



Original Article

Enhancing the Antimicrobial and Anti-biofouling Properties of Polyamide Composite Membrane Grafted with Polyhexamethylene Guanidine (PHMG)

Nguyen Son Duong, Duong Xuan Quan, Gundsambuu Narantsatsralt,
Vu Van Nhan, Nguyen Pham Ham, Ngo Hong Anh Thu*

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 07 May 2023

Revised 29 May 2023; Accepted 09 June 2023

Abstract: In this work, a thin-film composite polyamide membrane with antimicrobial polyhexamethylene guanidine (PHMG) was fabricated by the combination of photo-induced and chemical grafting to enhance the antifouling and anti-biofouling properties of the membrane. The surface properties of the membrane were evaluated using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images, attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), water contact angle (WCA) values, and antimicrobial activity of the membrane. The membrane separation performance was evaluated by the flux and the ability to retain Ca^{2+} ions in water. The antifouling and anti-biofouling properties were evaluated by the maintained flux ratios after 9 hour-filtration of humic acid and bovine serum albumin (BSA) solutions. The results showed that the grafted membrane's surface became tighter (the retention increased from 97.3% to 98.6%), and no bacteria were observed on the surface of the grafted membrane. Meanwhile, the anti-fouling and anti-biofouling properties were also improved compared to the original membrane.

Keywords: thin-film composite polyamide membrane, PHMG, UV-induced graft polymerization, antifouling, anti-biofouling.

* Corresponding author.

E-mail address: anhthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5562>

Nâng cao khả năng kháng khuẩn và kháng tắc sinh học của màng composite polyamide trùng hợp ghép Polyhexamethylene guanidine (PHMG)

Nguyễn Sơn Dương, Dương Xuân Quân, Gundsambuu Narantsatsralt,
Vũ Văn Nhân, Nguyễn Phạm Hàm, Ngô Hồng Ánh Thu*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 07 tháng 5 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 29 tháng 5 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 09 tháng 6 năm 2023

Tóm tắt: Màng thương mại composite polyamide lớp mỏng được biến tính bề mặt với polyhexamethylene guanidine (PHMG) kháng khuẩn bằng kỹ thuật trùng hợp ghép quang hóa nhằm tăng cường tính năng tách lọc và khả năng kháng tắc, kháng tắc sinh học cho màng. Tính chất bề mặt màng được đánh giá qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng (ATR-FTIR), giá trị góc thấm ướt bề mặt (WCA) và khả năng kháng khuẩn của màng. Tính năng tách lọc của màng được đánh giá qua thông lượng lọc qua màng và khả năng lưu giữ ion Ca^{2+} trong nước. Khả năng kháng tắc và kháng tắc sinh học được đánh giá qua độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian của màng khi lọc tách dung dịch acid humic và dung dịch albumin huyết thanh bò (BSA) sau 9 giờ. Kết quả thực nghiệm cho thấy ở điều kiện khảo sát thích hợp, màng sau biến tính đã trở nên chặt sít hơn (độ lưu giữ tăng từ 97,3% lên 98,6%), đồng thời không có vi khuẩn xuất hiện trên bề mặt màng. Trong khi đó, khả năng kháng tắc và kháng tắc sinh học của màng biến tính đã được nâng cao hơn so với màng nền.

Từ khóa: Màng thương mại composite polyamide lớp mỏng, PHMG, trùng hợp ghép quang hóa, kháng tắc, kháng tắc sinh học.

1. Mở đầu

Polyhexamethylene guanidine (PHMG) là một dẫn xuất guanidine có tính năng kháng khuẩn tốt, được sử dụng làm chất khử trùng, diệt khuẩn, thường ở dạng muối polyhexamethylene guanidine phosphate hoặc polyhexamethylene guanidine hydrochloride [1]. Khả năng kháng khuẩn tốt của PHMG có thể làm tăng cường tính năng kháng tắc cho màng, đặc biệt là khả năng kháng tắc sinh học khi màng được lọc tách trong môi trường chứa vi sinh vật [2]. Tính kháng khuẩn của PHMG được cho là do tương tác giữa lớp lipid kép của màng tế bào vi khuẩn và các

nhóm guanidine, làm cho lớp lipid kép mất tính linh động hoặc bị hòa tan, ức chế sự phát triển của tế bào vi khuẩn [3, 4]. Năm 2013, Juha Nikkola và cộng sự [5] đã tiến hành biến tính bề mặt màng polyamide bằng polyme cation polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG), kết quả cho thấy tất cả các màng biến tính đều có bề mặt trơn nhẵn hơn, và tính kháng khuẩn cao hơn so với màng đối chứng. Do khả năng hòa tan trong nước cao, hiệu quả diệt khuẩn tuyệt vời, độc tính thấp, không mùi, không ăn mòn, PHMG đã và đang được quan tâm nghiên cứu trong các ứng dụng xử lý nước, hay chế tạo vải kháng khuẩn [6].

Đã có một vài công trình nghiên cứu cố định polyguanidine lên một số vật liệu màng lọc nhằm nâng cao tính kháng khuẩn và đặc tính tách lọc cho màng. Xia Li và cộng sự [7]

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: anhthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5562>

