trung bình của hệ số ma sát (MMD) và giá trị độ lệch trung bình của độ nhám (SMD) bằng thiết bị KAWABATA theo mục (2.3.2.4), các kết quả được thể hiện trên bảng 3.32.

Bảng 3.31 : Kết quả nghiên cứu đặc tính bề mặt của vải trước và sau khi xử lý với chitosan [phụ lục 11]

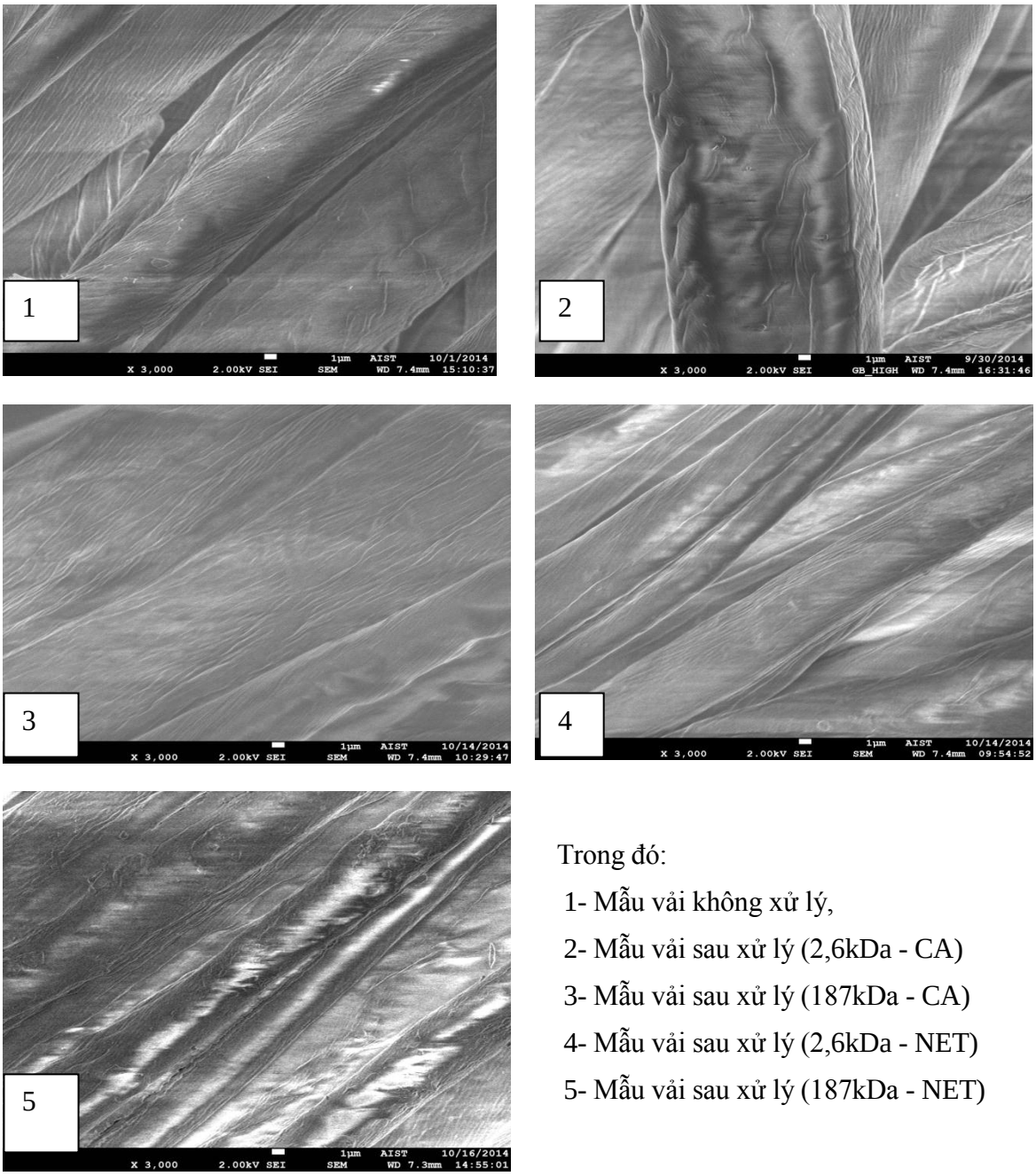
Đặc Trưng	Số lần kiểm tra	Mẫu đối chứng			Chất liên kết ngang											
					CA						NET					
					2,6 kDa			187 kDa			2.6 kDa			187 kDa		
		Hướng dọc	Hướng ngang	TB	Hướng dọc	Hướng ngang	TB	Hướng dọc	Hướng ngang	TB	Hướng dọc	Hướng ngang	TB	Hướng dọc	Hướng ngang	TB
MIU	TB	0,223	0,219	0,221	0,216	0,223	0,220	0,238	0,223	0,231	0,218	0,198	0,208	0,164	0,160	0,162
	CV(%)	2,017	0,693	0,686	0,655	0,969	0,811	1,159	1,062	1,023	0,432	0,990	0,261	0,831	0,011	0,009
MMD	TB	0,006	0,011	0,009	0,006	0,009	0,008	0,007	0,012	0,010	0,006	0,011	0,009	0,007	0,013	0,010
	CV(%)	6,244	0,057	0,057	5,813	4,457	0,891	2,815	7,454	4,243	3,898	4,598	3,303	4,694	2,946	1,692
SMD(μm)	TB	1,637	2,525	2,081	1,668	2,675	2,172	1,747	2,725	2,236	1,788	2,887	2,338	1,613	2,503	2,058
	CV(%)	4,694	3,921	1,947	6,077	3,853	1,743	3,197	2,078	1,542	5,868	1,715	3,284	3,891	5,294	4,730

Từ các kết quả trên bảng 3.31 cho thấy rằng:

- Đối với hai mẫu vải xử lý với chất liên kết ngang CA thì mẫu vải sau xử lý kháng khuẩn bằng chitosan (2,6kDa) có giá trị trung bình hệ số ma sát bề mặt là 0,22 tương ứng với độ lệch chuẩn trung bình là 0,008, còn các mẫu vải xử lý với chitosan (187kDa) thì giá trị trung bình hệ số ma sát bề mặt là 0,231 tương ứng với độ lệch chuẩn trung bình là 0,01. Như vậy, với chitosan có khối lượng phân tử (2,6kDa) không làm ảnh hưởng đến độ ráp bề mặt của vải sau xử lý, còn với chitosan 187kDa làm cho bề mặt vải ráp hơn có thể do chitosan có khối lượng phân tử cao khi hòa tan có độ nhớt cao nên dung dịch khó ngấm sâu vào trong xơ mà lưu trên bề mặt vải gây ra hiện tượng ráp và cứng.
- Đối với hai mẫu vải bông xử lý bằng chitosan với Arkofix NET có giá trị trung bình hệ số ma sát bề mặt thấp hơn so với mẫu vải bông chưa xử lý. Điều này chứng tỏ rằng bề mặt vải bông sau xử lý nhẵn, trơn hơn vải bông không xử lý.

- Đánh giá đặc tính bề mặt vải bằng ảnh chụp

Ảnh chụp các mẫu vải bằng thiết bị FE-SEM được thể hiện trong hình 3.32:



Trong đó:

1- Mẫu vải không xử lý,

2- Mẫu vải sau xử lý (2,6kDa - CA)

3- Mẫu vải sau xử lý (187kDa - CA)

4- Mẫu vải sau xử lý (2,6kDa - NET)

5- Mẫu vải sau xử lý (187kDa - NET)

Hình 3.32: Ảnh SEM của các mẫu vải bông trước và sau xử lý bằng 0,3% chitosan với các chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET)

Quan sát các kết quả ảnh SEM hình 3.32 cho thấy:

- Đối với mẫu vải bông chưa xử lý thấy rõ cả rãnh xoắn của xơ bông và đường xoắn của các vi thớ trong xơ bông, khe trống giữa các xơ.

- Đối với cả 04 mẫu vải sau xử lý cho thấy các xơ nằm sít vào nhau, không rõ khe trống giữa các xơ, có thể dưới hiệu ứng độ nhớt của dung dịch CTS và lực ép các xơ đã bị ép chặt vào nhau hơn. Kết quả này có thể giải thích về độ thoáng khí cũng như độ thông hơi của vải sau xử lý.

