

TÍNH CHẤT NHIỆT VÀ HÌNH THÁI CẤU TRÚC CỦA TỔ HỢP POLYLACTIC AXIT/CHITOSAN MANG THUỐC NIFEDIPIN

Nguyễn Thúy Chinh*, Đỗ Văn Công, Mai Đức Huỳnh, Vũ Mạnh Tuấn,
Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Thị Mai, Thái Hoàng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 8-12-2104; Chấp nhận đăng 20-12-2015

Abstract

This paper presents characterization, thermal properties and morphology of PLA/CS and PLA/CS/NIF composites which were prepared by solution method using sonication. Infrared spectroscopy (IR), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-rays diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) were used to investigate the characterization, properties and morphology of the above composites. The IR results showed that PLA, CS and NIF were interacted together by the dipole-dipole interactions and hydrogen bond between NO₂, NH, C=O, C-O-C groups of NIF and C=O, C-O-C, OH groups of PLA and NH₂, C-O-C, OH groups of CS. The thermal stability of PLA/CS/NIF composites was lower than that of PLA/CS composite and decreased when increasing of NIF content. The melting temperature and relative crystalline of PLA/CS composite were reduced remarkably as adding and raising NIF content. Relative crystalline of PLA/CS composite was higher than that of PLA/CS/NIF composites. For PLA/CS/10 wt. % NIF, the CS and NIF phases were dispersed in PLA matrix with size in the range of 100 to 300 nm. The raising NIF content led to the increasing in particle size and agglomeration of dispersion phase in PLA matrix.

Keywords. Nifedipine, thermal property, polylactic acid, chitosan, morphology.

1. MỞ ĐẦU

Poly lactic axit (PLA) là một polyeste no, có khả năng phân hủy sinh học và tái chế dưới tác dụng của enzym và các vi sinh vật. Là một polyme thân thiện với môi trường, PLA được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành và lĩnh vực khác nhau như công nghiệp dệt sợi, sản xuất bao bì và đặc biệt là trong lĩnh vực y dược [1-2].

Chitosan (CS) là một polyamin không tan trong nước cũng như hầu hết các dung môi hữu cơ nhưng tan được trong môi trường axit loãng. Chitosan và các dẫn xuất của chúng có nhiều đặc tính quý như có hoạt tính kháng nấm, kháng khuẩn, có khả năng tự phân hủy sinh học cao... [3]. Do vậy, chitosan và dẫn xuất của chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y dược, y sinh, nông nghiệp, công nghiệp, xử lý nước thải và bảo vệ môi trường...

Nifedipin (NIF) có tên khoa học: dimetyl 2,6-dimetyl-4-(2-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicacboxylat, dạng bột kết tinh màu vàng, điểm nóng chảy từ 150-174 °C, tan kém trong nước, dễ tan trong axeton, metanol... dễ dàng chuyển thành dẫn chất nitrosophenylpyridin [4-5]. NIF có tác dụng

chống tăng huyết áp, chống cơn đau thắt ngực, chống bệnh Raynaud.

Cho đến thời điểm này, chỉ có một số công trình nghiên cứu về vật liệu tổ hợp PLA/CS mang thuốc đã được công bố. Một số tác giả đã sử dụng phương pháp nhũ tương để chế tạo hạt nano CS/PLA mang thuốc như D. Jeevitha và cộng sự đã chế tạo hạt nano CS/PLA mang thuốc sốt rét [6], A. Dev và cộng sự đã chế tạo hạt nano CS/PLA chứa thuốc chữa HIV [7], R. Nanda và cộng sự đã chế tạo hạt nano CS-PLA/khoáng sét mang thuốc Paclitaxel (có khả năng chữa trị ung thư) [8], M. Rajan và cộng sự đã chế tạo hạt nano PLA-CS-gelatin mang thuốc chống lao Rifampicin [9], M. Prabakaran và cộng sự đã chế tạo vật liệu tổ hợp CS/PLA/Ketoprofen bằng phương pháp dung dịch [10]. Các nghiên cứu chế tạo, khảo sát đặc trưng, tính chất nhiệt và hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp PLA/CS/NIF chưa được công bố trên thế giới cũng như ở nước ta. Chính vì vậy, bài báo này tập trung trình bày các kết quả nghiên cứu ban đầu về tổ hợp PLA/CS/NIF. Đó là tính chất nhiệt và hình thái cấu trúc của màng tổ hợp PLA/CS/NIF chế tạo bằng phương pháp dung dịch có hỗ trợ siêu âm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa polylactic axit (PLA) ở dạng hạt có tên thương mại là Nature Works@PLA polyme 2002D, khối lượng riêng $1,24 \text{ g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy khoảng $165\text{-}176 \text{ }^\circ\text{C}$ do hãng NatureWorks LLC (Hoa Kỳ) sản xuất. Chitosan (CS) là sản phẩm thương mại của hãng Sigma Aldrich (USA). Nifedipin (NIF) được cung cấp bởi Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương. Điclometan, etyl axetat, etanol 98 %, axit axetic 99,5 % là sản phẩm thương mại của Trung Quốc.