đã tiến hành nghiên cứu chế tạo màng lọc nanocomposite từ trimesoyl chloride (TMC) và polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) bằng phương pháp trùng hợp bề mặt trên nền màng xốp polysulfone (PSf). Kết quả nghiên cứu cho thấy, màng hình thành có độ giảm thông lượng lọc theo thời gian thấp hơn và mức độ phục hồi thông lượng lọc của màng này cũng cao hơn so với màng nền. Mei và cộng sự [8] đã tiến hành ghép PHMG lên bề mặt màng sợi nano polyacrylonitrile (PAN), thu được màng có khả năng kháng khuẩn tốt. Theo kết quả nghiên cứu của Nikkola và cộng sự [5] khi tiến hành tạo lớp phủ trên bề mặt màng polyamide composite lớp mỏng (TFC/PA) sử dụng poly (vinyl alcohol) (PVA) có thêm thành phần PHMG (với các tỷ lệ 1, 5 và 100%), bề mặt màng đã trở nên trơn nhẵn hơn, màng có tính năng kháng khuẩn tốt; tuy nhiên, kết quả đánh giá tính năng tách lọc của màng với dung dịch NaCl (10 mM) cho thấy, độ lưu giữ NaCl giảm nhẹ (khoảng 5%), trong khi lưu lượng nước thấm qua màng giảm mạnh, đặc biệt, nếu chỉ dùng PHMG để tạo lớp phủ thì lưu lượng nước thấm qua màng giảm đến 80%. Ở trong nước, Trần Hiếu Nghĩa và các cộng sự [9] đã tiến hành trùng hợp ghép quang hóa PHMG ở bước sóng 365 nm lên bề mặt màng TFC/PA, kết quả thu được sau 90 phút lọc, thông lượng lọc trung bình của màng nền được duy trì ở mức 81,6%, trong khi với các màng trùng hợp ghép thì giá trị này nằm trong khoảng 88,6 đến 91,5%, độ lưu giữ của màng biến tính (97,3%) tương đương màng đối chứng (96,7%). Mặt khác, màng trùng hợp ghép bề mặt trong thời gian 30 phút có giá trị $DF = 0$, cho thấy khả năng kháng tắc vượt trội hơn và mức độ tắc màng thấp hơn rõ rệt của PHMG. Như vậy, có thể thấy, việc sử dụng PHMG có khả năng làm tăng cường khả năng kháng khuẩn và tính năng lọc tách cho màng lọc polyme.

Trong lĩnh vực xử lý nước, các loại màng lọc polyme được sử dụng phổ biến hiện nay chủ yếu là cellulose acetate (CA), polyethersulfone (PES) và polyamide (PA). Tuy nhiên, đặc điểm chung của các loại màng này là đều dễ bị tắc trong quá trình lọc tách, đặc biệt là tắc màng sinh học khi nguồn nước bị ô nhiễm bởi các

thành phần hữu cơ và vi sinh vật. Để tăng cường khả năng kháng tắc/kháng tắc sinh học cho màng lọc, bề mặt màng cần phải có tính năng kháng khuẩn tốt, điều này có thể thực hiện được bằng cách đưa thêm các thành phần kháng khuẩn như PHMG vào vật liệu màng. Một số phương pháp có thể sử dụng bao gồm: i) Phủ; ii) Trộn đảo pha; và iii) Trùng hợp ghép. Theo phương pháp (i), tác nhân kháng khuẩn tồn tại trên bề mặt màng bởi các liên kết vật lý nên thường không tạo được bề mặt ổn định, do lớp vật liệu phủ có thể bị rửa trôi trong quá trình lọc tách. Theo phương pháp (ii), tác nhân kháng khuẩn được phối trộn vào dung dịch tạo màng nên thường khó kiểm soát cấu trúc bên trong của vật liệu màng lọc. Theo phương pháp (iii), tác nhân kháng khuẩn có mặt trong thành phần dung dịch dùng làm tác nhân trùng hợp ghép. Như vậy, trong phương pháp (iii), lớp polyme ghép có thể được hình thành ngay và bền vững trên bề mặt màng nền.

Trong nghiên cứu này, màng TFC/PA được biến tính bằng phương pháp trùng hợp ghép, sử dụng bức xạ tử ngoại ở bước sóng 254 nm và tác nhân kháng khuẩn PHMG nhằm nâng cao khả năng tách lọc và giảm thiểu hiện tượng tắc màng sinh học. Đặc tính bề mặt màng được đánh giá bằng ảnh FE-SEM, phổ hồng ngoại ATR-FTIR, giá trị góc thấm ướt bề mặt và khả năng kháng khuẩn. Tính năng lọc tách được đánh giá qua thông lượng lọc chuẩn hóa và độ lưu giữ muối $CaCl_2$ với nồng độ Ca^{2+} 500 ppm trong nước. Khả năng kháng tắc và kháng tắc sinh học được đánh giá qua thông lượng lọc chuẩn hóa và độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian khi lọc tách dung dịch albumin huyết thanh bò (BSA) và dung dịch acid humic 500 ppm sau 9 giờ.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, vật liệu

Cuộn module màng lọc composite polyamide lớp mỏng TFC/PA (Vontron ULP21-4040) được sản xuất ở Trung Quốc; calcium chloride (độ tinh khiết 98,5%, Xilong,

Trung Quốc); isopropanol (độ tinh khiết 99,9%, Xilong, Trung Quốc); protein huyết thanh bò BSA (độ tinh khiết 99,5%, Sigma-Aldrich, Mỹ); acid humic (Wako, Nhật Bản); polyhexamethylene guanidine (độ tinh khiết 99,5%, Xilong, Trung Quốc).

2.2. Trùng hợp ghép polyguanidine

Màng nền TFC/PA được cắt thành các tấm tròn đường kính 47 mm, rửa sạch bằng dung dịch isopropanol 25% để loại bỏ các chất bảo quản, cuối cùng, rửa lại cẩn thận bằng nước deion trước khi sử dụng.

Quá trình trùng hợp ghép PHMG lên bề mặt màng TFC/PA được thực hiện bằng cách: lắp màng vào cell teflon, đưa vào buồng chiếu tia UV (bước sóng 254 nm, 32 W) trong thời gian xác định, sau đó, thực hiện quá trình trùng hợp ghép với dung dịch PHMG ở các nồng độ khác nhau trong các khoảng thời gian xác định. Các yếu tố khảo sát gồm: thời gian trùng hợp ghép, nồng độ tác nhân ghép PHMG và thời gian khơi mào bề mặt màng. Màng sau khi trùng hợp ghép được đem ngâm rửa trong nước deion cẩn thận trước khi đem đánh giá đặc trưng cấu trúc và tính năng tách lọc của màng.

