

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM  
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**ĐÀO PHI HÙNG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA  
MÀNG PHỦ ĐA CHỨC NĂNG TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLIC NHỮ  
TƯƠNG VÀ CÁC PHỤ GIA NANO**

Chuyên ngành đào tạo: Hóa hữu cơ  
Mã số: 9 44 01 14

**DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**Hà Nội, năm 2023**

Công trình được hoàn thành tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học: GS. TS. Thái Hoàng

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Quá trình “ấm” lên của trái đất đã làm gia tăng nhu cầu năng lượng làm mát cho các tòa nhà. Trong bối cảnh thích nghi và chống biến đổi khí hậu, việc giảm thải CO<sub>2</sub> cũng như ổn định an ninh năng lượng đang là mối quan tâm của nhiều quốc gia trên thế giới. Trong các hướng nghiên cứu, nghiên cứu và phát triển các công nghệ sơn chống nóng/phản xạ nhiệt mặt trời cho thiết bị, tòa nhà và công trình xây dựng đang được chú trọng và quan tâm. Tuổi thọ của lớp sơn phụ thuộc vào nhiều vào sự tác động của vi sinh vật. Để kéo dài thời gian sử dụng của các màng sơn, yêu cầu màng sơn phải có khả năng ức chế sự phát triển của các vi sinh vật. Mặt khác, các nghiên cứu cho thấy, sử dụng màng sơn có khả năng kháng khuẩn có thể làm giảm đáng kể nguy cơ lây nhiễm các bệnh do vi sinh vật gây nên. Hiện nay, nghiên cứu, phát triển và hoàn thiện các lớp phủ có khả năng chống nóng và kháng khuẩn là một hướng nghiên cứu có ý nghĩa thực tiễn mang tính thời sự và ý nghĩa khoa học cao.

Do tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng trầm trọng, nhiều quốc gia đã thực hiện việc ban hành các luật bảo vệ môi trường nhằm giới hạn tác động của hoạt động công nghiệp đến môi trường. Để giảm phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi, các nhà khoa học và các công ty sản xuất đã phát triển các hệ sơn được chế tạo từ chất tạo màng không sử dụng dung môi hữu cơ (như sơn bột, sơn tĩnh điện...) hoặc chất tạo màng gốc nước (hòa tan/phân tán trong nước). Các hệ sơn sử dụng chất tạo màng gốc nước, ngoài làm giảm sự phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi lại rất an toàn trong phòng cháy (không bắt lửa) trong quá trình sản xuất, vận chuyển. Nhựa acrylic nhũ tương là một trong các chất tạo màng gốc nước được dùng phổ biến. Các công thức sơn sử dụng chất tạo màng trên cơ sở nhựa acrylic gốc nước có giá thành rẻ, cho màng sơn bền thời tiết, chịu hóa chất và ít gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, dễ phân tán tốt trong nước, trên mạch polyacrylic được biến tính để gắn các nhóm ưa nước đã tạo điều kiện cho không khí và nước dễ xâm nhập vào trong phân tử nhựa. Vì vậy, nhựa acrylic nhũ tương có một số nhược điểm như hàm rắn thấp, kém bền nước, khả năng kháng ăn mòn thấp... đã làm giảm phạm vi ứng dụng của nhựa acrylic nhũ tương. Cho đến nay, nhựa acrylic nhũ tương vẫn tiếp tục được quan tâm nghiên cứu phát triển để cải thiện các tính chất của màng sơn, nhằm đáp ứng các yêu cầu thực tiễn. Vì vậy, nghiên cứu sinh lựa chọn đề tài: “Nghiên cứu chế tạo, đặc trưng cấu trúc, tính chất của màng phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia nano”.

### 2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Chế tạo được màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương với các phụ gia hữu cơ và vô cơ có kích thước nano có khả năng chống nóng, kháng vi khuẩn với các mục tiêu cụ thể:

- Biến tính được các hạt nano ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> bằng các tác nhân hữu cơ thích hợp để có khả năng phân tán tốt vào màng phủ acrylic.
- Đánh giá được hiệu quả hiệp đồng của các phụ gia vô cơ có kích thước nano đã được biến tính hữu cơ đến tính chất của màng phủ (tính chất cơ học, tính chất nhiệt, phản xạ ánh sáng...) và hiệu quả hiệp đồng kháng vi sinh vật của các tác nhân kháng vi sinh vật vô cơ và hữu cơ đưa vào màng phủ.

### 3. Nội dung nghiên cứu của luận án

Đề tài gồm những nội dung nghiên cứu sau:

- Biến tính hữu cơ các hạt nano TiO<sub>2</sub> bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM) và isopropyl tri(diocetylpyrophosphate)titanate (KR-12), ZrO<sub>2</sub> bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM) và (3-glycidylxypropyl)triethoxysilane (GPTES). Xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của các hạt nano biến tính. Sau đó, phân tán hạt nano biến tính hữu cơ vào nhựa acrylic nhũ tương và xác định một số đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của lớp phủ acrylic.

- Xác định ảnh hưởng của các hạt nano biến tính hữu cơ tới khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng, hiệu năng làm mát, độ thấm nước và hình thái học của màng sơn trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương.

- Nghiên cứu ảnh hưởng Ag-Zn/zeolite (Irgaguard B5000) và 2-n-octyl-4-izothiazolin-3-one (OIT) đến khả năng kháng khuẩn, nấm mốc của lớp phủ acrylic.

### 4. Bố cục của luận án

Luận án bao gồm 119 trang, 53 hình, 40 bảng và 114 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án gồm các phần như sau: mở đầu, 3 chương nội dung, kết luận. Những đóng góp mới của luận án được đăng trong 06 bài báo (04 bài trên tạp chí SCIE, 02 bài trên tạp chí SCOPUS) và 01 sáng chế được cấp bằng.

## **CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN**

Chương 1 được trình bày trong 26 trang gồm 15 hình và 04 bảng giới thiệu về tình hình nghiên cứu, phát triển nâng cao tính chất nhựa acrylic nhũ tương và ứng dụng của chúng. Trong các phương pháp nâng cao tính chất của nhựa acrylic nhũ tương thì phương pháp tổ hợp nhựa acrylic nhũ tương với các hạt nano oxide kim loại là dễ thực hiện và cho hiệu quả cao. Nhưng do khác biệt về tính chất và cấu trúc, hạt nano oxide kim loại thường khó phân tán trong polyacrylic. Để tăng cường khả năng phân tán và tính ổn định của hạt nano oxide kim loại trong nền polymer, các hạt nano oxide kim loại thường được biến tính hữu cơ bằng tác nhân ghép silane/titanate.