2.2. Chế tạo mẫu

2.2.1. Làm sạch NIF

Cân 2 g NIF, hòa tan trong 80 ml etanol. Khuấy dung dịch trên máy khuấy từ trong 60 phút, lọc loại bỏ các tạp chất không tan, thu dung dịch sau lọc và đổ ra đĩa petri. Để bay hơi dung môi etanol trong 2 ngày, sau đó sấy chân không ở $80 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ đến khối lượng không đổi và thu được bột NIF sạch.

2.2.2. Chế tạo màng PLA/CS

Hòa tan 0,4 g PLA trong 20 ml dung môi điclometan. Lấy 0,1g CS hòa tan trong 12,5 ml axit axetic 1 % trên máy khuấy từ đến khi CS tan hoàn toàn. Sau đó, trộn dung dịch PLA với dung dịch CS và khuấy siêu âm trong 5 phút. Đổ hỗn hợp dung dịch ra đĩa petri, để bay hơi tự nhiên trong 48 giờ, sau đó sấy chân không ở $30\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ thu được màng vật liệu tổ hợp PLA/CS.

Làm tương tự như trên với dung môi hòa tan CS là axit axetic 1 %, thay đổi dung môi điclometan hòa tan PLA bằng cloroform và etylaxetat (trong trường hợp sử dụng dung môi etylaxetat hòa tan PLA, dung dịch được khuấy trộn trên máy khuấy từ ở nhiệt độ $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$, thời gian khoảng 1-2 giờ) thu được các mẫu vật liệu tổ hợp PLA/CS khác nhau.

2.2.3. Chế tạo màng tổ hợp PLA/CS/NIF

Chế tạo màng tổ hợp PLA/CS/NIF tương tự quá trình chế tạo màng tổ hợp PLA/CS ở trên, trong đó NIF (10, 30 và 50 % khối lượng so với khối lượng PLA) được hòa tan cùng PLA trong dung môi điclometan, thu được các màng tổ hợp PLA/CS/NIF10 %kl, PLA/CS/NIF30 %kl và PLA/CS/NIF50 %kl.

2.3. Các phương pháp và thiết bị nghiên cứu

• Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ FTIR của NIF và các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF được ghi trên máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Nexus (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với số sóng $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, độ phân giải 8 cm^{-1} , số lần quét 16 lần.

• Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA) và nhiệt vi sai quét (DSC)

Tính chất nhiệt của NIF và màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF được xác định trên thiết bị DTG 60H và DSC-60 (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội với tốc độ gia nhiệt $10 \text{ }^\circ\text{C/phút}$ trong môi trường khí argon từ nhiệt độ phòng tới $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

• Phương pháp hiển vi điện tử trường phát xạ (FESEM)

Hình thái cấu trúc của NIF và các màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF được quan sát từ ảnh FESEM chụp bằng máy FESEM S- 4800, hãng Hitachi (Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Mẫu ở dạng màng được phủ một lớp platin mỏng để dẫn điện và chụp trong môi trường khí nitơ.

• Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF được ghi trên máy D5005 của hãng Siemens tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội với bước nhảy $0,03^\circ$, từ $5\text{-}70^\circ$ ở nhiệt độ phòng với anot đồng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

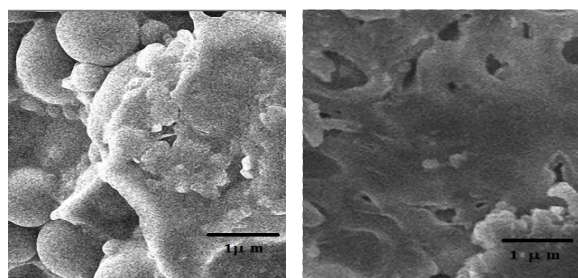
3.1. Lựa chọn dung môi chế tạo màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

Hình 1 là ảnh của màng tổ hợp PLA/CS khi hòa tan CS trong axit axetic 1 %, sau đó phối trộn với PLA trong các dung môi cloroform, điclometan và etylaxetat (hình 1a, 1b và 1c). Có thể thấy, khi dùng các dung môi cloroform và điclometan màng có bề mặt phẳng mịn và không bị vỡ vụn như dùng dung môi etylaxetat. Sử dụng dung môi điclometan, màng tổ hợp thu được có bề mặt phẳng, mịn và sáng rõ hơn so với sử dụng dung môi cloroform.



Hình 1: Ảnh của màng tổ hợp PLA/CS chế tạo trong các dung môi khác nhau

Hình 2 là ảnh FESEM của màng tổ hợp PLA/CS chế tạo từ dung môi cloroform và điclorometan. Rõ ràng là màng tổ hợp PLA/CS chế tạo từ dung môi điclorometan có các hạt CS phân tán khá đồng đều trong nền PLA, còn màng tổ hợp PLA/CS chế tạo từ dung môi cloroform có cấu trúc không đồng nhất, PLA và CS tương hợp kém với nhau, các pha PLA và CS phân tách nhau, các hạt CS có xu hướng kết tụ với nhau. Như vậy, dung môi điclorometan thích hợp hơn để chế tạo màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF cho các nghiên cứu tiếp theo.



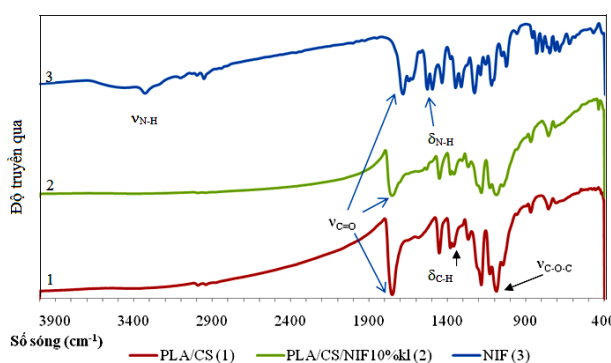
Dung môi cloroform Dung môi điclorometan

Hình 2: Ảnh FESEM của các màng tổ hợp PLA/CS trong các dung môi khác nhau

3.2. Phổ FTIR của màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

Hình 3 trình bày phổ FTIR của NIF, màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF. Quan sát phổ IR của NIF có thể thấy các pic dao động hóa trị đặc trưng cho nhóm N-H xuất hiện ở $3330,12 \text{ cm}^{-1}$, nhóm CH vòng ở $3098,72 \text{ cm}^{-1}$, nhóm CH_3 ở $2935,82 \text{ cm}^{-1}$, nhóm C=O ở $1684,47 \text{ cm}^{-1}$, nhóm C=C (vòng) ở $1645,79 \text{ cm}^{-1}$, nhóm C-O-C ở $1118,22$ và $1227,8 \text{ cm}^{-1}$. Ngoài ra, còn xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm NH ở $1538,56 \text{ cm}^{-1}$, nhóm NO_2 ở $1529,01 \text{ cm}^{-1}$, các nhóm CH_2 , CH_3 ở $1435,11 \text{ cm}^{-1}$, $1347,46 \text{ cm}^{-1}$ [5]. Trên phổ FTIR của màng tổ hợp PLA/CS xuất hiện các pic dao động hóa trị của các nhóm đặc trưng: nhóm C=O ở