- Nếu xem xét kỹ trong từng cặp mẫu sử dụng cùng 01 chất liên kết ngang thì ta thấy bề mặt xơ của mẫu sử dụng CTS có MW 2,6kDa không khác nhiều so với mẫu đối chứng, còn bề mặt xơ của các mẫu sử dụng CTS có MW 187kDa đã không còn nhìn rõ rãnh xoắn chứng tỏ CTS có trên bề mặt, hình ảnh này phù hợp với các nhận định về khả năng kháng khuẩn, độ ẩm và các tính chất khác của vải.

- Đối với hai mẫu vải bông xử lý bằng Arkofix NET thì bề mặt xơ bông bóng hơn hẳn so với các mẫu xử lý bằng CA, hình ảnh này cũng phù hợp với kết quả đo độ vàng của mẫu, mẫu xử lý với Arkofix NET trắng hơn mẫu xử lý với CA nên phản xạ ánh sáng tốt hơn cho ta cảm giác bóng hơn.

3.2.3.5 Giải thích về khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải bông xử lý với chitosan sử dụng chất liên ngang Arkofix NET

Trong các nghiên cứu về độ bền kháng khuẩn, khả năng hấp phụ thuốc nhuộm, hàm lượng nitơ của 04 loại vải xử lý bằng 02 loại chitosan với 02 chất liên kết ngang trong các mục (3.2.3.1 và 3.2.3.2), khi sử dụng CA, khả năng kháng khuẩn của vải xử lý với chất liên kết ngang Arkofix NET giảm nhanh trong khoảng từ 0-5 lần giặt, sau đó từ khoảng 5-20 lần giặt tốc độ giảm này chậm hơn. Kết quả này cho thấy rằng khi xử lý vải bông với chitosan sử dụng Arkofix NET làm chất liên kết ngang, chitosan giảm nhanh sau 05 lần giặt sau đó vẫn tiếp tục giảm nhưng với tốc độ chậm. Để làm sáng tỏ hiện tượng này chúng ta sẽ xem xét cơ chế liên kết giữa xenlulo và chitosan thông qua Arkofix NET là cầu liên kết ngang.

Trường hợp 1: Cơ chế được giả định phản ứng ete hóa xảy ra tương tự như phản ứng giữa Chitosan (H_2N-R_{Chi}-OH) và Arkofix NET (HO - R_{Ark} - OH) [38]

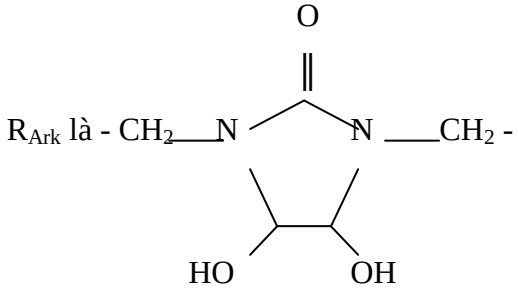
$$2\ H_2N - R_{Chi}\text{-}OH + HO - R_{Ark} - OH \rightarrow HO - R_{Ark} - O - R_{Chi} - NH_2 + 2H_2O$$

$$2\ H_2N - R_{Chi}\text{-}OH + HO - R_{Ark} - OH \rightarrow HO - R_{Ark} - NH - R_{Chi} - OH + 2H_2O$$

$$2\ H_2N - R_{Chi}\text{-}OH + HO - R_{Ark} - OH \rightarrow HO - R_{Chi}\text{-}NH - R_{Ark}\text{-}O\text{-}R_{Chi}\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

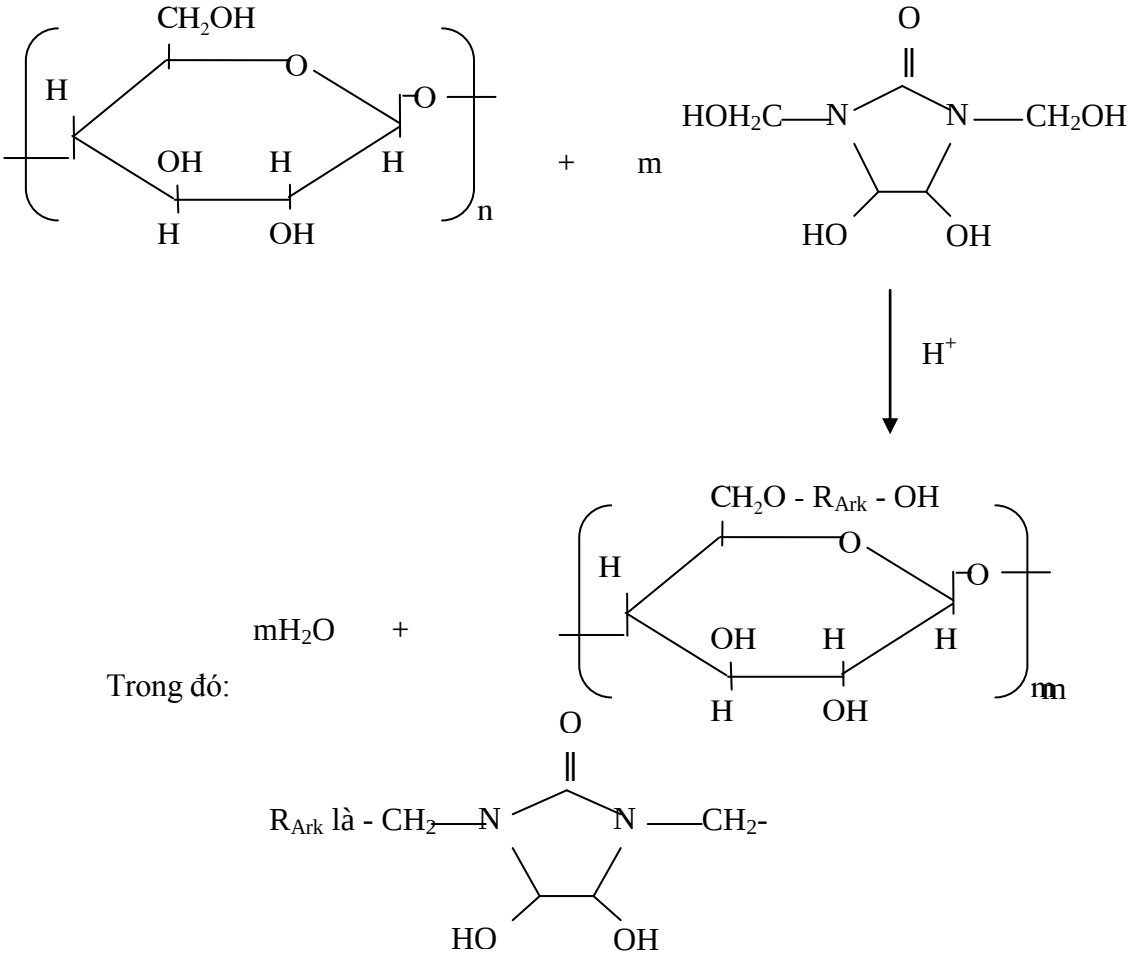
Trong đó: Chi: Chitosan

Ark: Arkofix NET



Trong trường hợp này giả thiết các nhóm OH trong phân tử Arkofix NET phản ứng với các nhóm hydroxyl hoặc nhóm amin của chitosan. Hoặc một phân tử của Arkofix NET phản ứng với đồng thời hai phân tử chitosan tạo ra liên kết ngang giữa các phân tử chitosan với Arkofix NET (có vai trò là cầu nối). Các phân tử chitosan liên tiếp tham gia phản ứng sẽ tạo thành màng chitosan trên bề mặt của xơ bông. Về mặt hóa học phản ứng không tạo được liên kết hoá học giữa chitosan và xenlulo. Như vậy, liên kết giữa màng chitosan và xenlulo như cơ chế trên chỉ là liên kết vật lý. Nhưng, từ kết quả trong bảng 3.19 cho thấy các mẫu vải bông sau xử lý vẫn giữ được tính kháng khuẩn sau 20 lần giặt, vậy khi xử lý vải bôngvới chitosan sử dụng Arkofix NET làm chất liên kết ngang không chỉ có phản ứng trên.