Trong chương 1, luận án cũng trình bày tình hình nghiên cứu, phát triển màng phủ hữu cơ chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời và màng phủ hữu cơ có khả năng kháng khuẩn. Từ tổng quan tình hình nghiên cứu và các kết quả đã được công bố, có thể thấy, nghiên cứu chế tạo màng phủ polymer đa chức năng, thân thiện hơn với môi trường (phản xạ nhiệt mặt trời, bền nhiệt, chống nóng, kháng vi sinh vật, hàm lượng chất hữu cơ bay hơi thấp) chưa được quan tâm nhiều, còn ít được công bố ở nước ta. Các nghiên cứu chỉ tập trung vào từng tính chất đơn lẻ của màng phủ. Các màng phủ kháng khuẩn và chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời chủ yếu sử dụng các tác nhân đơn lẻ như các phụ gia vô cơ kích thước nano hoặc các phụ gia hữu cơ có tính kháng khuẩn. Sự phối kết hợp, hiệp đồng giữa phụ gia vô cơ và hữu cơ chưa được tập trung nghiên cứu sâu. Do đó, khảo sát chế tạo, ứng dụng màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia hữu cơ, vô cơ có kích thước nano, các chất kháng khuẩn sẽ góp phần cải thiện các tính chất, khả năng kháng khuẩn của màng acrylic nhũ tương, đa dạng hóa ứng dụng của chúng. Ngoài ra, màng phủ này còn góp phần tiết kiệm năng lượng, nâng cao tính thẩm mỹ cho các công trình, kết cấu xây dựng, kiến trúc...

## **CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM**

Chương 2 được trình bày trong 13 trang, 4 hình và 5 bảng gồm các phần:

### **2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất**

### **2.2. Biến tính hữu cơ các hạt nano**

### **2.3. Chế tạo màng sơn acrylic nanocomposite**

### **2.4. Chế tạo màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời**

### **2.5. Phương pháp phân tích thử nghiệm**

#### **2.5.1. Xác định các đặc trưng, tính chất của hạt nano biến tính hữu cơ**

Các đặc trưng và tính chất của hạt nano biến tính hữu cơ được xác định dựa trên các thiết bị phân tích vật lý hiện đại tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Đại học Quốc gia Hà Nội như FTIR, TGA, FESEM, XRD, DLS, phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR.

#### **2.5.2. Xác định đặc trưng, tính chất của màng sơn**

Các tính chất của màng sơn được xác định bao gồm: độ bền mài mòn cát rơi, độ thấm nước, độ bền thời tiết, khả năng kháng vi sinh vật (vi khuẩn, nấm), khả năng chống nóng được xác định theo các tiêu chuẩn ASTM, ISO và TCVN phù hợp.

## **CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

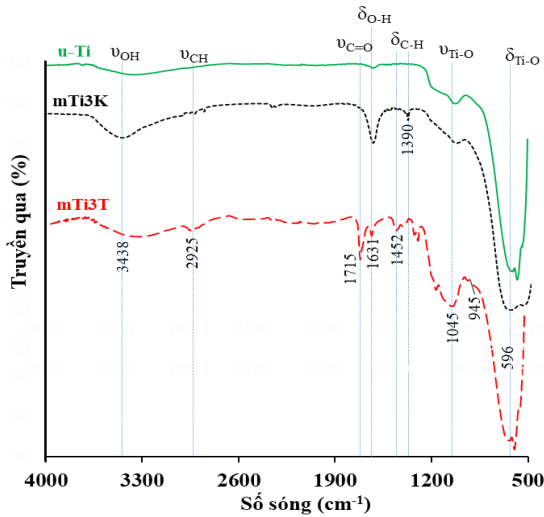
Chương 3 được trình bày trong 56 trang bao gồm:

### **3.1. Nghiên cứu biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub>**

#### **3.1.1. Đặc trưng, tính chất của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ**

Trong nghiên cứu này, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> sẽ được biến tính với hai tác nhân ghép khác nhau là tác nhân ghép silane - [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxy-silane (TMSPM) và tác nhân ghép titanate - isopropyl tri(dioctylpyrophosphate) titanate (KR-12) với hàm lượng tác nhân hữu cơ ban đầu là 3 %kl (so với khối lượng nano TiO<sub>2</sub>) được ký hiệu lần lượt là mTi3T và mTi3K. Các đặc trưng, tính chất của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> chưa biến tính (u-Ti) và biến tính hữu cơ được xác định và trình bày trong phần dưới đây.

### 3.1.1.1. Phân tích phổ hồng ngoại



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> ban đầu (u-Ti) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mTi3K) và TMSPM (mTi3T)

So với phổ FTIR của u-Ti, phổ FTIR của mTi3K và mTi3T (Hình 3.1) cũng có các đỉnh hấp thụ ở các số sóng 3438, 1631 cm<sup>-1</sup> (đặc trưng cho nhóm O-H có trên bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub>), và hấp thụ tại 1045 và 596 cm<sup>-1</sup> (đặc trưng của liên kết Ti-O). Ngoài ra, còn xuất hiện thêm các vân phổ mới tại các số sóng 2925 cm<sup>-1</sup> và 1383 cm<sup>-1</sup> đặc trưng của liên kết C-H có trong tác nhân biến tính KR12, TMSPM. Đặc biệt, trên phổ FTIR của hạt nano mTi3T, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại 945 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho liên kết Ti – O – Si. Kết quả này chứng minh đã hữu cơ hóa thành công bề mặt hạt nano R-TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.1.2. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano R-TiO<sub>2</sub>