$1772,40 \text{ cm}^{-1}$, nhóm C-O-C ở $1080,34 \text{ cm}^{-1}$ và các nhóm $-\text{CH}_3$, CH_2 , CH ở $2996,86 \text{ cm}^{-1}$, $2950,21$ và $2881,25 \text{ cm}^{-1}$ [6, 7]. Ngoài ra, còn xuất hiện pic dao động biến dạng của các nhóm $-\text{CH}_2$, CH_3 ở $1451,28 \text{ cm}^{-1}$ và $1363,27 \text{ cm}^{-1}$. Vị trí các pic hấp thụ của các nhóm liên kết đặc trưng trong PLA, CS và NIF trong màng tổ hợp PLA/CS/NIF10%kl có sự dịch chuyển nhẹ so với các nhóm tương ứng trên phổ IR của NIF và màng tổ hợp PLA/CS. Cụ thể pic dao động đặc trưng cho các nhóm C=O, NH, C-O-C trong màng tổ hợp PLA/CS tương ứng ở $1772,40$; $1577,81$; $1080,34 \text{ cm}^{-1}$ dịch chuyển lần lượt về vị trí $1752,82$; $1526,60$; $1086,88 \text{ cm}^{-1}$ trong màng tổ hợp PLA/CS/NIF (bảng 1). Điều này chứng tỏ NIF, CS và PLA đã tương tác với nhau bằng các tương tác lưỡng cực - lưỡng cực và liên kết hydro giữa các nhóm chức C=O, NH, C-O trong PLA, CS với các nhóm C=O, N=O, N-H, C-O trong NIF. Ở đây không quan sát được pic đặc trưng của nhóm OH và NH trong CS và NIF trên phổ FTIR của các mẫu PLA/CS và PLA/CS/NIF 10 %kl có thể do hàm lượng NIF và CS đưa vào thấp.



Hình 3: Phổ FTIR của NIF và các màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF

Phổ FTIR của các mẫu PLA/CS/NIF30 %kl và PLA/CS/50 %kl tương tự như phổ IR của mẫu PLA/CS/NIF10 %kl nên không trình bày ở đây mà chỉ thống kê một số nhóm chức đặc trưng của các màng này ở bảng 1. Có thể thấy hàm lượng NIF ảnh

hưởng không nhiều đến tương tác giữa NIF, CS và PLA vì số sóng đặc trưng cho các nhóm chức tiêu biểu trong các mẫu là tương tự nhau.

Bảng 1: Vị trí các pic dao động đặc trưng của một số nhóm chức trong NIF, các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

Mẫu	Số sóng (cm^{-1})				
	NIF	PLA/CS	PLA/CS/NIF10	PLA/CS/NIF30	PLA/CS/NIF50
$\nu_{\text{C=O}}$	1684,47	1772,40	1752,82	1752,46	1752,02
$\nu_{\text{C-O-C}}$	1118,22	1080,34	1086,88	1086,77	1088,14
δ_{NH}	1538,56	1577,81	1526,60	1531,36	1529,69

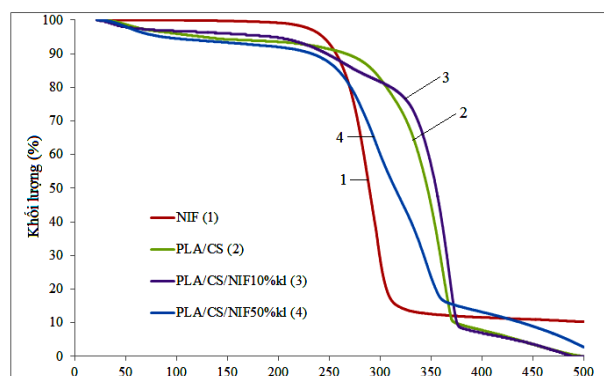
3.3. Tính chất nhiệt của màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