Trường hợp 2: Phản ứng xảy ra giữa Xenlulo và Arkofix NET



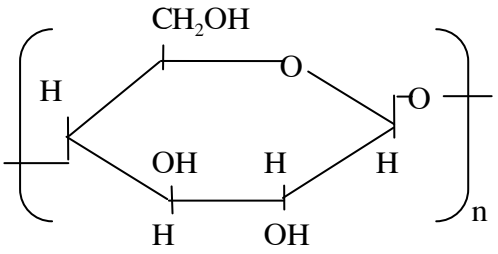
Trong đó:

Trong trường hợp này giả thiết rằng các nhóm OH trong phân tử Arkofix NET phản ứng với các nhóm hydroxyl của xenlulo tạo ra cầu liên kết ngang của Arkofix NET. Hoặc một phân tử của Arkofix NET giữa các mạch phân tử xenlulo của vải bông. Cơ chế này giải thích khả năng hồi nhàu tăng đáng kể khi hoàn tất kháng khuẩn vải bông bằng chitosan kết hợp với chất liên kết ngang Arkofix NET. Tuy nhiên, cơ chế này cũng chưa cho thấy liên kết hóa học giữa xenlulo và chitosan để giải thích khả năng kháng khuẩn tốt của vải sau 20 lần giặt.

Trường hợp 3: Phản ứng ete hoá xảy ra giữa Chitosan - Arkofix NET - Xenlulo

Phản ứng 1

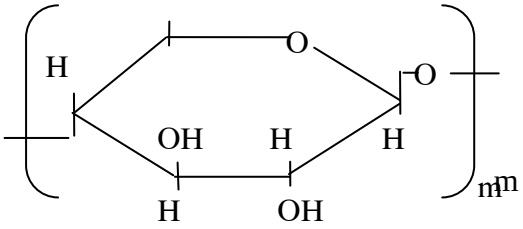
$nH_2N\text{-}R_{Chi}\text{-}OH + m\,HO\text{–}R_{Ark}\text{-}OH +$



$\xrightarrow{H^+,\ T^o}$

$H_2N\text{-}R_{Chi}\text{-}O\text{-}R_{Ark}\text{-}O\text{-}CH_2$

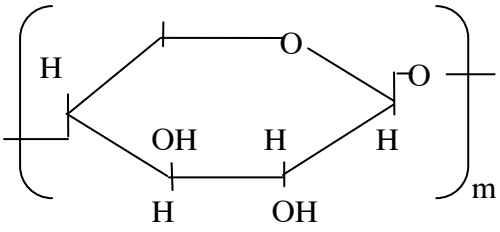
$2m\,H_2O +$



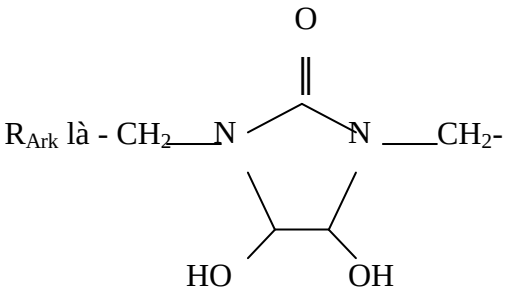
Hoặc phản ứng 2

$OH\text{-}R_{Chi}\text{-}NH\text{-}R_{Ark}\text{-}O\text{-}CH_2$

$2m\,H_2O +$



Trong đó:



Trường hợp này giả thiết rằng các nhóm OH trong phân tử Arkofix NET đồng thời phản ứng với một nhóm hydroxyl của xenlulo và một nhóm hydroxyl của chitosan (phản ứng1) hoặc một nhóm amin của chitosan và một nhóm hydroxyl của xenlulo (phản ứng 2). Trong cả hai phản ứng này đều xảy ra liên kết hoá học giữa chitosan - xenlulo và Arkofix NET giữ vai trò là liên kết ngang. Nếu xảy ra phản ứng theo cơ chế này, đã tạo được liên kết hóa học giữa xenlulo và chitosan, cho phép giải thích độ bền kháng khuẩn của vải vẫn tốt sau 20 lần giặt.

Cả 03 trường hợp trên đều có thể xảy ra, tuy nhiên nếu so với trường hợp sử dụng CA làm chất liên kết ngang chúng ta thấy:

Trong xử lý kháng khuẩn vải bông bằng sản phẩm chitosan kết hợp với chất liên kết ngang Arkofix NET, chất liên kết ngang Arkofix NET lại có vai trò chính trong việc tạo liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenlulo bông, đồng thời cũng tạo liên kết ngang giữa mạch phân tử xenlulo bông với chitosan nhưng ở mức độ thấp hơn so với chất liên kết ngang CA.

3.2.3.6 Lựa chọn loại chitosan và chất liên kết ngang để xử lý kháng khuẩn cho vải bông phù hợp với mục đích sử dụng

Từ các kết quả nghiên cứu của luận án có thể đề xuất việc lựa chọn loại chitosan và chất liên kết ngang để xử lý kháng khuẩn tùy theo mục đích sử dụng cuối cùng của vải bông:

- Với mục đích chủ yếu là xử lý chức năng kháng khuẩn cho vải bông, có thể sử dụng sản phẩm chitosan chiếu xạ và chitosan công nghiệp. Với sản phẩm chitosan công nghiệp cần quan tâm lựa chọn sản phẩm chitosan có khối lượng phân tử không quá cao, dưới 200kDa và được làm sạch.

- Sử dụng sản phẩm chitosan có MW 187kDa kết hợp với chất liên kết ngang CA sẽ rất phù hợp cho mục đích sử dụng kháng khuẩn chuyên dụng yêu cầu khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn cao, các tính chất cơ lý tốt, tuy nhiên phải bỏ qua yêu cầu về tính thẩm mỹ vì vải cứng và bị giảm độ trắng.

- Vải sử dụng chitosan có MW 187kDa kết hợp với chất liên kết ngang Arkofix NET phù hợp cho các mục đích sử dụng làm quần áo mặc ngoài, vải có tính kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn ở mức chấp nhận được, độ trắng cao, khả năng hồi nhầu cao.

- Vải sử dụng chitosan sau chiếu xạ có MW thấp (2,6kDa) có khả năng hòa tan trong nước nên rất thuận lợi trong quá trình xử lý hoàn tất kháng khuẩn kết hợp với chống nhàu, vải mềm mại hơn, độ trắng giảm nhiều, phù hợp khi xử lý vải màu, vải sử dụng làm quần áo lót, vải có tính kháng khuẩn, mềm mại hút ẩm tốt.

3.3 Kết luận chương 3

1. Kết quả kiểm tra khối lượng phân tử và mức độ deaxetyl hóa của các mẫu chitosan trước và sau chiếu xạ, thực hiện nghiên cứu tách các phân đoạn chitosan và nghiên cứu tính tan của các loại chitosan cho thấy:

- Kỹ thuật lọc-ly tâm bằng màng siêu lọc để tách các phân đoạn chitosan là kỹ thuật rất có hiệu quả và khả thi tại Việt Nam, để thu được các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử xác định và phân bố khối lượng phân tử đồng đều. Kết quả phân đoạn cũng cho biết cần dùng liều chiếu nào để đạt được CTS có MW mong muốn.

- Các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp hơn 5kDa có thể hòa tan trong nước hoặc trong môi trường thường để sử dụng cho các công nghệ xử lý hoàn tất hóa học vật liệu dệt.

- Có thể ứng dụng kỹ thuật chiếu xạ bằng tia gamma để cắt mạch các phân tử chitosan sản xuất ở dạng công nghiệp thành các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử thấp và độ nhớt dung dịch thấp, khắc phục được hạn chế của các sản phẩm chitosan công nghiệp trước đây, khi sử dụng trong quá trình hoàn tất vật liệu dệt.

2. Nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan và chất liên kết ngang CA chỉ ra rằng:

- Về khả năng kháng khuẩn: Trong phạm vi khối lượng phân tử sử dụng trong nghiên cứu

(187 kDa; 50 kDa và 2,6 kDa): loại chitosan có khối lượng phân tử càng cao thì khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý càng cao. Tuy nhiên mức ảnh hưởng này khá nhỏ, ngay cả loại chitosan có khối lượng phân tử thấp 2,6 kDa, thì chỉ cần sử dụng nồng độ 0,1% , vải bông sau xử lý cũng đạt được tỷ lệ diệt 97, 4% khuẩn Es. Coli sau 1 giờ tiếp xúc với vải, so với tỉ lệ diệt 100% khuẩn Es. Coli sau 1 giờ tiếp xúc với vải xử lý băng CTS có MW 187 kDa.