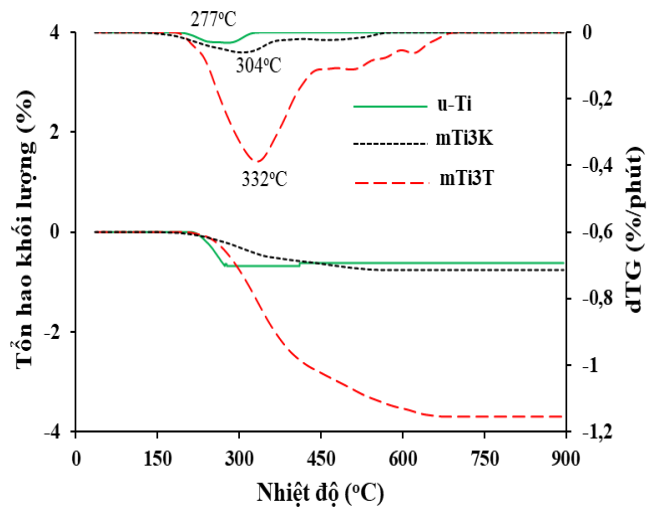
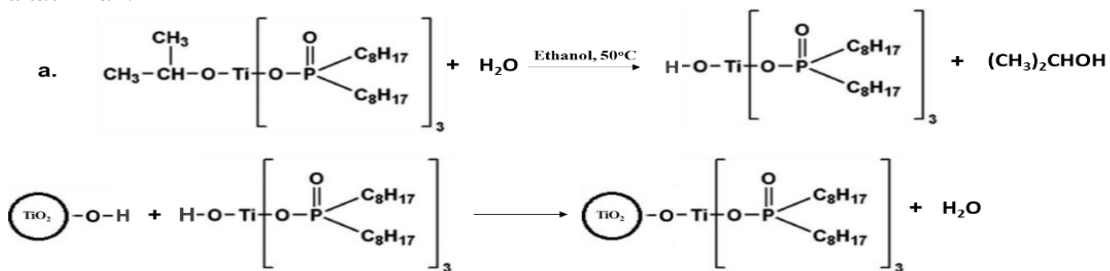
Bảng 3.1. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>

Mẫu	Tổn hao khối lượng tại 900°C (%)	Nhiệt độ phân hủy cực đại (°C)	Khối lượng phân tử tác nhân ghép (đ.v.C)	Hàm lượng tác nhân được ghép lên bề mặt hạt (mmol/g)
u-Ti	0,62	277	-	-
mTi3K	0,75	304	1311	10 <sup>-3</sup>
mTi3T	3,7	322	248	0,122

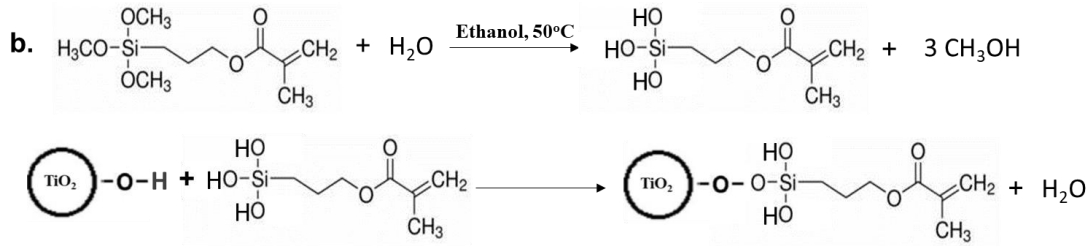
Dựa vào giản đồ phân tích nhiệt – khối lượng (TGA) (Hình 3.2) có thể tính được lượng tác nhân ghép trên bề mặt các hạt nano theo công thức sau:

$$\text{Lượng tác nhân ghép} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\Delta m \cdot 10^3}{(100 - \Delta m) \cdot M_{\text{tác nhân}}} \quad (1)$$

Trong đó:  $\Delta m$  là khối lượng mẫu bị tổn hao trong khoảng nhiệt độ 100-900°C,  $M_{\text{tác nhân}}$  là khối lượng phân tử của tác nhân.



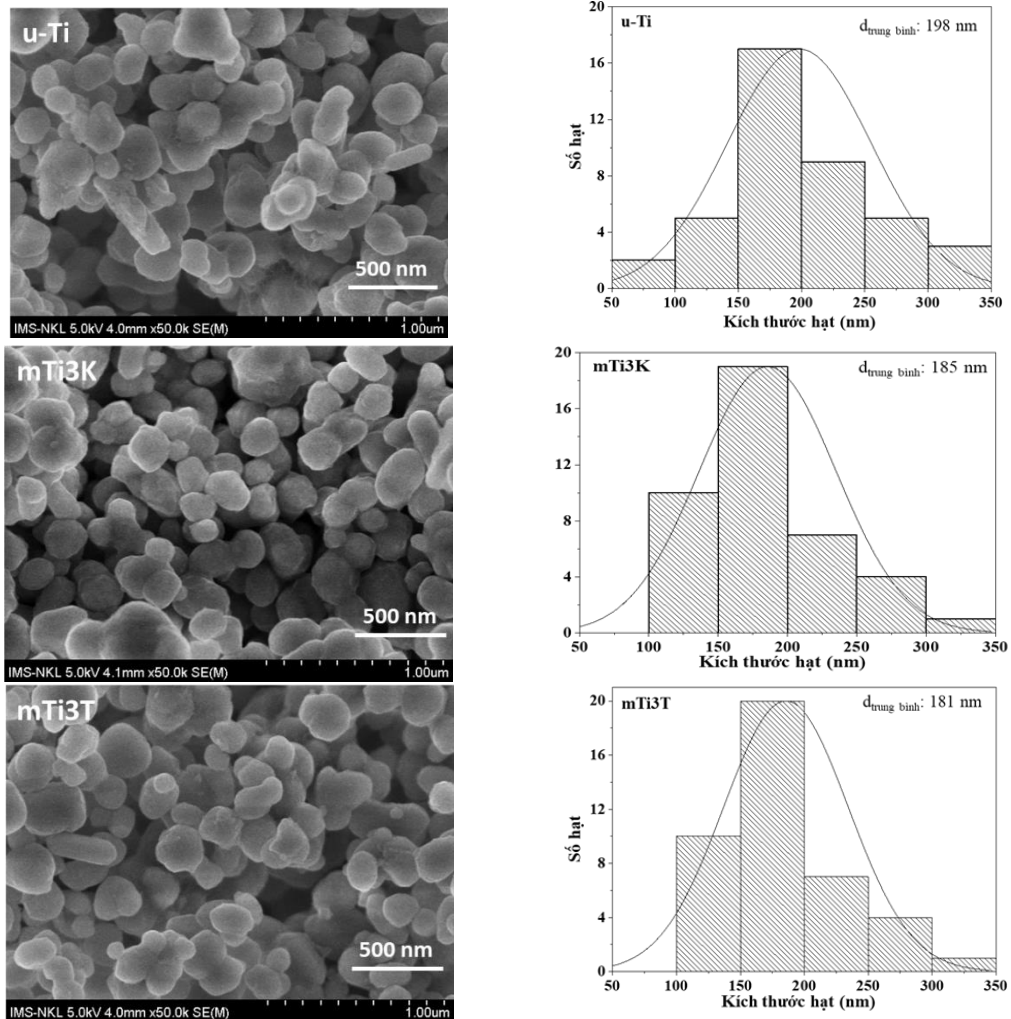
Hình 3.2. Giản đồ TGA và giản đồ vi phân TGA (dTG) của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> ban đầu (u-Ti) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mTi3K) và TMSPM (mTi3T)