2.3. Đánh giá đặc trưng cấu trúc màng

Cấu trúc hình thái bề mặt màng được quan sát qua ảnh chụp hiển vi điện tử quét (FE-SEM - Hitachi S-4800). Đặc trưng hóa học bề mặt màng được đánh giá qua phổ hồng ngoại phản xạ (ATR-FTIR - Shimadzu Affinity-1S). Phép đo góc thấm ướt bề mặt màng được thực hiện trên thiết bị DMS012.

2.4. Đánh giá khả năng kháng khuẩn

Màng TFC/PA biến tính và màng nền được đặt tiếp xúc với môi trường vi khuẩn *E.coli*. Sau 6 giờ tiếp xúc, màng được rung lắc trong dung dịch nước muối sinh lý, pha loãng dung dịch này đến 100 lần. Lấy 100 μL các dung dịch này cấy vào đĩa thạch và đặt vào tủ ấm ở nhiệt độ 37 $^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ. Số khuẩn lạc xuất hiện trên đĩa thạch cấy dịch ngâm màng nền và màng biến tính được so sánh, màng có khả năng kháng khuẩn càng tốt thì số lượng khuẩn lạc xuất hiện sẽ càng ít và ngược lại.

2.5. Đánh giá tính năng lọc tách của màng

Tính năng lọc tách của màng được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonics, Mỹ) theo phương thức lọc gián đoạn (áp suất 15 bar, thời gian lọc 60 phút, nhiệt độ phòng $\sim 25^{\circ}\text{C}$, sử dụng tác nhân lọc là dung dịch CaCl_2 với nồng độ Ca^{2+} 500 ppm). Để tránh sự phân cực nồng độ, dung dịch được khuấy liên tục trong quá trình lọc tách với hệ khuấy từ sử dụng con từ treo lơ lửng sắt trên bề mặt màng.

Khả năng lưu giữ muối Ca^{2+} được xác định thông qua độ lưu giữ (R, %) của màng với C_o và C lần lượt là nồng độ muối Ca^{2+} trong dung dịch ban đầu và trong dịch lọc. Trong nghiên cứu này, nồng độ ion Ca^{2+} được xác định bằng phương pháp đo độ dẫn điện.

$$R = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

Thông lượng lọc chuẩn hoá (J/J_o) của dịch lọc qua màng được xác định thông qua tỉ lệ thông lượng lọc giữa các màng trùng hợp ghép và màng nền. Trong đó, thông lượng lọc được xác định bằng cách đo thể tích dịch lọc vận chuyển qua một đơn vị diện tích màng trong một khoảng thời gian tại áp suất xác định:

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (\text{L/m}^2\text{h}) \quad (2)$$

Với V là thể tích dịch lọc (L), S là diện tích màng lọc (m^2) và t là thời gian lọc (giờ).

2.6. Đánh giá khả năng kháng tắc và kháng tắc sinh học

Ở thí nghiệm này, màng nền và màng biến tính ở điều kiện khảo sát được đem lọc trong 9 giờ, tác nhân tách là dung dịch BSA và dung dịch acid humic nồng độ 500 ppm. Khả năng kháng tắc của màng được đánh giá qua thông số độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian và thông qua việc so sánh thông lượng lọc chuẩn hóa của màng nền với màng biến tính.

Độ duy trì thông lượng lọc của màng theo thời gian (J_m) được xác định bằng cách đo thông lượng lọc của màng sau mỗi giờ lọc và đo liên tục trong 9 giờ, J_m được tính bằng công thức:

$$J_m = \frac{J_t}{J_o} \times 100\% \quad (3)$$

Với J_t và J_{t0} lần lượt là thông lượng lọc của màng tại thời điểm bắt đầu và tại thời điểm t trong quá trình lọc.

Để đánh giá khả năng kháng tắc sinh học, màng nền và màng biến tính được ngâm trong môi trường vi khuẩn *E.coli* trong 4 ngày. Sau đó, đem ngâm rửa màng trong nước deion trước khi đem đánh giá khả năng kháng tắc sinh học. Thông số đánh giá khả năng kháng tắc sinh học của màng vẫn là độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian và so sánh thông lượng lọc chuẩn hóa của màng nền với màng biến tính.