- Về độ bền kháng khuẩn: Vải bông xử lý với loại chitosan có khối lượng phân tử càng cao thì có độ bền kháng khuẩn càng cao. Với mỗi loại chitosan có cùng khối lượng phân tử, độ bền kháng khuẩn giảm dần khi số lần giặt tăng. Tuy nhiên, ngay cả với loại chitosan có khối lượng phân tử 2,6 kDa, chỉ cần sử dụng nồng độ 0,3% chitosan cũng có cho phép nhận được vải bông sau xử lý có khả năng diệt tới 99,8% khuẩn Es.coli và thậm chí sau 05 lần giặt vẫn duy trì mức tỷ lệ diệt khuẩn 62% sau 1 giờ tiếp xúc. Khi sử dụng 0,1% chitosan có MW 2,6 kDa, sau 25 lần giặt vải vẫn có khả năng diệt 43,45% khuẩn Es.coli.
- Các kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ thuốc nhuộm axit, cũng như đo hàm lượng Nitơ của vải sau xử lý và sau các lần giặt đã cho phép chứng minh vải bông sau xử lý có tính kháng khuẩn là nhờ sự có mặt của nhóm amim của chitosan có trên vải.

3. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết ngang và khối lượng phân tử của chitosan tới khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và tính chất cơ lý của các mẫu vải bông sau xử lý cho thấy:

- Vải bông xử lý với chất liên kết ngang CA có khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn cao hơn vải bông xử lý bằng chất liên kết ngang Arkofix NET. Nếu so sánh 02 mẫu sử dụng cùng chất liên kết ngang ta vẫn thấy: lượng thuốc nhuộm axit hấp phụ và hàm lượng Nitơ trên vải sau xử lý và sau các lần giặt luôn có cùng xu hướng tương tự như độ bền kháng khuẩn, kết quả này chứng minh vải sau xử lý và sau các lần giặt có khả năng kháng khuẩn là nhờ chitosan.
- Vải xử lý với chitosan và chất liên kết ngang Arkofix NET dù có độ bền kháng khuẩn thấp hơn trường hợp sử dụng chất liên kết ngang CA, tuy nhiên, sau 20 lần giặt vải vẫn có khả năng diệt khuẩn, vẫn còn có chitosan, chứng tỏ chitosan với chất liên kết ngang Arkofix NET cũng đã tạo được liên kết bền với vải.
- Trong phạm vi nghiên cứu của luận án, ảnh hưởng của chất liên kết ngang tới khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải rõ nét hơn ảnh hưởng của loại CTS sử dụng.
- So sánh ảnh hưởng của các chất liên kết ngang đến tính chất cơ lý của vải sau xử lý ta thấy rằng vải xử lý với CA có độ bền kéo đứt, độ hút ẩm, khả năng truyền ẩm tốt hơn. Nhưng vải xử lý với Arkofix NET lại có khả năng hồi nhầu và độ trắng tốt hơn hiện tượng này được lặp lại với cả 02 loại chitosan có MW 2,6 và 187kDa.
- So sánh ảnh hưởng của MW của chitosan đến tính chất cơ lý của vải sau xử lý cho thấy rằng vải xử lý với chitosan có MW 187kDa (không chiếu xạ) có khả năng kháng nhầu, độ bền kéo đứt, độ hút ẩm, độ trắng tốt hơn. Nhưng vải xử lý với chitosan có MW 2,6kDa sau chiếu xạ lại có khả năng thông hơi và độ nhẵn bề mặt tốt hơn, hơn nữa chitosan này có khả năng tan trong nước rất thuận tiện cho sử dụng.

4. Các kết quả về khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn và các xu hướng biến động của chúng được lặp lại trong các nghiên cứu khác nhau của luận án đã cho thấy độ tin cậy của các kết quả nghiên cứu. Hơn nữa sự phù hợp giữa các kết quả nghiên cứu: khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn, khả năng hấp phụ thuốc nhuộm axit, và các tính chất cơ

lý vải sau xử lý với các điều kiện thay đổi (chất liên kết ngang và MW của chitosan) chứng minh vải sau xử lý và sau các lần giặt có khả năng kháng khuẩn chính nhờ chitosan.

5. Các kết quả của nghiên cứu đã khẳng định khả năng sử dụng chitosan dạng công nghiệp và các chế phẩm chitosan sau chiếu xạ như là chất kháng khuẩn cho vải bông. Kết quả nghiên cứu cũng đề xuất cơ sở cho việc lựa chọn loại chitosan và chất liên kết ngang phù hợp trong điều kiện sản xuất thực tế của ngành dệt may Việt Nam, nâng cao giá trị sử dụng thoả mãn về các yếu tố kinh tế và môi trường.

KẾT LUẬN CỦA LUẬN ÁN VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

❖ KẾT LUẬN CỦA LUẬN ÁN

Các kết quả nghiên cứu của luận án đã cho phép nhận được các kết quả và kết luận sau:

1. Sản phẩm chitosan sản xuất ở dạng công nghiệp của Việt Nam sau khi cắt mạch bằng tia gamma thành các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp và cho dung dịch có độ nhớt thấp, khắc phục được hạn chế của các sản phẩm chitosan trước đây, có thể sử dụng trong quá trình xử lý hoàn tất kháng khuẩn cho vải bông. Các kết quả của luận án đã chỉ ra rằng:

   - Các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử nhỏ dưới 5 kDa có thể hòa tan dễ dàng trong nước hoặc môi trường thường áp dụng các công nghệ xử lý hoàn tất, cho phép chuẩn bị được các dung dịch có độ nhớt thấp, dễ ngấm sâu vào trong vật liệu dệt.
   - Có thể tạo được các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử nhỏ hơn 5 kDa từ các loại chitosan công nghiệp có khối lượng phân tử dưới 187 kDa bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma với các liều chiếu xác định, trên cơ sở mối quan hệ giữa liều chiếu của bức xạ gamma và khối lượng phân tử của các phân đoạn chitosan chiếu xạ đã được xây dựng từ các kết quả của luận án.
   - Kỹ thuật lọc-ly tâm bằng màng siêu lọc để tách các phân đoạn chitosan sau cắt mạch là kỹ thuật rất có hiệu quả về mặt khoa học để thu được các phân đoạn chitosan có khối lượng phân tử xác định và phân bố khối lượng phân tử đồng đều trong khoảng hẹp.

2. Nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và nồng độ sử dụng của chitosan tới khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn của vải bông sau xử lý với chitosan và chất liên kết ngang CA đã rút ra các kết luận chính sau:

   - Mặc dù 03 loại chitosan sử dụng có DD khá thấp (từ 72-77%) nhưng khả năng kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn của vải sau xử lý đều khá tốt so với các tài liệu đã công bố (sau 25 lần giặt vải vẫn còn có khả năng diệt khuẩn).
   - Về khả năng kháng khuẩn: Với các loại chitosan có khối lượng phân tử từ 2,6 kDa tới 187 kDa: loại chitosan có khối lượng phân tử càng cao thì khả năng kháng khuẩn của vải sau xử lý càng cao. Ngay cả loại chitosan có khối lượng phân tử thấp 2,6 kDa, thì chỉ cần sử dụng nồng độ 0,1%, vải bông sau xử lý cũng đạt được tỷ lệ diệt 97, 4% khuẩn Es. Coli sau 1 giờ tiếp xúc với vải.
   - Về độ bền kháng khuẩn: Vải bông xử lý với loại chitosan có khối lượng phân tử càng cao thì có độ bền kháng khuẩn càng cao. Với mỗi loại chitosan, độ bền kháng khuẩn giảm dần khi số lần giặt tăng. Tuy nhiên, ngay cả với loại chitosan có khối lượng phân tử thấp 2,6 kDa, chỉ cần sử dụng nồng độ 0,3% chitosan cũng có cho phép nhận được vải bông sau xử lý có khả năng diệt tới 99,8% khuẩn Es.coli và thậm chí sau 05 lần giặt vần duy trì mức tỷ lệ diệt khuẩn 62% sau 1 giờ tiếp xúc.
   - Kết quả về khả năng hấp phụ thuốc nhuộm axit và hàm lượng nitơ của vải sau xử lý và sau các lần giặt đã cho phép chứng minh vải bông sau xử lý có tính kháng khuẩn là nhờ sự có mặt của nhóm amim của chitosan có trên vải.

3. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của 02 chất liên kết ngang (CA và Arkofix NET) và 02 loại chitosan (trước chiếu xạ 187kDa và sau chiếu xạ 2,6kDa) đến khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn và các tính chất cơ lý của vải cho thấy:

   - Vải bông xử lý với chất liên kết ngang CA có khả năng kháng khuẩn, độ bền kháng khuẩn cao hơn, độ bền kéo đứt, độ hút ẩm, khả năng truyền ẩm tốt hơn. Nhưng vải xử lý với Arkofix NET lại có khả năng hồi nhầu và độ trắng tốt hơn hiện tượng này được lặp lại với cả 02 loại chitosan có MW 2,6 và 187kDa.
   - Đối với cả 02 chất liên kết ngang đều cho thấy: vải xử lý với CTS có MW 187kDa (không chiếu xạ) có khả năng kháng nhầu, độ bền kéo đứt, độ hút ẩm, độ trắng tốt hơn. Nhưng vải xử lý với chitosan có MW 2,6kDa sau chiếu xạ lại có khả năng thông hơi và độ nhẵn bề mặt tốt hơn.
   - Kết quả xác định hàm lượng Nitơ có trên vải bông trước và sau xử lý (phân tích hình ảnh FE-SEM, lượng thuốc nhuộm axit hấp phụ trên vải và hàm lượng Nitơ có trên vải bông), đều chứng minh cho khả năng kháng khuẩn của các mẫu vải bông sau xử lý và sau các lần giặt chính là chitosan.

4. Các kết quả nghiên cứu đã khẳng định khả năng sử dụng chitosan Việt Nam dạng công nghiệp và các phân đoạn chitosan sau chiếu xạ dạng khô từ chúng và tách lọc bằng màng siêu lọc như là chất kháng khuẩn cho vải bông. Kết quả này là cơ sở cho việc lựa chọn loại chitosan phù hợp trong điều kiện sản xuất thực tế của ngành dệt may Việt Nam, nâng cao giá trị sử dụng và thoả mãn về các yếu tố kinh tế, môi trường:

   - Sử dụng chitosan kết hợp với chất liên kết ngang CA sẽ rất phù hợp cho mục đích sử dụng có yêu cầu vải có khả năng kháng khuẩn cũng như độ bền kháng khuẩn cao, nhưng không có yêu cầu về tính thẩm mỹ vì vải cứng và bị giảm độ trắng.
   - Sử dụng chitosan có MW 187kDa kết hợp với chất liên kết ngang Arkofix NET phù hợp cho các mục đích sử dụng làm quần áo mặc ngoài: vải có tính kháng khuẩn và độ bền kháng khuẩn ở mức chấp nhận được, nhưng có khả năng hồi nhầu cao.
   - Sử dụng chitosan sau chiếu xạ có khối lượng phân tử thấp (2,6kDa) kết hợp với chất liên kết ngang Arkofix NET phù hợp với cho mục đích xử lý hoàn tất kháng khuẩn cho vải may mặc với các ưu điểm sau: vừa dễ sử dụng do sản phẩm chitosan có khả năng hòa tan trong nước và trong môi trường hoàn tất thông thường trong ngành dệt may, đồng thời vải bông sau xử lý hoàn tất kháng khuẩn có thể đạt được các yêu cầu về tính kháng khuẩn (có tỷ lệ diệt khuẩn 80%, và duy trì tỷ lệ diệt khuẩn trên 50% sau 5 lần giặt), và đáp ứng tốt về các chỉ tiêu về hồi phục nhàu, độ rủ, độ thoáng khí cũng như các đặc tính bề mặt.

❖ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Luân án có thể phát triển theo một số hướng nghiên cứu sau:

- Tiếp tục hoàn thiện việc sử dụng chitosan Việt Nam để triển khai ứng dụng vào thực tế sản xuất vải kháng khuẩn theo qui mô công nghiệp.
- Tiếp tục nghiên cứu sử dụng chitosan Việt Nam như chất kháng khuẩn cho các loại vải khác (pe/co, PET, len, tơ tằm...).
- Nghiên cứu biến tính, đưa vào mạch phân tử chitosan các nhóm chức để tạo thành chế phẩm tan trong nước, có khả năng phản ứng với mạch phân tử của xơ bông, len .. Từ đó có thể ứng dụng chế phẩm chitosan biến tính trong các công đoạn nhuộm màu, xử lý kháng khuẩn và trong xử lý nước thải ngành dệt nhuộm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. Tiếng việt

[1] Bùi Huy Du, Đặng Văn Phú, Bùi Duy Cam, Nguyễn Quốc Hiến (2008). *Nghiên cứu hiệu ứng cắt mạch chitosan tan trong nước bằng bức xạ $^{co}60$*. Tạp chí hóa học, T.46 (1). trang 57-61.

[2] Bùi Phước Phúc, Hà Thúc Huy, Nguyễn Quốc Hiến (10/2014). *Nghiên cứu chế tạo oligochitosan từ vỏ tôm và mai mực bằng chiếu xạ gamma Co-60*. Tạp chí khoa học Trường Đại học An Giang, Vol. 4 (3), 1-5.

[3] Đặng Xuân Dự (2015). *Nghiên cứu cắt mạch chitosan bằng hiệu ứng đồng vận H2O2/ bức xạ gamma coban-60 để chế tạo olygochitosan*. Luận án Tiến sỹ Hóa học - Trường Đại học Huế.

[4] Lưu Văn Chính, Ngô Thị Thuận, Phạm Lê Dũng, Phạm Hữu Điển, Châu Văn Minh (2001). *Xác định độ deaxetyl hoá của chitosan bằng các phương pháp phổ H-NMR và IR*. Tạp chí Hoá học, T.39/2001, số 1, trang 45 – 48.

[5] Nguyễn Duy Lâm, Trần Băng Diệp, Trần Minh Quỳnh, Tamikazu Kume (2000). *Nghiên cứu ảnh hưởng của chitosan tới một số vi sinh vật gây thối quả trong bảo quản sau thu hoạch. II: Làm tăng hoạt tính kháng nấm bằng xử lý chiếu xạ*. Di truyền học và Ứng dụng, 3/2000, trang 21-25.

[6] Nguyễn Hữu Đính, Trần thị Đà(1999). *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*. Nhà xuất bản giáo dục .

[7] Nguyễn Lân Dũng, Nguyễn Đình Quyết, Phạm Văn Ty (2003). *Vi sinh vật*. Nhà xuất bản giáo dục.

[8] Nguyễn Thị Ngọc Tú, Phạm Thị Mai (1995): *Nghiên cứu ứng dụng chitosan dùng trong Y tế*. Tạp chí Dược học, số 2/1995, trang 14-15.

[9] Nguyễn Trung Thu (1990). *Giáo trình vật liệu dệt*. Đại học Bách Khoa Hà Nội.

[10] Nguyễn Văn Đạt, Ngô Văn Tám (1974). *Phân tích lương thực - thực phẩm*. Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà Nội tháng 5/1974.

[11] Nguyễn Văn Thông (2013). *Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chiếu xạ tia gamma trong ngành dệt*. Đề tài nghiên cứu khoa học cấp nhà nước. Mã số đề tài: 06/HĐ-ĐT2010/ĐVPX.

[12] Phạm Đức Dương (2012). *Nghiên cứu xử lý kháng khuẩn cho vải bông sử dụng trong may mặc*. Luận án tiến sỹ kỹ thuật ngành Công nghệ Dệt May, Đại học Bách khoa Hà Nội.

[13] Tiêu chuẩn Việt Nam 1754: 1986. *Phương pháp xác định độ bền kéo đứt và độ giãn đứt cho vải dệt thoi*. Hà Nội, 2008.

[14] Tiêu chuẩn Việt Nam 2011. *Phương pháp xác định độ mềm rủ của vải*, Hà Nội 2011.

[15] Tiêu chuẩn Việt Nam 5092: 2009*Phương pháp xác định độ thoáng khí*. Hà Nội. 2009.

[16] Tiêu chuẩn Việt Nam 5444 – 91. *Phương pháp xác định độ không nhàu*. Hà Nội, 2003.

[17] Trần Băng Diệp, Lê Thị Đính, Nguyễn Văn Bính, Trần Minh Quỳnh (2009). *Màng phân huỷ sinh học trên cơ sở khâu mạch bức xạ các polysaccaride sử dụng để bao gói rau quả chế biến sẵn*. Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ 8, Nha Trang.