Hình 3.3. Sơ đồ minh họa cơ chế biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> với KR-12/TMSPM

Cùng sử dụng hàm lượng ban đầu như nhau, hàm lượng tác nhân KR12 được ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> khá thấp (Bảng 3.1), ít hơn rất nhiều so với hàm lượng TMSPM ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>. Nguyên nhân là do sự khác biệt về khối lượng phân tử và án ngữ không gian của nhóm chức trong tác nhân đã ảnh hưởng tới khả năng phản ứng của nhóm hydroxyl trong titanol (Hình 3.3).

### 3.1.1.3. Phân tích hình thái học



Hình 3.4. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> trước khi biến tính (u-Ti), sau khi biến tính với 3%kl TMSPM (mTi3T) và 3 %kl KR12 (mTi3K)

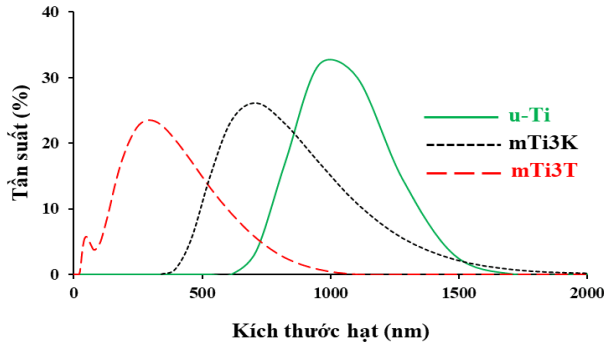
Ảnh FESEM cho thấy hình thái học các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> trước và sau khi biến tính hữu cơ với TMSPM và KR-12 (Hình 3.4) không khác biệt so với hình thái học của hạt nano u-Ti. Quá trình biến tính hữu cơ bề mặt của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> không có tác động đáng kể đến kích thước của chúng.

### 3.1.1.4. Phân tích giản đồ phân bố kích thước hạt

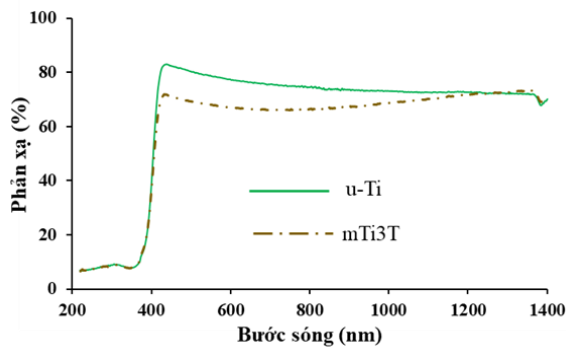
Có thể thấy, khi phân tán trong nước, các hạt nano TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ có khả năng phân tán trong nước tốt hơn so với các hạt nano u-Ti (Hình 3.5). Các hạt nano u-Ti bị kết tụ lại với nhau thành các hạt lớn. Kích thước trung bình của các hạt nano u-Ti phân tán tăng 6 lần so với kích thước trung bình ban đầu của hạt nano u-Ti. Sau khi biến tính hữu cơ, sự kết tụ của mTi3K và mTi3T giảm đáng kể (Bảng 3.2).

Bảng 3.2. Kích thước hạt trung bình của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước

TT	Mẫu	Khoảng phân bố kích thước hạt	Kích thước hạt trung bình
		(nm)	(nm)
1	u-Ti	615 - 1718	1032
2	mTi3K	342 - 1990	788
3	mTi3T	24 - 955	284



Hình 3.5. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> ban đầu (u-Ti) và sau khi biến tính với TMSPM (mTi3T), KR12 (mTi3K)



Hình 3.6. Phổ phản xạ của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> ban đầu (u-Ti) và biến tính hữu cơ với TMSPM (mTi3T)

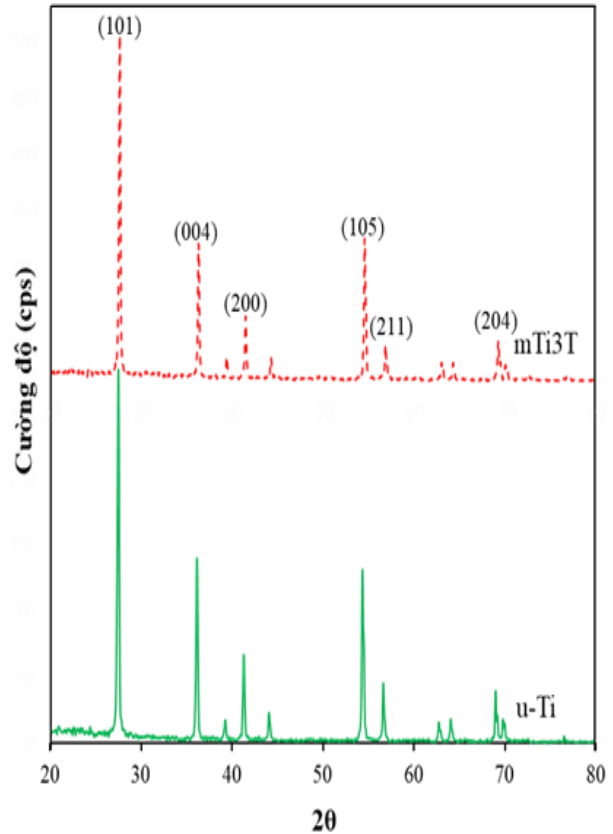
Các hạt nano có năng lượng bề mặt lớn nên khi phân tán vào nước chúng dễ dàng kết tụ lại với nhau thành hạt lớn hơn để giảm năng lượng bề mặt. Quá trình biến tính hữu cơ giúp làm giảm năng lượng bề mặt và tăng tính kỵ nước của nó. Mặt khác, phân tích phổ FTIR cho thấy (mục 3.1.1.1), trong mTi3K và mTi3T vẫn còn nhóm -OH làm cho hạt nano biến tính hữu cơ vẫn có khả năng tương tác với nước tốt. Do đó, làm giảm kích thước hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ khi phân tán trong nước. Các hạt nano mTi3T có khả năng phân tán trong nước tốt hơn so với hạt nano mTi3K là do hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép thành công lên bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> lớn hơn (mục 3.1.1.2). Do đó, hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với 3 %kl TMSPM (mTi3T) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

#### 3.1.1.5. Phân tích phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR

Khả năng phản xạ ánh sáng của hạt nano mTi3T thấp hơn so với hạt nano u-Ti (Hình 3.6). Đó là do các tác nhân silane ghép vào bề mặt hạt nano đã che phủ một phần diện tích bề mặt các hạt nano, do đó, làm giảm khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của hạt nano biến tính hữu cơ. Tuy nhiên, các hạt nano được biến tính với hàm lượng tác nhân ghép silane khá thấp, chỉ với 3 %kl. Vì vậy, sự khác biệt về khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các hạt u-Ti và mTi3T không cao.