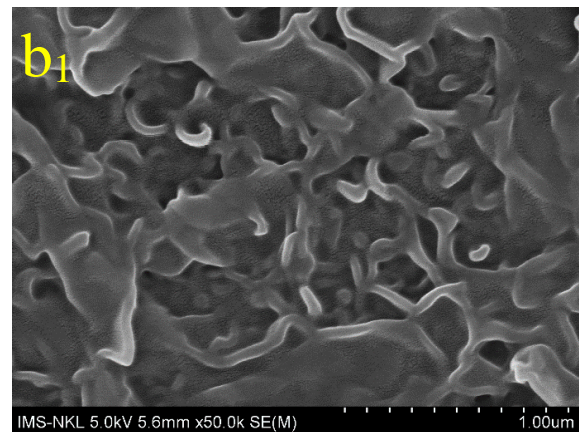
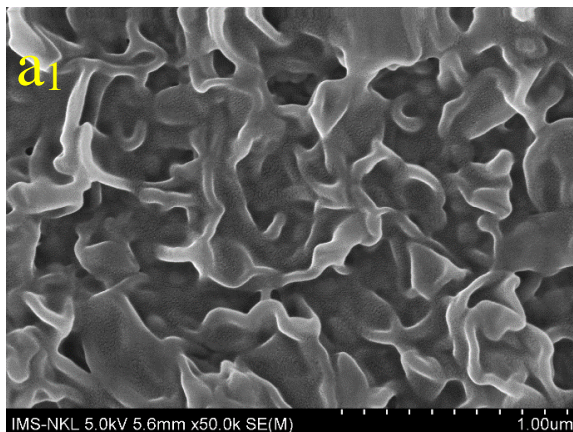
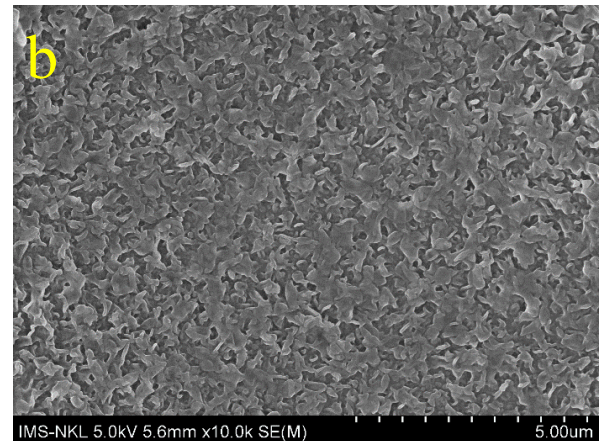
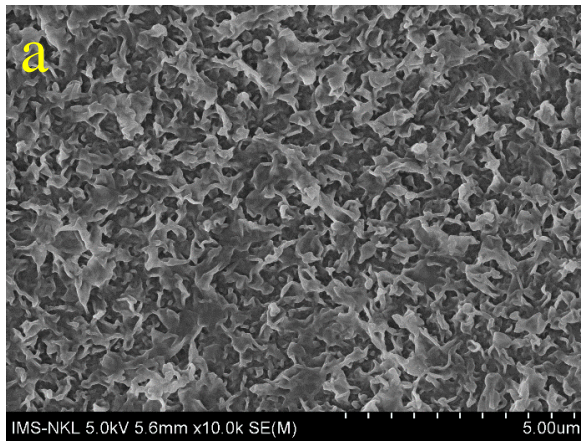
Màng có độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian càng lớn thì khả năng kháng tắc/kháng tắc sinh học càng cao.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc bề mặt màng

3.1.1. Ảnh FE-SEM bề mặt màng nền và màng biến tính

Hình 1 cho thấy ảnh FE-SEM của bề mặt màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép polyhexamethylene guanidine TFC/PA-g-PHMG. Kết quả cho thấy, sau khi ghép PHMG, bề mặt màng đã trở nên chặt sít hơn, có thể là do sự hình thành lớp ghép trên bề mặt màng. Tuy nhiên, lớp ghép hình thành này có thể làm tăng trở lực chuyên khối qua màng, dẫn đến giảm thông lượng lọc qua màng.



TFC/PA

TFC/PA-g-PHMG

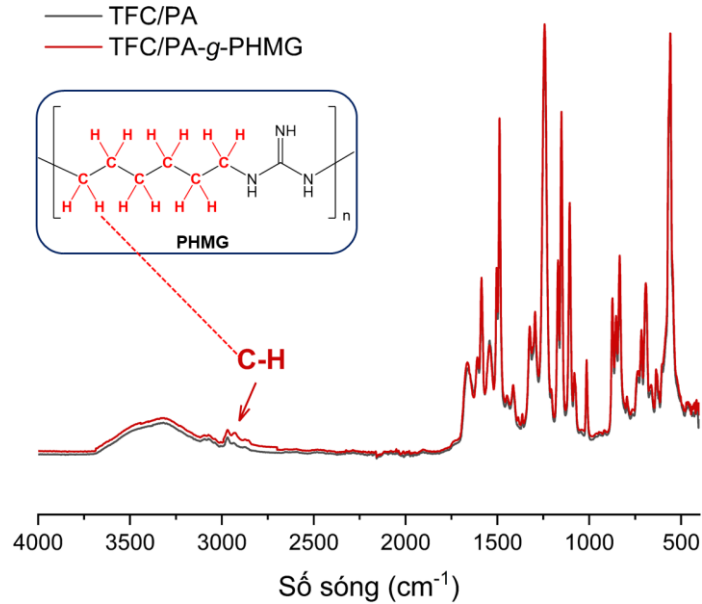
Hình 1. Ảnh SEM bề mặt màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG (a), (b) phóng đại 10,000; (a₁), (b₁) phóng đại 50,000.

3.1.2. Phổ hồng ngoại phản xạ

Sự so sánh giữa phổ hồng ngoại phản xạ của màng nền và màng trùng hợp ghép PHMG được thể hiện ở Hình 2.

Xét bề mặt màng nền TFC/PA, lớp polyamide được đặc trưng bởi các liên kết N-H ($1550 - 1640 \text{ cm}^{-1}$), C=O ($1640 - 1690 \text{ cm}^{-1}$),

C=C ($1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) và C-N ($1080 - 1360 \text{ cm}^{-1}$) [10]. Trong khi đó, đối với màng trùng hợp ghép PHMG, nhận thấy có nâng cao cường độ peak ở số sóng $2860-2922 \text{ cm}^{-1}$ [2] đặc trưng cho liên kết C-H của PHMG. Kết quả này có thể khẳng định PHMG đã được ghép thành công lên bề mặt màng.

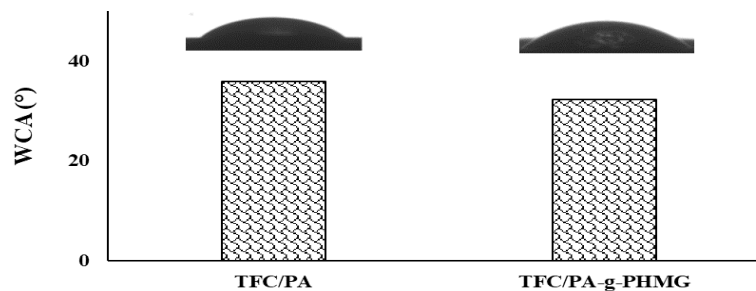


Hình 2. Phổ hồng ngoại phản xạ của bề mặt màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG.