* TGA

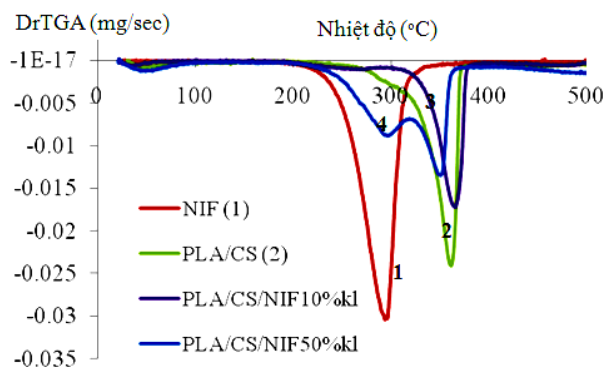
Hình 4 là giản đồ phân tích nhiệt khối lượng (TGA) của NIF và màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF. Quan sát các đường TG của các mẫu cho thấy, từ nhiệt độ phòng đến 220-230 °C, tất cả các mẫu khảo sát bị mất khối lượng không đáng kể. NIF có nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_{onset}) nhỏ nhất trong số các mẫu được khảo sát (bảng 2). Ở nhiệt độ 300 °C, NIF mất khối lượng đến 82 %, điều đó chứng tỏ NIF là chất kém bền nhiệt. Quan sát các đường TG của các mẫu có thể thấy, các đường TG của màng tổ hợp PLA/CS tương tự với đường TG của PLA/CS/NIF. Ở nhiệt độ lớn hơn 320 °C, mẫu PLA/CS/NIF10 %kl mất khối lượng nhỏ hơn so với mẫu PLA/CS ở cùng một nhiệt độ khảo sát. Điều này có thể do sự tương tác giữa NIF, CS và PLA được cải thiện đáng kể ở tỉ lệ này nhờ NIF phân tán đồng đều trong màng tổ hợp PLA/CS. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng NIF lên 50 %kl, mất khối lượng mẫu theo nhiệt độ tăng do NIF là chất kém bền nhiệt và NIF phân bố không đồng đều trong các polyme. Các mẫu PLA/CS và PLA/CS/NIF 10 %kl bị phân hủy hoàn toàn ở nhiệt độ 500 °C. Ở 500 °C, khối lượng mẫu PLA/CS/50 %kl NIF còn lại khoảng 3 %. Đây có thể là phần NIF chưa bị phân hủy hết.

Hình 5 biểu diễn đường vi phân DrTGA-nhiệt độ của các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF. Màng PLA/CS bắt đầu phân hủy nhiệt và mất khối lượng ở 269,52 °C và nhiệt độ ở đó tốc độ phân hủy mẫu cực đại (T_{max}) là 361,69 °C [11, 12]. Màng tổ hợp PLA/CS/NIF10 %kl bắt đầu phân hủy ở 301,96 °C và T_{max} ở 365,73 °C. Màng tổ hợp PLA/CS/NIF50 %kl bắt đầu phân hủy nhiệt ở 223,98 °C và T_{max} ở

350,69 °C. Từ hình 5, có thể thấy pic đặc trưng cho tốc độ phân hủy của mẫu PLA/CS/NIF10 %kl rộng hơn so với pic tương ứng trên đường DrTGA của mẫu PLA/CS. Sự tăng giá trị nhiệt độ bắt đầu phân hủy và T_{max} của mẫu PLA/CS/NIF10 %kl so với mẫu PLA/CS chứng tỏ mẫu PLA/CS/NIF10 %kl bền nhiệt hơn so với mẫu PLA/CS. Điều này chỉ có thể giải thích bởi sự tương tác tốt giữa NIF với PLA và CS như đã trình bày ở mục 3.2. Do hàm lượng NIF nhỏ nên không quan sát được giá trị T_{max} ứng với sự phân hủy của NIF trong mẫu PLA/CS/NIF10 %kl. Mẫu PLA/CS/NIF50 %kl có 2 giá trị T_{max} , trong đó $T_{\text{max}1}$ ứng với nhiệt độ phân hủy cực đại của NIF, $T_{\text{max}2}$ ứng với nhiệt độ phân hủy cực đại của PLA. Do NIF là hợp chất kém bền nhiệt, đồng thời, ở hàm lượng lớn các hạt NIF kết tụ lại với nhau để hình thành các khuyết tật bên trong màng tổ hợp PLA/CS/NIF. Vì vậy, khi đưa NIF vào mẫu PLA/CS với hàm lượng NIF lớn (50%kl), màng tổ hợp PLA/CS dễ bị phân hủy nhiệt hơn (thể hiện ở sự giảm nhiệt độ bắt đầu phân hủy cũng như giá trị $T_{\text{max}2}$ so với mẫu PLA/CS (bảng 2).