#### 3.1.1.6. Phân tích biểu đồ XRD

Không có sự khác biệt giữa biểu đồ XRD của hạt nano u-Ti và mTi3T (Hình 3.7). Kết quả này cho thấy quá trình biến tính hữu cơ bề mặt hạt nano R-TiO<sub>2</sub> bằng tác nhân TMSPM không làm thay đổi/ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của hạt nano R-TiO<sub>2</sub>.



Hình 3.7. Biểu đồ XRD của nano R-TiO<sub>2</sub> ban đầu (u-Ti) và sau biến tính với 3%kl TMSPM (mTi3T)

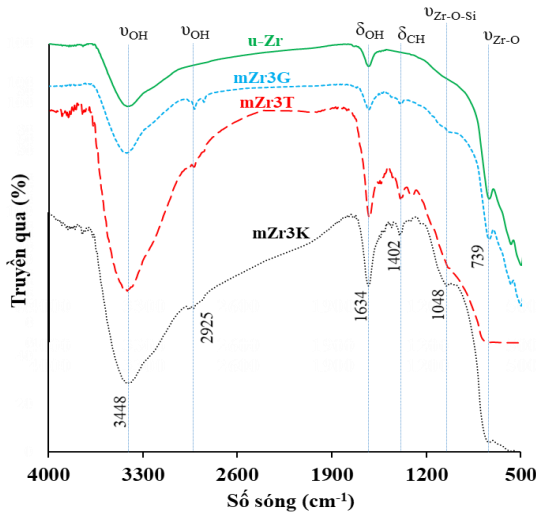
Như vậy, các đặc trưng, tính chất của hạt nano  $R\text{-TiO}_2$  biến tính hữu cơ cho thấy, hạt nano  $R\text{-TiO}_2$  biến tính với TMSPM có khả năng phân tán và ổn định tốt hơn so với hạt nano  $R\text{-TiO}_2$  biến tính với KR12. Do đó,  $R\text{-TiO}_2$  biến tính với TMSPM được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.1.2. Đặc trưng, tính chất của hạt nano $ZrO_2$ biến tính hữu cơ

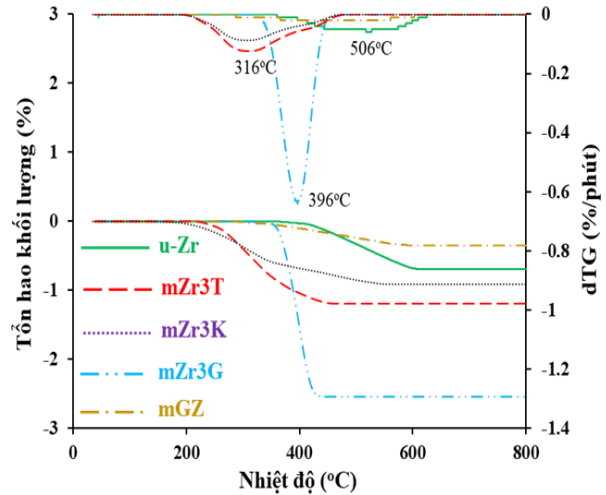
Trong nghiên cứu này, các hạt nano  $ZrO_2$  đã được biến tính với 03 loại tác nhân ghép: tác nhân ghép silane [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane (TMSPM), (3-glycidioxypropyl)triethoxysilane (GPTES) và tác nhân ghép titanate - isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate (KR-12) với hàm lượng tác nhân hữu cơ ban đầu là 3 %kl (so với khối lượng nano  $ZrO_2$ ) lần lượt được ký hiệu là mZr3T, mZr3G và mZr3K. Các đặc trưng, tính chất của hạt nano  $ZrO_2$  chưa biến tính (u-Zr) và biến tính hữu cơ được trình bày dưới đây.

#### 3.1.2.1. Phân tích phổ hồng ngoại

So với phổ FTIR của hạt nano u-Zr (Hình 3.8), phổ FTIR của  $ZrO_2$  biến tính hữu cơ có xuất hiện các đỉnh hấp thụ mới ở  $2925$  và  $1402\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng liên kết C – H (nhóm  $CH_2$ ) có trong các tác nhân biến tính hữu cơ. Mặt khác, trong phổ của mZr3T và mZr3G còn xuất hiện đỉnh hấp thụ ở  $1048\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho liên kết Zr – O – Si. Trong phổ của mZr3K cũng xuất hiện đỉnh hấp thụ ở  $1045\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Ti – O. Kết quả này là minh chứng cho các hạt nano  $ZrO_2$  đã được biến tính thành công bởi các tác nhân hữu cơ.



Hình 3.8. Phổ FTIR của hạt nano  $ZrO_2$  ban đầu (u-Zr) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mZr3K), TMSPM (mZr3T), GPTES (mZr3G)



Hình 3.9. Giản đồ TGA và dTG của các hạt nano  $ZrO_2$  ban đầu (u-Zr), biến tính với KR12 (mZr3K), TMSPM (mZr3T), GPTES (mZr3G) và hỗn hợp GPTES (đã thủy phân) với nano  $ZrO_2$  (mGZ)

#### 3.1.2.2. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano $ZrO_2$

Để dàng nhận thấy, hình dạng của đường phân tích nhiệt khối lượng của hỗn hợp GPTES (đã thủy phân) với các hạt nano  $ZrO_2$  (mGZ) cũng tương tự đối với các hạt nano  $ZrO_2$  chưa biến tính (Hình 3.9).