3.1.3. Ảnh góc thấm ướt bề mặt màng

Kết quả đo góc thấm ướt (Hình 3) cho thấy lớp ghép PHMG không làm ảnh hưởng quá

nhiều đến tính ưa nước của màng polyamide (góc thấm ướt của cả màng nền và màng biến tính đều $\sim 35^\circ$).



Hình 3. Góc thấm ướt của bề mặt màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG.

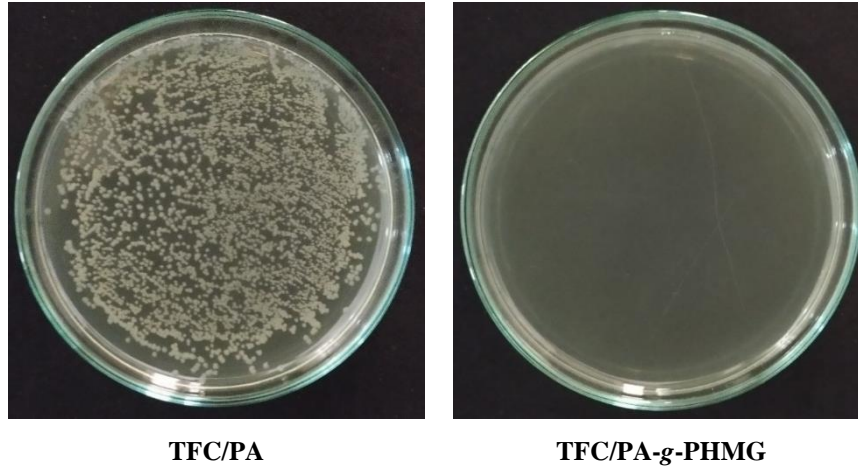
3.1.4. Khả năng kháng khuẩn bề mặt màng

Kết quả đánh giá khả năng kháng khuẩn của màng nền và màng TFC/PA-g-PHMG khi tiếp

xúc với môi trường vi khuẩn *E. coli* được thể hiện trên Hình 4. Kết quả cho thấy đĩa thạch cấy dịch ngâm màng nền xuất hiện rất nhiều

khuẩn lạc, trong khi đĩa thạch cấy dịch ngâm màng biến tính không hề xuất hiện khuẩn lạc nào. Điều này có thể lí giải là do lớp ghép

PHMG trên bề mặt màng biến tính có khả năng ngăn cản sự hình thành và phát triển của vi khuẩn trên bề mặt màng.



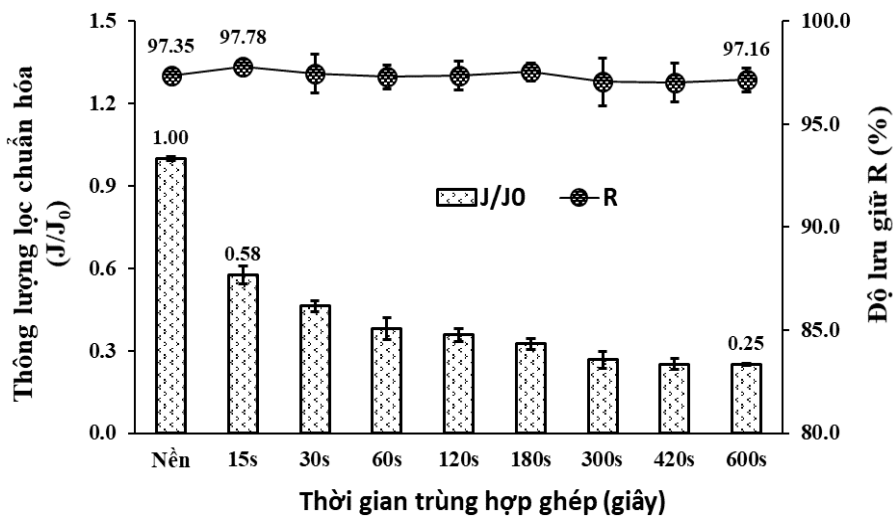
Hình 4. So sánh khả năng kháng khuẩn E. coli của màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG.

3.2. Tính năng tách lọc của màng

Tính năng lọc tách của màng được đánh giá thông qua thông lượng lọc và khả năng lưu giữ muối Ca^{2+} 500 ppm trong nước. Các điều kiện khảo sát hiệu quả quá trình biến tính bao gồm: thời gian thực hiện quá trình trùng hợp ghép PHMG, nồng độ PHMG và thời gian khơi mào bề mặt màng.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian trùng hợp ghép PHMG

Ở thí nghiệm này, màng được khơi mào bằng tia UV (254 nm, 32 W) trong 45 giây. Sau đó, PHMG 1% được đưa lên bề mặt màng và quá trình trùng hợp ghép quang hoá (UV 254 nm) được tiến hành. Thời gian trùng hợp ghép được khảo sát từ 15 đến 600 giây.



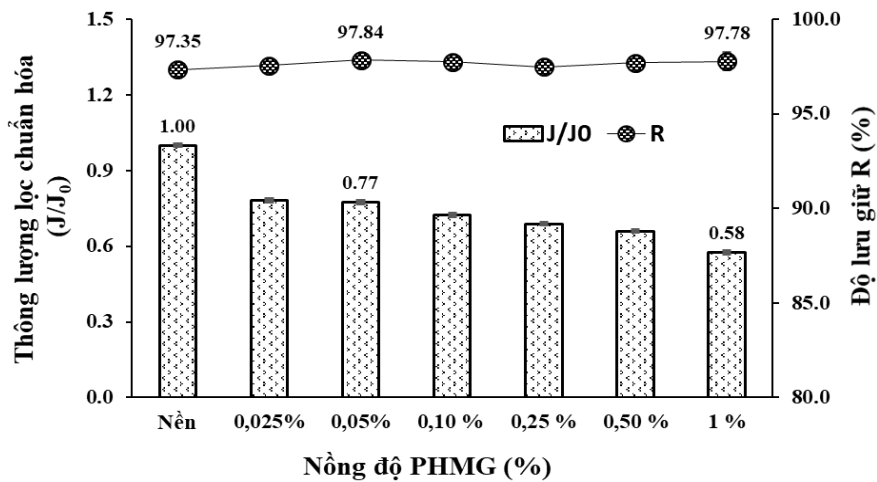
Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp ghép quang hoá PHMG đến tính năng tách lọc của màng.