Hình 4: Giản đồ TGA của NIF, các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF



Hình 5: Giản đồ Dr-TGA của NIF, các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

Bảng 2: Các đặc trưng nhiệt của NIF và các màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF

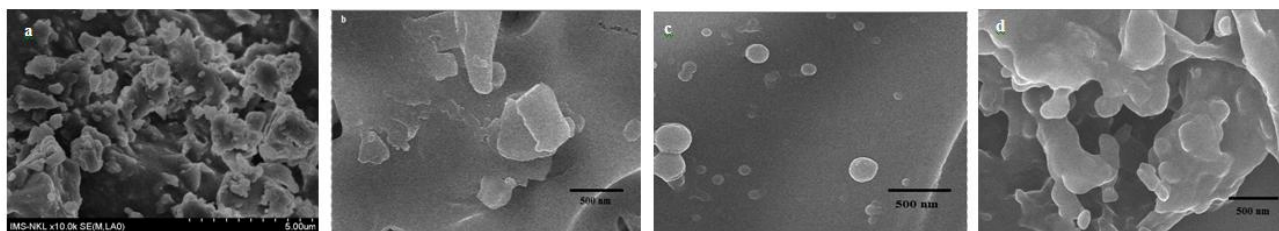
Mẫu	T _{onset} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)
NIF	214,82	293,73	-
PLA/CS	269,52	-	361,69
PLA/CS/NIF10	301,96	-	365,73
PLA/CS/NIF50	223,98	296,47	350,59

Hình 6 là giản đồ DSC của các màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF. Trên giản đồ DSC của NIF xuất hiện một pic thu nhiệt ở 179,08 °C đặc trưng cho sự nóng chảy của NIF nên không trình bày ở đây. Có thể quan sát thấy nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) và nhiệt độ nóng chảy (T_m) ứng với hai pic thu nhiệt trên giản đồ DSC của các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF [13-15]. Có thể thấy T_g và T_m của màng tổ hợp PLA/CS/NIF đều dịch chuyển về phía nhiệt độ nhỏ hơn so với các giá trị tương ứng của mẫu PLA/CS và giảm khi tăng hàm lượng NIF trong mẫu. Ngoài ra, các pic đặc trưng cho sự chuyển thủy tinh hóa hay nóng chảy của màng tổ hợp chứa NIF đều có dạng tù hơn so với màng tổ hợp PLA/CS. Điều này có thể do NIF chủ yếu là chất vô định hình, vì vậy, khi tăng hàm lượng NIF trong mẫu sẽ làm giảm độ bền nhiệt cũng như giảm độ kết tinh tương đối của màng tổ hợp (bảng 3). Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích TGA đã trình bày ở trên.

Bảng 3: Đặc trưng DSC của NIF và các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

Mẫu	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c * (%)
NIF	-	179,08	-	-
PLA/CS	69,3	165,98	15,35	16,49
PLA/CS/NIF10%kl	68,8	156,76	11,21	12,04
PLA/CS/NIF50%kl	67,4	150,18	9,07	9,70

: $\chi_c (\%) = \Delta H_m \times 100 / \Delta H_m^$ trong đó ΔH_m^* là nhiệt kết tinh chuẩn của PLA (93,1 J/g) [11]. T_g: nhiệt độ thủy tinh hóa; T_m: nhiệt độ nóng chảy; ΔH_m: Entanpy quá trình chảy.

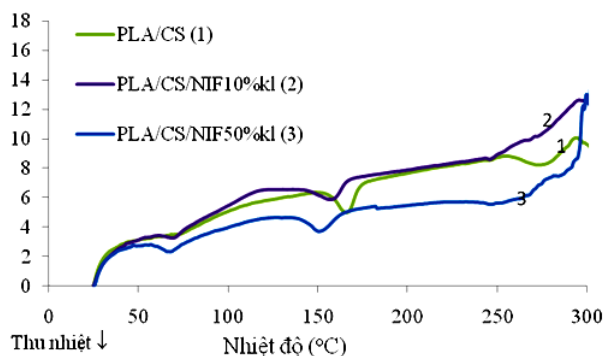


Hình 7: Ảnh FESEM của (a) NIF; các màng tổ hợp (b) PLA/CS; (c) PLA/CS/NIF10; (d) PLA/CS/NIF50

3.5. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 8 là giản đồ XRD của các màng tổ hợp

DSC (mW)



Hình 6: Giản đồ DSC của các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

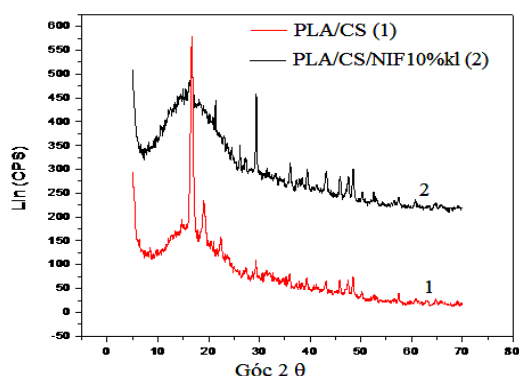
3.4. Hình thái cấu trúc của màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF

Hình 7 là ảnh FESEM chụp bề mặt của các mẫu NIF, màng tổ hợp PLA/CS, PLA/CS/NIF10%kl và PLA/CS/NIF50%kl. Có thể thấy các hạt NIF có kích thước không đồng đều và chỉ có một số ít các hạt NIF có kích thước dao động từ 100 đến 500 nm. Phần lớn các hạt NIF kết tụ với nhau do các tương tác hydro giữa các phân tử NIF và kích thước của NIF có thể lên tới 5-6 μm (hình 7a). CS phân tán kém vào nền PLA trong màng tổ hợp PLA/CS, các hạt CS có xu hướng kết tụ với nhau, kích thước lên tới 500 nm-1 μm (hình 7b). Quan sát ảnh FESEM của các màng tổ hợp PLA/CS/NIF với hàm lượng 10 %kl NIF, có thể thấy sự phân tán của NIF, CS và PLA được cải thiện rõ rệt, pha phân tán (CS và NIF) có kích thước từ 100-300 nm (hình 7c). Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng NIF lên 50 %kl, NIF, CS và PLA phân tán không đồng đều, pha phân tán kết tụ lại với nhau tạo ra các lỗ trống và khuyết tật bên trong màng tổ hợp (hình 7d).

PLA/CS và PLA/CS/NIF10 %kl.

Rõ ràng là pic đặc trưng cho vùng kết tinh của

PLA trong mẫu PLA/CS xuất hiện ở $d = 5,304 \text{ \AA}$ với hình dạng nhọn, cường độ lớn. Kết quả này tương tự như kết quả của V. S. Giita Silverajah và cộng sự đã công bố ở tài liệu [16]. Pic đặc trưng cho vùng kết tinh của NIF trong mẫu PLA/CS/NIF10 %kl được quan sát thấy ở $d = 4,135 \text{ \AA}$ với cường độ nhỏ. Điều đó cho thấy NIF có độ kết tinh nhỏ [17]. Cường độ của pic đặc trưng cho vùng kết tinh của PLA trong mẫu PLA/CS/NIF10 %kl giảm đáng kể khi so sánh với cường độ pic tương ứng của mẫu PLA trong màng tổ hợp PLA/CS, tuy nhiên, vị trí pic không thay đổi. Kết quả là vùng kết tinh trong màng tổ hợp PLA/CS/NIF10 %kl giảm. Điều này phù hợp với kết quả phân tích DSC ở trên.



Hình 8: Giảm độ XRD của các màng tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF10 %kl

4. KẾT LUẬN

Dung môi thích hợp để chế tạo màng tổ hợp PLA/CS/NIF là diclometan. Sự dịch chuyển các pic đặc trưng của các nhóm nguyên tử trong PLA, CS và NIF so với pic tương ứng trên phổ FTIR của NIF, tổ hợp PLA/CS và PLA/CS/NIF cho thấy PLA, CS và NIF đã tương tác với nhau. Độ bền nhiệt của màng tổ hợp PLA/CS/NIF nhỏ hơn so với PLA và màng tổ hợp PLA/CS. Nhiệt độ thủy tinh hóa và nhiệt độ nóng chảy của màng tổ hợp PLA/CS/NIF dịch chuyển về phía nhiệt độ nhỏ hơn so với các nhiệt độ tương ứng của màng tổ hợp PLA/CS và giảm khi tăng hàm lượng NIF trong màng tổ hợp. Ảnh FESEM cho thấy pha phân tán (CS và NIF) trong nền PLA có kích thước từ 100-300 nm. Giảm độ DSC và XRD đều cho thấy độ kết tinh tương đối của màng tổ hợp PLA/CS/NIF giảm so với màng tổ hợp PLA/CS.