Bảng 3.3. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano  $ZrO_2$

Mẫu	Tổn hao khối lượng tại $900^\circ\text{C}$ (%)	Nhiệt độ phân hủy cực đại ( $^\circ\text{C}$ )	Khối lượng phân tử tác nhân ghép (đ.v.C)	Hàm lượng tác nhân được ghép lên bề mặt hạt (mmol/g)
u-Zr	0,69	506	-	-
mZr3K	0,91	308	1311	$1,6 \cdot 10^{-3}$
mZr3T	1,19	316	248	0,02
mZr3G	2,54	396	278	0,068

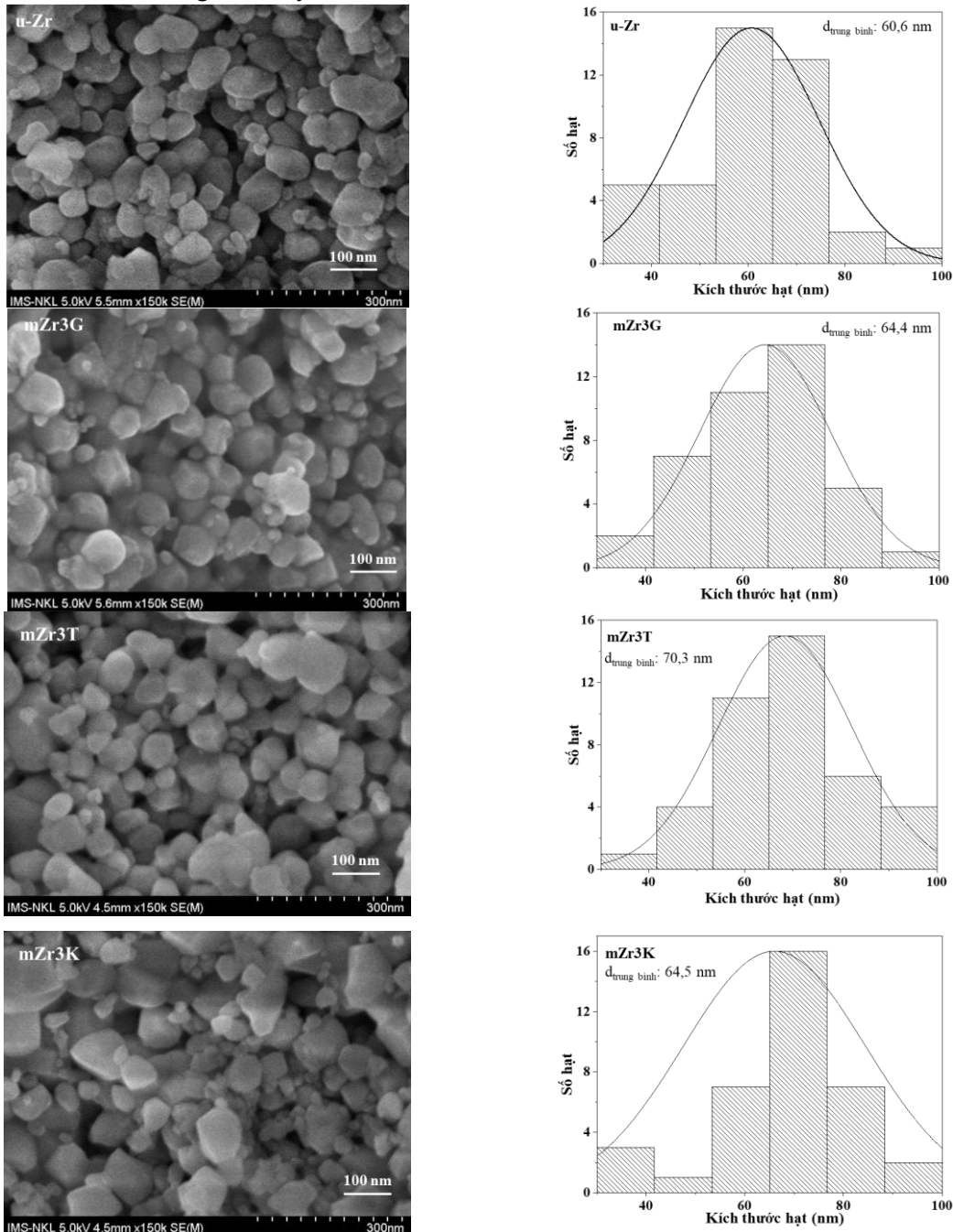
Tổn hao khối lượng của mGZ và u-Zr diễn ra ở khoảng nhiệt độ  $400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$  với nhiệt độ phân hủy cực đại  $506\text{ }^\circ\text{C}$ . Điều này chứng tỏ khi không có gia nhiệt, không xảy ra phản ứng tách nước giữa nhóm OH của silanol và nhóm OH có trên bề mặt hạt nano và các silanol không tham gia phản ứng ghép lên bề mặt hạt nano đã bị rửa hết.



Dựa vào tổn hao khối lượng của hạt nano  $ZrO_2$  trước và sau khi biến tính có thể tính được lượng tác nhân ghép trên bề mặt các hạt nano  $ZrO_2$  theo công thức (1) (ở mục 3.1.1.2) (Bảng 3.3). Có thể thấy hàm lượng tác nhân GPTES ghép vào bề mặt hạt nano là lớn nhất do án ngữ không gian của nhóm chức hữu cơ trong GPTES thấp nhất (như giải thích ở mục 3.1.1.2).

### 3.1.2.3. Phân tích hình thái học

Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng (Hình 3.10) cho thấy sau khi biến tính hữu cơ, kích thước hạt nano  $ZrO_2$  không thay đổi nhiều, có kích thước tương tự như hạt nano u-Zr. Như vậy, quá trình biến tính hữu cơ bề mặt không làm thay đổi kích thước hạt nano  $ZrO_2$ .



Hình 3.10. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano  $ZrO_2$  ban đầu (u-Zr), được biến tính với TMSPM (mZr3T), KR12 (mZr3K), GPTES (mZr3G)

### 3.1.2.4. Phân tích gián tiếp phân bố kích thước hạt

Có thể thấy khi phân tán vào nước các hạt nano  $ZrO_2$  biến tính hữu cơ có khả năng phân tán tốt hơn, ổn định hơn so với hạt nano  $ZrO_2$  chưa biến tính (Hình 3.11). Và các hạt  $ZrO_2$  biến tính GPTES có khả năng phân tán trong nước tốt nhất, với kích thước hạt phân tán trung bình nhỏ nhất (Bảng 3.4).