[18] Trần Băng Diệp, Nguyễn Duy Lâm, Trần Minh Quỳnh, Tamikazu Kume (2000). *Nghiên cứu ảnh hưởng của chitosan tới một số vi sinh vật gây thối quả trong bảo quản*

sau thu hoạch. I: Phân lập và phân loại các chủng nấm gây thối quả và tác dụng ức chế của chitosan tới sự phát triển của chúng. Di truyền học và ứng dụng, 2/2000, trang 11-15.

[19] Trần Thị Phương Thảo (2006). *Xây dựng phương pháp đánh giá nhanh khả năng kháng khuẩn của vật liệu dệt*. Luận văn thạc sỹ ngành Công nghệ Vật liệu Dệt May. Đại học Bách khoa Hà Nội.

II. Tiếng Anh

[20] A. Domard and M. Rinaudo (1983). *Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan.* Int. J Biol. Macromol, 5(1), 49-52.

[21] A. El-Shafei, M. ElShemy, A. Abou-Okeil (2015). *Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant nd antibacterial properties*. Original Research Article; Carbohydrate Polymers, Volume 118, 15 March 2015, Pages 83-90.

[22] A. Hebeish, F.A. Abdel-Mohdy, Moustafa M.G. Fouda, Z. Elsaid, S. Essam,G.H. Tammam, Ehab A. Drees (2011). *Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics*.Carbohydrate Polymers 86, 1684– 1691.

[23] A.C.M. Wu, W.A. Bough, E.C. Conrad, and K.E. Alden (1946). *Determination of molecular weight distribution of chitosan by high-performance liquid chromatography.* J. Chromatogr, 128(1), 87-99.

[24] AATCC Test method 100 (2004*). Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment.*

[25] AATCC Test method 147 (2004). *Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel strak Method.*

[26] Ahmed A. Tayel, Shaaban H. Moussaa, Wael F. El-Trasb, Nihal M. Elguindy, Klaus Opwis (2011). *Antimicrobial textile treated with chitosan from Aspergillus niger mycelial waste*. International Journal of Biological Macromolecules 49, 241–245.

[27] Aiba, S (1994). *Preparation of N-acetylchitooligosaccharides by hydrolysis of chitosan with chitinase followed by N-acetylation*. Carbohydrate Research, 323-328.

[28] Aiba, SI (1994). *Preparation of N-acethylchitooligosaccharides by hydrolysis of chitosan with chitinase followed by N-acetylation*. Carbohydrate Research 265; 323-328.

[29] Andrady, A.L., Torikai, A. and Kobatake, T. (1996). *Spectral sensitivity of chitosan photodegradation.* Journal Applied Polymer Science 62:1465-1471.

[30] Andrzej G. Chmielewski, Mohammad Haji-Saeid, Shamshad Ahmed (2005). *Progress in radiation processing of polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 236, 44–54.

[31] ASTM E2149-01, *Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Agents under dynamic contact conditions.*

[32] C. Clasen, T. Wihelms, and W. M. Kulicke (2006). *Formation and Characterization of Chitosan Membranes*; Biomacromolecules 7, 3210-3222.

[33] C. Wang, H. Lin, Y. Y. Chen, Y. H. Lu (2013). *Preparation and Application of Low Molecular Weight Chitosan Nanoparticle as a Textile Finishing Agent*. Advanced Materials Research, Vol 796, pp. 92-97, Sep. 2013.

[34] Ching-Wen Lou and Ching-Wen Lin, Yueh-Sheng Chen, Chun-Hsu Yao, Zen-Shoung Lin, Chieh-Yu Chao and Jia-Horng Lin (2008). *Properties Evaluation of*

Tencel/Cotton Nonwoven Fabric Coated with Chitosan for Wound Dressing. Textile Research Journal Vol 78(3): 248-253.

[35] Ching-Wen Lou, Jia-Horng Lin and Ko-Chung Yen, Chao-Tsang Lu, Chia-Yi Lee (2009). *Preparation of Polyethylene Oxide/Chitosan Fiber Membranes by Electrospinning and the Evaluation of Biocompatibility*. Textile Research Journal Vol 79(3), 254-257.

[36] Chiou MS, Li HY (2003).*Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical crosslinked chitosan beads*. Chemosphere, 50, 1095-1105.

[37] D.N.-S. Hon (1996). *Chitin and chitosan: Medical applications, in: Polysaccharides in medicinal applications.* Dumitriu, S. (Eds). Marcel Dekket, Inc., New York, pp. 631-649.

[38] Dai Lam Tran[1], Van Hong Le[1], Hoai Linh Pham[1], Thi My Nhung Hoang[2],Thi Quy Nguyen[2], Thien Tai Luong[3], Phuong Thu Ha[1]andXuan Phuc Nguyen[1] (2010). *Biomedical and environmentalapplications of magnetic nanoparticles*; Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 1, 045013, 5pp.

[39] Dan Xu, San Hein, Leslie S. Loo, and Kean Wang (2011). *Modified Chitosan Hydrogels for the Removal of Acid Dyes at High pH: Modification and Regeneration*. Industrial & Engineering Chemistry Research 50, 6343-6346.

[40] Daniela Enescu (2008). *Use of Chitosan in Surface Modification of Textile Materials*. Roumanian Biotechnological Letters. Vol. 13, No. 6, pp. 4037-4048.

[41] Deepti Gupta, Adane Haile (2007). *Multifunctional properties of cotton fabric treated with chitosan and carboxymethyl chitosan*. Carbohydrate Polymers 69, 164–171.

[42] Designation: D 2495 - 87 (Reapproved 1993). *Standard Test Method for Moisture in Cotton by Oven-Drying* . ASTM Standard published September 1987, Vol 07.01.

[43] Diana Alonso, Miquel Gimeno, Roberto Olayo, Humberto Vazquez-Torres, Jose D. Sepulveda-Sanchez, Keiko Shirai (2009). *Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles*. Carbohydrate Polymers 77, 536-543.

[44] Djamel Tahtat, Mohamed Mahlous, Samah Benamer, Assia Nacer Khodja, Souad Larbi youcef (2012). *Effect of molecular weight on radiation chemical degradation yield of chain scission of ɣ-irradiated chitosan in solid state and in aqueous solution*. Radiation Physics and Chemistry 81, 659-665.

[45] Dr. Aslı Demir, Prof. Dr. Tülin Öktem, Prof. Dr. Necdet Seventekin (2008).*Investigation of the usage of chitosan as an antimicrobial agent in textile industry*. Tekstil ve Konfeksiyon 2, 94 - 102.

[46] E. Takacs, L. Wojnarovits, J. Borsa, Cs. Foldvary, P. Hargittai (1999). *Effect of ɣ-irradiation on cotton – cellulose.* Radiation Physics and Chemistry 55, 663-666.

[47] E.R. Trotman (1984). *Dyeing and chemical technology of textile Fibres*. Charles Griffin & Company Limited, 381-382.

[48] G.J. Tsai and W.H. Su (1999). *Antibacterial activity of shrimp chitosan against Escherichia coli;* J. Food Protect, 62(3), 239-243.

[49] Gregorio Crini, Pierre-Marie Badot (2008). *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. Prog. Polym. Sci. 33, 399-447.

[50] Hongje Kim and Jin-Seok Bae (2009). *Modification of polypropylene fibers by electron beam irradiation. I. Evaluation of dyeing properties using cationic dyes*. Fibers and Polymers, Vol 10, No.3, 320-324.

[51] http://tai-lieu/de-tai-tim-hieu-ve-chitosan- 5372.

[52] http://textileinformation.blogspot.com/2007/11/application of chitosan in textile wet.html.

[53] Hui-Chia Yang, Wen-Hong Wang, Kuo-Shien Huang, Min-Hsiung Hon (2010). *Preparation and application of nanochitosan to finishing treatment with anti-microbial and anti-shrinking properties*; Carbohydrate Polymers 79, 176–179.

[54] J. K. Hwang, H.J. Kim, S.J. Yoon, Y.R. Pyun (1998). *Bactericidal activity of chitosan on E.coli, in: Advances in chitin science*. Chen, R.H., and Chen, H.C. (Eds.) Rita Advertising Co. Ltd., Taiwan, pp. 340-344.