Lời cảm ơn. Đề tài được hoàn thành dưới sự hỗ trợ kinh phí của Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Đề tài nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng, giai đoạn 2013-2016, mã số ĐT.NCCB-ĐHUD.2012-G/09) và hỗ trợ kinh phí của Viện Hàn

lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam dành cho cán bộ khoa học trẻ năm 2014.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. K. No, S. P. Meyers, W. Prinyawiwatkul and Z. Xu. *Applications of chitosan for Improvement of quality and Shelf Life of Foods: A Review*, Journal of Food Science, **72**(5), 87-100 (2007).
2. Po-Jung Chien, Fuu Sheu, Feng-Hsu Yang, *Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit*, Journal of Food Engineering, **78**, 225-229 (2007).
3. P. Jariyasakoolroj, S. Chirachanchai. *Silane modified starch for compatible reactive blend with poly(lactic acid)*, Carbohydrate Polymers, **106**, 255-263 (2014).
4. K. Agrawal Sarvesh, Nomi Sanabria Delong and Greory N. Tew, Surita R. Bhatia. *Rheological characterization of biocompatible associative polymer hydrogel with crystalline and amorphous and blocks*, Journal of Material Reseach, **21**(8), 2118-2125 (2006).
5. V. Ramesh Babu, K. S. V. Krishna Rao, Yong Ill Lee. *Preparation and characterization of nifedipine – loaded cellulose acetate butyrate based microspheres and their controlled release behavior*, Polym. Bull., **65**, 157-167 (2010).
6. D. Jeevitha, Kanchana Amarnath. *Chitosan/PLA nanoparticles as a novel carrier for the delivery of anthraquinone: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity evaluation*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **101**, 126-134 (2013).
7. A. Dev, N. S. Binulal, A. Anitha, S.V. Nair, T. Fruike, H. Tamura, R. Jayakumar. *Preparation of poly(lactic acid)/chitosan nanoparticles for anti-HIV drug delivery applications*, Carbohydrate Polymers, **80**, 833-838 (2010).
8. R. Nanda, A. Sasmal, P. L. Nayak. *Preparation and characterization of chitosan–polylactide composites blended with Cloisite 30B for control release of the anticancer drug Paclitaxel*, Carbohydrate Polymers, **83**, 988-994 (2011).
9. M. Rajan, V. Raj. *Formation and characterization of chitosan-poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-gelatin nanoparticles: A novel biosystem for controlled drug delivery*, Carbohydrate Polymers, **98**, 951-958 (2013).
10. M. Prabakaran, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, J. F. Mano. *Preparation and characterization of Poly(D,L-lactic acid)/chitosan Hybrid Scaffold with Drug Release Capability*, J. Biomed Mater Res B Appl Biomater, **81**(2), 427-434 (2007).
11. J. Bonilla, E. Fortunati, M. Vargas, A. Chiralt, J. M. Kenny. *Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films*, Journal of

- Food Engineering, **119**, 236-243 (2013).
12. S. Tripathi, G. K. Mehrotra, P. K. Dutta. *Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications*, International Journal of Biological Macromolecules, **45**, 372-376 (2009).
 13. C. Edi Tanase, S. Iuliana. *PLA/chitosan/keratin composites for biomedical applications*, Materials Science and Engineering C, **40**, 242-247 (2014).
 14. A. N. Fronea, S. Berliozb, J. F. Chailanb, and D. M. Panaitescu, Carbohydrate Polymers, **91**, 377 (2013).
 15. H. M. P. Naveen Kumara, M. N. Prabhakar, C. Venkata Prasad, K. Madhusudhan Rao, T. V. Ashok Kumar Reddy, K. Chowdoji Rao, M. C. S. Subha. *Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2 % aqueous acetic acid solution at 30 °C*, Carbohydrate Polymers, **82**, 251-255 (2010).
 16. V. S. Giita Silverajah, Nor Azowa Ibrahim, Norhazlin Zainuddin, Wan Md Zin Wan Yunus and Hazimah Abu Hassan. *Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend*, Molecules, **17**, 11729-11747 (2012).
 17. Patitapabana Parida, Subash Chandra Mishra, Subhashree Sahoo, Ajit Behera, Bibhukalyan Prasad Nayak. *Development and characterization of ethylcellulose based microsphere for sustained release of nifedipine*, Journal of Pharmaceutical Analysis, inpress (2014), doi:10.1016/j.jpha.2014.02.001.

Liên hệ: Nguyễn Thúy Chinh

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: thuychinhhn@gmail.com.