Bảng 3.4. Kích thước hạt trung bình của nano  $ZrO_2$  trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước

TT	Mẫu	Khoảng phân bố kích thước hạt (nm)	Kích thước hạt trung bình (nm)
1	u-Zr	193 - 655	345
2	mZr3K	171 - 513	313
3	mZr3T	171 - 655	301
4	mZr3G	134 - 585	255

Như vậy, các hạt nano  $ZrO_2$  biến tính GPTES ổn định trong nước tốt nhất so với hạt nano  $ZrO_2$  biến tính bằng các tác nhân khác. Do đó, các hạt nano  $ZrO_2$  biến tính GPTES được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

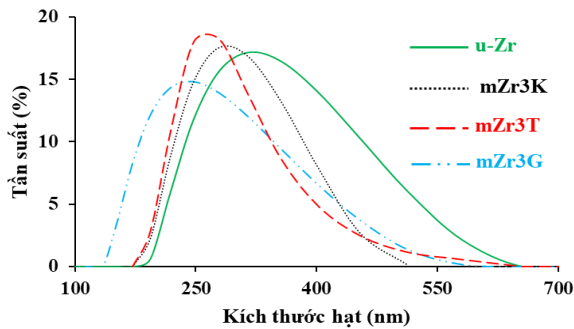
### 3.1.2.5. Phân tích phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR

Có thể thấy khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các hạt nano mZr3G thấp hơn so với hạt nano u-Zr (Hình 3.12) và sự khác biệt khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của hạt nano u-Zr và mZr3G không cao.

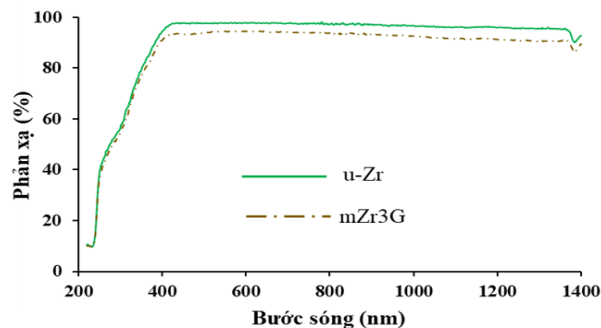
### 3.1.2.6. Phân tích giản đồ XRD

So sánh giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G (Hình 3.13) cho thấy không có sự khác biệt giữa hai giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G.

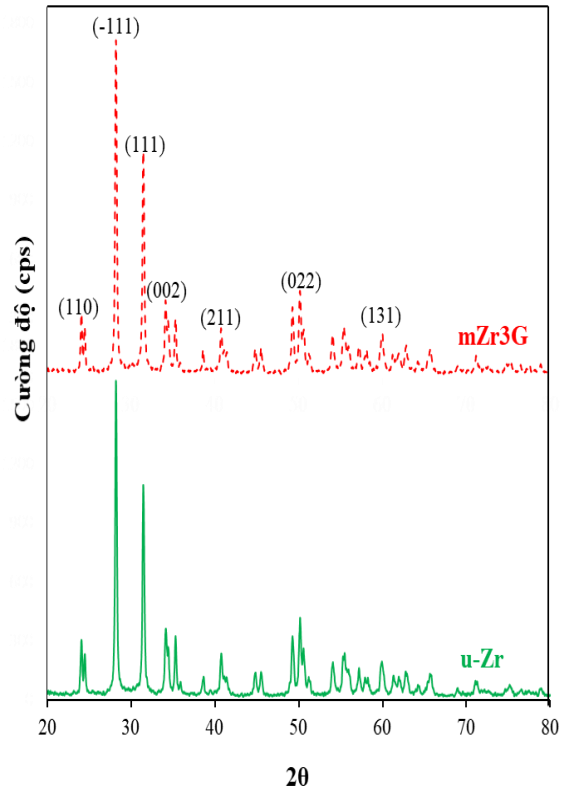
Như vậy, kết quả nghiên cứu biến tính hữu cơ bề mặt các hạt nano  $ZrO_2$  bằng các tác nhân ghép KR12, TMSPM, GPTES cho thấy, với cùng hàm lượng tác nhân biến tính (3%kl so với hạt nano), lượng GPTES ghép vào bề mặt các hạt nano  $ZrO_2$  là lớn nhất. Do đó, hạt nano mZr3G ổn định và có tính chất tốt nhất. Do đó, hạt nano  $ZrO_2$  biến tính hữu cơ bằng GPTES được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.11. Giản đồ phân bố kích thước hạt của nano  $ZrO_2$  ban đầu (u-Zr) và biến tính với TMSPM (mZr3T), KR12 (mZr3K), GPTES (mZr3G)



Hình 3.12. Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano  $ZrO_2$  trước khi biến tính (u-Zr) và sau khi biến tính hữu cơ với GPTES (mZr3G)



Hình 3.13. Giản đồ XRD của các hạt nano  $ZrO_2$  trước khi biến tính (u-Zr) và sau khi biến tính hữu cơ với GPTES (mZr3G)

## 3.2. Đặc trưng, tính chất của màng sơn acylic nhũ tương chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub>

### 3.2.1. Ảnh hưởng hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ đến tính chất màng sơn

Tính chất của màng sơn nanocomposite phụ thuộc nhiều vào khả năng phân tán và hàm lượng hạt nano

oxide kim loại. Do đó, việc xác định hàm lượng thích hợp của hạt nano oxide kim loại biến tính hữu cơ trong màng sơn và hàm lượng thích hợp tác nhân hữu cơ biến tính hạt nano oxide kim loại là rất cần thiết. Trong nghiên cứu này, độ bền mài mòn cát rơi được dùng để xác định hàm lượng tác nhân biến tính thích hợp cũng như hàm lượng hạt nano biến tính hữu cơ thích hợp.

### 3.2.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân biến tính

Đã xác định ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân TMSPM dùng để biến tính hạt nano R-TiO<sub>2</sub> (mTixT, trong đó x = 1, 3, 5, 10 và 20 %kl TMSPM so với nano R-TiO<sub>2</sub>) tới độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> (Bảng 3.5). Sự khác biệt giữa về độ bền mài mòn cát rơi của các màng sơn được xác định bằng phân tích thống kê ANOVA kết hợp với phân tích chuyên sâu Tukey HSD (Bảng 3.6).