[55] J.Z. Knaul, M.R. Kasaai, V.T. Bui, and K.A.M. Creber (1998). *Characterization of deacetylated chitosan and chitosan molecular weight review*. Can. J. Chemistry, 76, 1699-1706.

[56] Kai Shen, Qiaoling Hu, Zhengke Wang, Jian Qu (2011). *Effect of ^{60}Co irradiation on the properties of chitosan rod.* Materials Science and Engineering C 31; 866-872.

[57] Khaled F. El-tahlawy, Magda A. El-bendary, Adel G. Elhendawy, Samuel M. Hudson (2005). *The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan*. Carbohydrate Polymers 60, 421–430.

[58] Knorr D (1983). *Dye biding properties of chitin and chitosan*. J Food Sci 1983:48;37.

[59] Kuo-Shien Huang, Wei-Jang Wu, Jeong-Bor Chen, Huey-Shan Lian (2008). *Application of low-molecular-weight chitosan in durable press finishing*. Carbohydrate Polymers 73, 254–260.

[60] L.A. Hadwiger, D.F. Kendra, B.W. Fristensky, W. Wagoner (1986). *Chitosan both activates genes in plants and inhibits RNA synthesis in fuingi, in: Chitin in nature and technology*. Muzzarelli, R. Jeuniaux, C. and Gooday, G.W. (Eds) Plenum Press, New York, pp. 209-214.

[61] Lidija Fras Zemljic, Simona Strnad, Olivera Sauperl and Karin Stana-Kleinschek (2009). *Characterization of Amino Groups for Cotton Fibers Coated With Chitosan*. Textile Research Journal Vol 79(3), 219-226.

[62] Lidija Fras-Zemljic, Vanja Kokol and Dusko Cakara (2011). *Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan-based viscose fibres enzymatically functionalized with flavonoids*. Textile Research Journal Vol 81(15), 1532-1540.

[63] Lim SH and Hudson SM (2003). *Review of chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their uses as Textile Chemicals*. J Macromol Sci Poly Rev, 43, 223-269.

[64] M. A. Moharram, N. Abdel-Hakeem, S. M. Hammad & O. M. Mahmoud (1993). *Combined effect of ɣ-irradiation and organic solvents on some structural properties of cotton fibers*. Polymer Degradation and Stability 59, 1-5.

[65] M. Gouda, S.M.A.S. Keshk (2010). *Evaluation of multifunctional properties of cotton fabric based on metal/chitosan film.* Carbohydrate Polymers 80, 504–512.

[66] M. Terbojevich and A. Cosani (1997). *Molecular weight determination of chitin and chitosan*. Chitin Handbook, R.A.A. Muzzarelli and M.G. Peter, European Chitin Society. ISBN 88-86889, 97-103.

[67] M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng (2003). *Applications for radiation processing of materials*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208, 66–73.

[68] Maher Z. Elsabee, Entsar S. Abdou, Khaled S.A. Nagy, Mohamed Eweis (2008). *Surface modification of polypropylene films by chitosan and chitosan/pectin multilayer*. Carbohydrate Polymers 71, 187–195.

[69] Majeti N.V. Ravi Kumar (2000). *A review of chitin and chitosan applications.* Reactive & Functional Polymers 46, 1–27.

[70] Marguerite Rinaudo (2006). *Chitin and chitosan: Properties and applications*. Prog. Polym. Sci. 31, 603–632.

[71] Mohamed Abd el-moneim Ramadan, Samar Samy, Marwa abdulhady and Ali Ali Hebeish (2011). *Eco-Friendly Pretreatment of Cellulosic Fabrics with Chitosan and Its Influence on Dyeing Efficiency***.** Textile Research Division, National Research centre, Dokki, Giza Egypt (1-12).

[72] Mohamed Hashem, Nabil A. Ibrahim, Wfaa A. El-Sayed, Shereef El-Husseiny, Elham El-Enany (2009). *Enhancing antimicrobial properties of dyed and finished cotton fabrics*. Carbohydrate Polymers 78, 502–510.

[73] Mohamed Hashem, Rakia Refaie, Ali Hebeish (2005). *Crosslinking of partially carboxymethylated cotton fabric via cationization*. Journal of Cleaner Production 13, 947- 954.

[74] Monica Periolatto, Franco Ferrero, Claudia Vineis (2012). *Antimicrobial chitosan finish of cotton and silk fabrics by UV-curing with 2-hydroxy-2-methylphenylpropane-1-one*. Carbohydrate Polymers 88, 201 –205.

[75] Moustafa M.G. Fouda, R. Wittke, D. Knittel, E. Schollmeyer (2009). *Use of chitosan/polyamine biopolymers based cotton as a model system to prepare antimicrobial wound dressing*. International Journal of Diabetes Mellitus 1, 61–64.

[76] Moutafa Mohamed Gaballa Fouda (2005) *Use of Natural polysacaritdes in Medical Textile Applications.* Doctor Thesis of Dem Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen

[77] N.R. Sudardshan, D.G. Hoover, D. Knorr, Food Biotechnol (1992). *Antibacterial action of chitosan*. Food Biotechnology. Volume 6, Issue 3, 257-272.

[78] Nadeem Akhtar Abbasi, Zafariqbal, Mehdi Maqbool and Ishfaq Ahmad Haiz (2009). *Postharvest quality of Mango (Mangifera indical) Fruit as affected by chitosan coating*. Pak. J. Bot., 41(1): 343-357.

[79] Nan Li, Renbi Bai, and Changkun Liu (2005). *Enhanced and Selective Adsorption of Mercury Ions on Chitosan Beads Grafted with Polyacrylamide via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization*. Langmuir 21, 11780-11787.

[80] Nemerow NL, Agardy FJ (1998). *Strategies of Industrial and Hazardous Waste Management.* NewYork: Van Nostrand Reinhold, ISBN 0-442-02445-2.

[81] Nguyen Duy Lam, Tran Minh quynh (2002). *The use of chitosan as bioadhesive and its property improvement by irradiation for water-stable shrimp feed production*. Journal of Chemistry, vol. 40, Special issue, P. 168 – 174.

[82] Norzita Yacob* Maznah Mahmud Norhashidah Talip Kamaruddin Hashim Abdul Rahim Harun Khairul Zaman Hj Dahlan (2013). *Degradation of chitosan for rice crops application*. Nuclear Science and Techniques 24, S010301.

[83] O'Donnell JH (1991). *Chemistry of radiation degradation of polymer.* Clough RL, Shalaby SW. Eds. Radiation Effects of Polymers. Washington DC, American Chemical Society, 402-413.

[84] Pham Duc Duong, Vu Thi Hong Khanh (2011). *Application of VietNamese Chitosan Product as Antibacterial agent for cotton Fabric.* Proceedings The 5th South East Asian Technical University Consortium (SEATUC) Symposium, ISSN 1882-5796, page 643-648, February 24-25, Ha noi University of Science & Technology, Ha Noi, Vietnam.

[85] R. D. Mehta, R. Combs (1997). *American Dyestuff Reporter*. 86(7), 43–44.

[86] R. Jayakumar, M. Prabaharan, S.V. Nair, H. Tamura (2010). *Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications*. Biotechnology Advances 28, 142-150.

[87] R.A.A. Muzzarelli, C. Lough, and M. Emanuelli (1978). *The molecular weight of chitosan studied by laser light-scattering*; Carbohyd. Res, 164, 433-442.

[88] R.L. Clough (2001). High-energy radiation and polymers: *A review of commercial Processes and emerging applications.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 185, 8-33.

[89] Radoslaw A. Wach, Hiroshi Mitomo, Naotsugu Nagasawa, Fumio Yoshii (2003). *Radiation crosslinking of carboxymethylcellulose of various degree of substitution at high concentration in aqueous solutions of natural pH*. Radiation Physics and Chemistry 68, 771-779.

[90] Ravi Kumar, M. N. V (2000).*A review of chitin and chitosan applications*. Reactive and Functional Polymers, 46(1): pp. 1-27.

[91] S. Wazed Ali, S. Rajendran, Mangala Joshi (2011). *Synthesis and characterization of bioactive polyester*; Carbohydrate Polymers 83, 438-446.

[92] S.M. Hudson, D.W. Jenkins (2001). *Chitin and chitosan*. Encyclopedia of polymer science and technology, 3rd Ed, Wiley Interscience.