Kết quả khảo sát (Hình 5) cho thấy, trong khi độ lưu giữ của các màng biến tính vẫn tương đương màng nền (~97,3%) thì thông lượng lọc của các màng biến tính giảm đáng kể so với màng nền. Kể cả khi thời gian trùng hợp ghép là rất thấp (15 giây), thông lượng lọc chuẩn hoá của màng biến tính cũng chỉ là 0,58. Nếu tiếp tục tăng thời gian trùng hợp ghép thì độ lưu giữ không tăng nhưng thông lượng lọc vẫn tiếp tục giảm. Điều này có thể là do khi thời gian trùng hợp ghép tăng, mật độ lớp ghép PHMG càng cao, làm tăng trở lực chuyển khối

qua màng (khiến thông lượng lọc của màng giảm). Chính vì vậy, điều kiện trùng hợp ghép 15 giây được lựa chọn để thực hiện các khảo sát tiếp theo.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PHMG ghép lên màng

Ở thí nghiệm này, màng được khơi mào bằng tia UV (254 nm, 32 W) trong 45 giây. Sau đó, PHMG (với các nồng độ khác nhau từ 0,025% đến 1,000%) được đưa lên bề mặt màng và quá trình trùng hợp ghép quang hoá (UV 254 nm) được thực hiện trong 15 giây.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ PHMG đến tính năng tách lọc của màng.

Kết quả khảo sát (Hình 6) cho thấy độ lưu giữ của các màng trùng hợp ghép PHMG đều tương đương so với màng nền. Khi đánh giá thông lượng lọc chuẩn hóa của các màng, nhận thấy khi nồng độ của PHMG từ 0,025 - 0,050% thì thông lượng lọc chuẩn hóa của màng đạt 0,77 - 0,78 (tuy vẫn thấp hơn so với giá trị 0,58 của màng ghép với PHMG 1,000%). Nếu tiếp tục tăng nồng độ PHMG, thông lượng lọc của màng có xu hướng giảm rõ rệt. Chính vì vậy, nồng độ PHMG 0,050% được lựa chọn để thực hiện các khảo sát tiếp theo.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khơi mào

Ở thí nghiệm này, thời gian khơi mào được khảo sát từ 0 giây (không khơi mào) đến 60 giây. Sau đó, PHMG 0,050% được đưa lên bề

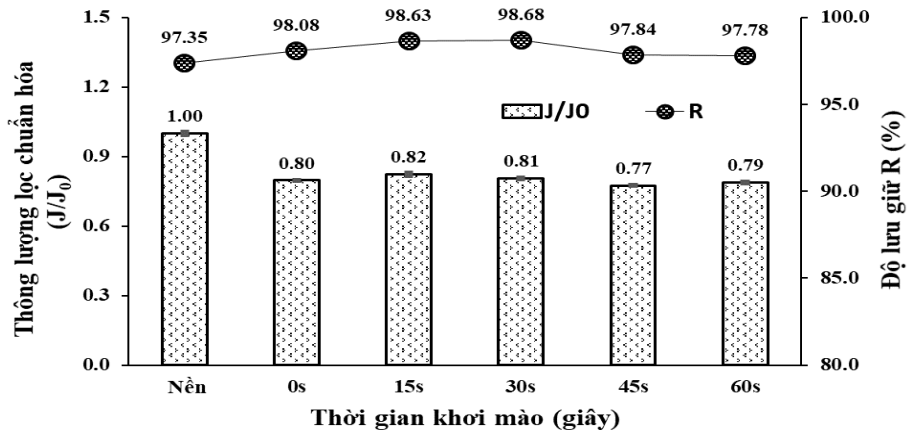
mặt màng và quá trình trùng hợp ghép quang hoá (UV 254 nm) được tiến hành trong 15 giây.

Kết quả khảo sát (Hình 7) cho thấy thời gian khơi mào không ảnh hưởng nhiều đến thông lượng lọc của các màng biến tính. Tuy nhiên, việc thay đổi thời gian khơi mào lại ảnh hưởng đến độ lưu giữ của màng. Khi thời gian khơi mào từ 15 đến 30 giây, độ lưu giữ có xu hướng tăng đến ~98,6%; tuy nhiên, khi thời gian khơi mào tiếp tục tăng thì độ lưu giữ có xu hướng giảm. Điều này có thể là do việc tiếp xúc trực tiếp với tia UV làm ảnh hưởng đến cấu trúc màng. Với thời gian tiếp xúc trực tiếp nhỏ hơn 30 giây, các gốc tự do trên bề mặt màng (là các tác nhân phản ứng) được hình thành vừa đủ, sẽ giúp cho quá trình trùng hợp ghép PHMG lên bề mặt màng dễ dàng hơn. Tuy nhiên, khi thời gian khơi mào lớn hơn 30 giây, số lượng gốc tự

do sinh ra nhiều hơn có thể khiến màng bị ảnh hưởng tới cấu trúc bề mặt, dẫn đến sự suy giảm hiệu quả tách lọc qua màng.