[93] S.M. Taghizadeh, G. Davari (2006). *Preparation, characterization, and swelling behavior of N-acetylated and deacetylated chitosans*. Carbohydrate Polymers 64, 9–15.

[94] S.W. Fang, C.F. Li, D.Y.C. Shih, J. Food Protect (1994). *Antifungal activity of chitosan and its preservative effect on low-sugar candied Kumquat*. Journal of Food Protection, v. 57, n. 2, p. 136-140.

[95] Sandra Sampaio, Paola Taddei, Patrizia Monti, Johanna Buchert, Giuliano Freddi (2005). *Enzymatic grafting of chitosan onto Bombyx mori silk fibroin: kinetic and IR vibrational studies*. Journal of Biotechnology 116, 21-33.

[96] Sang Hoon Lim (2002). *Synthesis of A fiber-reactive Chitosan Dericative and Its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and a Dyeing-imprvoing Agent*. Doctor of Philosophy in Fiber and Polymer Science of North Carolina State University.

[97] Sang-Hoon Lim and Samuel M. Hudson (2004). *Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group*. Carbohydrate Research 339, 313–319.

[98] Shobhan Sabnis, Lawrence H. Block (1997). *Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan.* Polymer Bulletin 39, 67-71.

[99] Simona Strnad, Olivera Sauper, Anita Jazbec and Karin Stana-Kleinschek (2008). *Influence of Chemical Modification on Sorption and Mechanical Properties of Cotton Fibers Treated with Chitosan*; Textile Research Journal Vol 78(5), 390-397.

[100] Stevens WF (2001). *Production of chitin and chitosan: refinement and sustainability of chemical and biological processing*. In: Chitin and Chitosan in Life Science. Proceedings of the 8th International Conference on Chitin and Chitosan and 4th Asian Pacific Chitin and Chitosan Symposium, Yamaguchi, Japan 2001, 293-300, ISBN 42-906464-13-0.

[101] Tanveer Ahmad Khan, Kok Khiang Peh, Hung Seng Chung (2002). *Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods***.** J Pharm Pharmaceut Sci 5(3), 205-212.

[102] Tran Minh Quynh, Nguyen Duy Lam, Fumio Yoshii (2012). *Antibacterial activity of radiation degraded carboxymethyl chitosan.* Nuclear Science & Technology No 2 (2012), pp. 36-42.

[103] Tülin Öktem (2003). *Surface treatment of cotton fabrics with chitosan*. COLORATION TECHNOLOGY**,** Volume 119, Issue 4, July 2003, Pages: 241–246

[104] Warayuth Sajomsang (2010). *Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: A review*. Carbohydrate Polymers 80, 631–647.

[105] Won Ho Park, Lim Jeong, Dong II Yoo, Sam Hudson (2004). *Effect of chitosan on morphology and conformation of electrospun silk fibroin nanofibers*. Polymer 45, 7151-7157.

[106] Won-Seok Choi, Kil-Jin Ahn, Dong-Wook Lee, Myung-Woo Byun, Hyun-Jin Park (2002). *Preparation of chitosan oligomers by irradiation*. Polymer Degradation and Stability 78, 533–538.

[107] X.D. Liu, N. Nishi, S. Tokura, N. Sakairi (2001). *Chitosan coated cotton fiber: preparation and physical properties*. Carbohydrate Polymers 44, 233 - 238.

[108] X.F. Liu, Y.L. Guan, D.Z. Yang, Z.Li, K.D. Yao, J. Appl. Polym. Sci (2001). *Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. Journal of Applied Polymer Science*. Volume 79, Issue 7, pages 1324–1335, 1324-1335.

[109] Xianqiong Chen, Yuyang Liu, Haifeng Shi, Xiaowen Wang, Kaihong Qi, Xiang Zhou and John H Xin (2010). *Carboxymethyl Chitosan coating to block photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles*. Textile Research Journal Vol 80(20), 2214-2222.

[110] Xiaoli Cheng, Kaikai Ma, Rong Li, Xuehong Ren, T.S. Huang (2014*). Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics.* Original Research Article. Applied Surface Science, Volume 309, 1 August 2014, Pages 138-143.

[111] Xiaorong Fua, Yun Shena, Xue Jianga, Dan Huanga, Yiqi Yan (2011). *Chitosan derivatives with dual-antibacterial functional groups for antimicrobial finishing of cotton fabrics*. Carbohydrate Polymers 85, 221–227.

[112] Y. H. Lu, H. Lin, Y. Y. Chen, C. Wang, and Y. R. Hua (2007). *Structure and Performance of Bombyx mori Silk Modified with Nano-Ti02 and Chitosan*. Fibers and Polymers, vol.8, No.1, 1-6.

[113] Y.Shin, D.I. Yoo, J. Jang (2001). *Molecular Weight Effect on Antimicrobial Activity of Chitosan Treated Cotton Fabrics*. Journal of Applied Polymer Science Vol 80, 2495-2501.

[114] Yong – sik Chung, Kwang – Keun lee, and Jin - Wookin(1998). *Durable Press and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics with a Citric Acid and Chitosan Treatment*. Textile Research Journal 68 (10), 772-775.

[115] Young Ho Kim, Hyung-Min Choi, and Jung Hee Yoon (1998). *Synthesis of a Quaternary Ammonium Derivative of Chitosan and Its Application to a Cotton Antimicrobial Finish*. Textile Research Journal Vol 81(6), 428-434.

[116] Yu Dan, He Jin Xin, Ma Yuehin and Wang we (2011). *Mechanisms and kinetics of chelating reaction between Chitosan and Pd (II) in chemical plating pretreatment*. Textile Research Journal Vol 81(1), 51-57.

[117] Yu-Bey Wu, Shu-Huei Yu, Fwu-Long Mi, Chung-Wei Wu, Shin-Shing Shyu, Chih-Kang Peng, An-Chong Chao (2004). *Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitosan/cellulose blends*. Carbohydrate Polymers 57, 435-440.

[118] Yunhui Xu, Chen Qiu, Xiaoli Zhang, Weiwei Zhang (2014). *Crosslinking chitosan into H3PO4/HNO3–NANO2 oxidized cellulose fabrics as antibacterial-finished material.* Original Research Article. Carbohydrate Polymers, Volume 112, 4 November 2014, Pages 186-194.

[119] Zhang Wanxi, Sun Jiazhen and Qian Baogong (1985). *Structure effects on the sol fraction-Dose relationship in radiation crosslinking of polymers*. Polymer communications, 19-25.

[120] Zitao zhang, Liang Chen, Jinmin Ji, Yanliu huang, and Donghui Chen (2003). *Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan*. Textile Research Journal Vol 73(12), 1103-1106.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

[1] Luu Thi Tho, Vu Thi Hong Khanh, Nguyen Van Thong (2013). *Effect of molecular weight of chitosan on antibacterial activity of cotton fabrics treated by chitosan.* Journal of Science & Technology technical universities, No.93-2013, page 27 – 33.

[2] Lưu Thị Tho, Nguyễn Văn Thông, Trần Minh Quỳnh, Vũ Thị Hồng Khanh (2013). *Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của xử lý chiếu xạ tia gamma tới khối lượng phân tử của chitosan*. Tạp chí Hóa học, tháng 8 năm 2013, T.51(4), trang 424-429. ISSN 0866 - 7144.

[3] Luu Thi Tho[1, a], Vu Thi Hong Khanh[2, b], Nguyen Van Thong[3, c] (2014). *Effect of molecular weight of chitosan on the antibacterial durability of cotton fabrics after treatment by chitosan.* The 15th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, ISEPD 2014. January 12-15, 2014, Ha noi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam, ISBN 978-89-5708-236-2, part B, page 23 - 28.

[4] Lưu Thị Tho, Nguyễn Văn Thông, Vũ Thị Hồng Khanh, Trần Minh Quỳnh (2014). *Tách các phân đoạn chitosan chiếu xạ bằng màng siêu lọc và khả năng ứng dụng chúng tronng hoàn tất vải bông*. Tạp chí Hóa học, tháng 06 năm 2014, T.52(3), trang 282-287.

[5] Vu Thi Hong Khanh[1], Luu Thi Tho[2], Nguyen Van Thong[3] (2014). *Effect of cross-Linker on the antibacterial durability of cotton fabrics after treatment by chitosan*. ISBN 978-1-84626-P-CFT-8. Proceedings of The 89th Textile Institute World Conference Wuhan, P. R. China, November 2-6, 2014, pp.488-492.