Như vậy, trong phạm vi các khảo sát đã được thực hiện, điều kiện chế tạo màng

TFC/PA-g-PHMG tối ưu là khơi mào màng nền trong 15 giây; đưa dung dịch PHMG 0,05% lên bề mặt màng và tiến hành trùng hợp ghép quang hoá dưới tác dụng của tia UV (254 nm, 32 W) trong 15 giây.

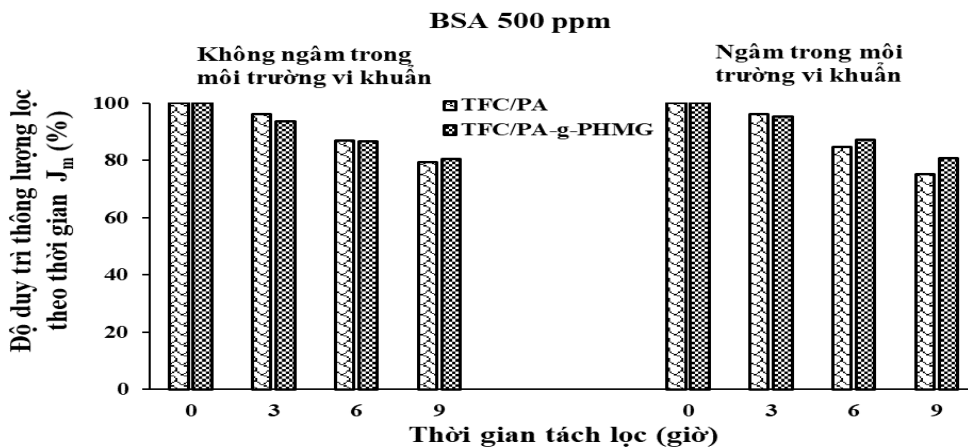


Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian khơi mào đến tính năng lọc tách của màng.

3.3. Khả năng kháng tắc và kháng tắc sinh học của màng

Để so sánh khả năng kháng tắc của màng, màng nền và màng biến tính trong điều kiện tối ưu được đem lọc tách với dung dịch BSA và dung dịch acid humic 500 ppm trong 9 giờ. Dung dịch BSA và acid humic là hai tác nhân ô nhiễm hữu cơ phổ biến trong thực tế, thường được sử dụng là tác nhân tách lọc để đánh giá khả năng kháng tắc sinh học cho màng. Với

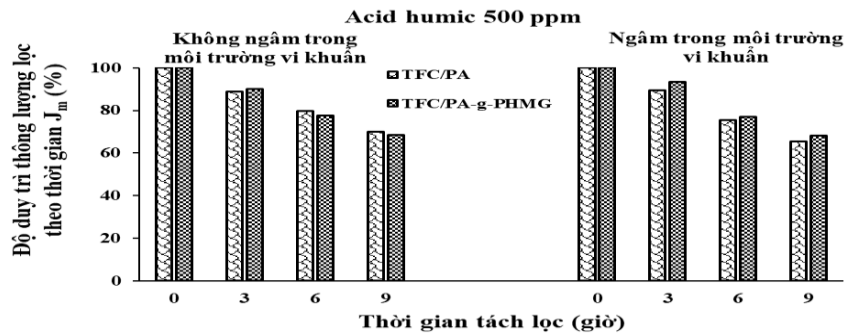
đánh giá khả năng kháng tắc sinh học, màng nền và màng biến tính cần được ngâm trong môi trường vi khuẩn *E. coli* trong 4 ngày để hình thành/ không hình thành lớp màng sinh học trên bề mặt. Từ đó, đem lọc tách với dung dịch BSA và dung dịch acid humic 500 ppm cũng trong 9 giờ. Các kết quả đánh giá khả năng kháng tắc và kháng tắc sinh học của màng được thể hiện trên Hình 8 (đối tượng tách lọc là BSA) và Hình 9 (đối tượng tách lọc là acid humic).



Hình 8. Khả năng kháng tắc/ kháng tắc sinh học của màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG với tác nhân tách lọc là BSA.

Kết quả thực nghiệm chỉ ra trên Hình 8 và Hình 9 cho thấy khả năng kháng tắc của màng nền và màng biến tính sau 9 giờ lọc tách là tương tự nhau, thể hiện ở thông số độ duy trì thông lượng lọc sau 9 giờ của màng nền và màng biến tính đều ~80% với BSA và ~70% với acid humic. Tuy nhiên, sau khi ngâm trong môi trường vi khuẩn 4 ngày, khả năng kháng tắc sinh học của màng trùng hợp ghép đã được tăng cường. Kết quả thực nghiệm cho thấy độ duy trì thông lượng lọc của màng trùng hợp ghép sau khi ngâm trong môi trường vi khuẩn vẫn tương đương với giá trị này khi

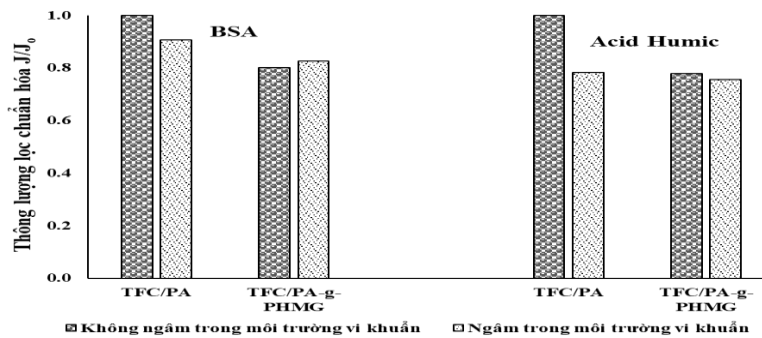
không ngâm trong môi trường vi khuẩn, trong khi đó, màng nền ngâm trong môi trường vi khuẩn có độ duy trì thông lượng lọc giảm rõ rệt (~75% với BSA và ~65% với acid humic) so với màng nền không ngâm trong môi trường vi khuẩn. Điều này có thể là do sự hình thành của lớp màng sinh học trên bề mặt màng nền đã khiến bề mặt màng trở nên gồ ghề hơn, tạo vị trí cho các tác nhân gây tắc bám vào trong quá trình lọc. Trong khi đó, màng biến tính với lớp ghép PHMG kháng khuẩn có khả năng ngăn chặn sự hình thành lớp màng sinh học trên bề mặt màng.



Hình 9. Khả năng kháng tắc/ kháng tắc sinh học của màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG với tác nhân tách lọc là acid humic.

Bên cạnh đó, kết quả đánh giá thông lượng lọc chuẩn hóa của màng nền và màng biến tính (Hình 10) với tác nhân lọc là dung dịch BSA và dung dịch acid humic cũng cho thấy màng nền bị ngâm trong môi trường vi khuẩn có thông lượng lọc chuẩn hóa giảm đáng kể so với màng nền không ngâm trong môi trường vi khuẩn. Trong khi đó, thông lượng lọc của màng trùng

hợp ghép PHMG không thay đổi khi ngâm màng trong môi trường vi khuẩn và không ngâm màng trong môi trường vi khuẩn. Điều này một lần nữa khẳng định bề mặt màng TFC/PA-g-PHMG có khả năng kháng khuẩn tốt hơn nhiều so với màng nền. Kết quả này phù hợp với kết quả đánh giá khả năng kháng khuẩn của bề mặt màng (Hình 4).



Hình 10. Thông lượng lọc chuẩn hóa của màng nền TFC/PA và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-PHMG khi ngâm/không ngâm trong môi trường vi khuẩn với tác nhân tách là dung dịch BSA và acid humic.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã thành công trong việc đưa PHMG lên bề mặt màng lọc composite polyamide TFC/PA bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa. Các điều kiện trùng hợp ghép bao gồm nồng độ PHMG, thời gian trùng hợp ghép và thời gian khơi mào ảnh hưởng rõ rệt đến tính năng tách lọc của màng. Trong các điều kiện đã khảo sát, điều kiện tối ưu để trùng hợp ghép quang hóa dung dịch PHMG lên bề mặt màng TFC/PA là nồng độ PHMG 0,05%, thời gian trùng hợp ghép 15 giây, thời gian khơi mào 15 giây. Sau khi trùng hợp ghép, bề mặt màng TFC/PA-g-PHMG đã trở nên chặt sít hơn, khả năng kháng khuẩn vượt trội so với màng nền. Đặc biệt, khả năng kháng tác sinh học của màng đã được cải thiện đáng kể, được thể hiện qua giá trị độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian cao hơn so với màng nền sau khi ngâm trong môi trường vi khuẩn *E. coli* trong 4 ngày.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. N. Grigor'eva, S. A. Stel'makh, S. A. Astakhova, I. M. Tsenter, L. U. Bazon, V. B. Batoev, D. M. Mogonov, Synthesis of Polyalkylguanidine Hydrochloride Copolymers and Their Antibacterial Activity Against Conditionally Pathogenic Microorganisms *Bacillus Cereus* and *Escherichia Coli*, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, Vol. 49, No. 2, 2015, pp. 99-103.
- [2] F. Chen, X. Ding, Y. Jiang, Y. Guan, D. Wei, A. Zheng, X. Xu, Permanent Antimicrobial Poly(vinylidene Fluoride) Prepared by Chemical Bonding with Poly(hexamethylene Guanidine), *ACS Omega*, Vol. 5, No. 18, 2020, pp. 10481-10488.
- [3] M. Walczak, A. Richert, A. B. Burkowska, The Effect of Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride (PHMG) Derivatives Introduced into Poly lactide (PLA) on the Activity of Bacterial Enzymes, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Vol. 41, No. 11, 2014, pp. 1719-1724.
- [4] Z. X. Zhou, D. F. Wei, Y. Guan, A. N. Zheng, J. J. Zhong, Damage of *Escherichia Coli* Membrane by Bactericidal Agent Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride: Micrographic Evidences, *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 108, No. 3, 2010, pp. 898-907.
- [5] J. Nikkola, X. Liu, Y. Li, M. Raulio, H. L. Alakomi, J. Wei, C. Y. Tang, Surface Modification of thin Film Composite RO Membrane for Enhanced Anti-biofouling Performance, *Journal of Membrane Science*, Vol. 444, 2013, pp. 192-200.
- [6] Y. K. Mathurin, R. K. Nevry, S. T. Guéhi, K. Tano, M. K. Oulé, Antimicrobial Activities of Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride-Based Disinfectant Against Fungi Isolated from Cocoa Beans and Reference Strains of Bacteria, *Journal of Food Protection*, Vol. 75, No. 6, 2012, pp. 1167-1171.
- [7] X. Li, Y. Cao, H. Yu, G. Kang, X. Jie, Z. Liu, Q. Yuan, A Novel Composite Nanofiltration Membrane Prepared with PHGH and TMC by Interfacial Polymerization, *Journal of Membrane Science*, Vol. 466, 2014, pp. 82-91.
- [8] Y. Mei, C. Yao, K. Fan, X. Li, Surface Modification of Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes with Superior Antibacterial and Easy-cleaning Properties through Hydrophilic Flexible Spacers, *Journal of Membrane Science*, Vol. 417-418, 2012, pp. 20-27.
- [9] D. T. M. Anh, T. H. Nghia, D. X. Quan, N. H. A. Thu, N. T. M. Chau, T. T. Dung, Characterization of Polyamide Composite Membranes Grafted with Polyguanidine, *Vietnam Journal of Chemistry*, Vol. 58 (5E12), 2020, pp. 188-193.
- [10] N. H. A. Thu, T. T. Dung, D. H. Cuong, Surface Photochemical Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Polyamide thin Film Composite Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134, No. 5, 2017, pp. 44418-44427.