Bảng 3.5. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A0	84 ± 3,35	Thống kê F: 287,8 Giá trị p: 8,1.10 <sup>-24</sup>
AuT	135 ± 3,83	
A2mTi1T	174 ± 4,24	
A2mTi3T	187 ± 6,62	
A2mTi5T	142 ± 3,25	
A2mTi10T	128 ± 2,33	
A2mTi20T	125 ± 2,86	

Bảng 3.6. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD về sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi của các màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A0 vs AuT	25,6	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mTi1T	45,1	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mTi3T	51,6	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mTi5T	29,1	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mTi10T	22,2	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mTi20T	20,6	0,001	p < 0,05
AuT vs A2mTi1T	19,4	0,001	p < 0,05
AuT vs A2mTi3T	25,9	0,001	p < 0,05
AuT vs A2mTi5T	3,4	0,223	Không có sự khác biệt
AuT vs A2mTi10T	3,5	0,202	Không có sự khác biệt
AuT vs A2mTi20T	5,0	0,020	p < 0,05
A2mTi1T vs A2mTi3T	6,5	0,001	p < 0,05
A2mTi1T vs A2mTi5T	15,9	0,001	p < 0,05
A2mTi1T vs A2mTi10T	22,9	0,001	p < 0,05
A2mTi1T vs A2mTi20T	24,4	0,001	p < 0,05
A2mTi3T vs A2mTi5T	22,5	0,001	p < 0,05
A2mTi3T vs A2mTi10T	29,4	0,001	p < 0,05
A2mTi3T vs A2mTi20T	30,9	0,001	p < 0,05
A2mTi5T vs A2mTi10T	6,9	0,001	p < 0,05
A2mTi5T vs A2mTi20T	8,5	0,001	p < 0,05
A2mTi10T vs A2mTi20T	1,5	0,899	Không có sự khác biệt

Kết quả cho thấy, màng sơn acrylic chứa hạt nano R-TiO<sub>2</sub> chưa biến tính (AuT) có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn 1,6 lần so với màng sơn acrylic không chứa phụ gia (A0). Sự cải thiện này là do độ cứng cao của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>, khi kết hợp với màng sơn, làm tăng độ cứng và độ bền mài mòn của màng sơn. Hơn nữa, kích thước nhỏ của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> cho phép chúng điền đầy các khuyết tật trong màng sơn, tạo cấu trúc chặt chẽ hơn và cải thiện tính chất cơ học như độ bền mài mòn cát rơi. Tuy nhiên, hạt nano vô cơ thường không

phân tán tốt trong chất tạo màng hữu cơ và không tối đa hóa hiệu quả tính chất của chúng. Biến tính hữu cơ đã làm tăng khả năng tương hợp của nano R-TiO<sub>2</sub> và polyacrylic. Do đó, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mTi1T và A2mTi3T cao hơn màng sơn AuT. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng TMSPM lên  $\geq 5$  %kl, độ bền mài mòn cát rơi lại giảm. Có thể khi tăng hàm lượng TMSPM lên cao, tạo thành một lớp hữu cơ trên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và TMSPM bị polymer hóa tạo thành một pha mới trong nền nhựa, dẫn đến tăng khuyết tật và giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn. Vì vậy, màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ

Đã xác định ảnh hưởng của hàm lượng mTi3T tới độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic (được ký hiệu AxmTi3T, với x=0.5, 1, 2 và 4 % kl mTi3T) (Bảng 3.7). Sự khác biệt giữa các màng sơn được xác định bằng phân tích thống kê ANOVA kết hợp với phân tích chuyên sâu Tukey HSD (Bảng 3.8).

Bảng 3.7. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau

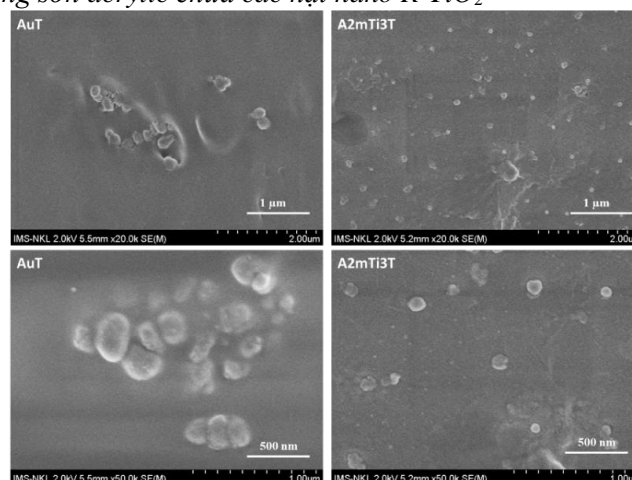
Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A0.5mTi3T	158 ± 2,88	Thống kê $F = 23,1$ Giá trị $p = 4,6 \cdot 10^{-24}$
A1mTi3T	173 ± 5,08	
A2mTi3T	187 ± 6,62	
A4mTi3T	173 ± 4,46	

Bảng 3.8. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với 3%kl TMSPM ở các hàm lượng khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A0.5mTi3T và A1mTi3T	6,1	0,002	$p < 0,05$
A0.5mTi3T và A2mTi3T	11,8	0,001	$p < 0,05$
A0.5mTi3T và A4mTi3T	6,2	0,002	$p < 0,05$
A1mTi3T và A2mTi3T	5,7	0,004	$p < 0,05$
A1mTi3T và A4mTi3T	0,1	0,899	Không có sự khác biệt
A2mTi3T và A4mTi3T	5,6	0,005	$p < 0,05$

Kết quả cho thấy, tăng hàm lượng hạt nano mTi3T tăng độ bền mài mòn, nhưng khi hàm lượng tăng lên 4 %kl, độ bền mài mòn lại giảm. Màng sơn A2mTi3T có độ bền mài mòn cao nhất, đạt 187 L/mil. Hạt nano R-TiO<sub>2</sub> được biến tính hữu cơ tăng cường phân tán, điền đầy khuyết tật và gia cường màng sơn acrylic, nâng cao độ bền mài mòn. Tuy nhiên, tăng hàm lượng lên 4 %kl có thể gây kết tụ và giảm độ bền mài mòn cát rơi. Vì vậy, màng sơn A2mTi3T được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.1.3. Hình thái học của màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>



Hình 3.14. Ảnh FESEM của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> chưa biến tính (AuT) và biến tính với 3 %kl TMSPM (A2mTi3T)

Ảnh FESEM (Hình 3.14) cho thấy, màng sơn AuT (có các hạt nano u-Ti bị kết tụ tạo thành các hạt với kích thước lớn hơn. Sau khi được biến tính hữu cơ, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> đã phân tán trong màng sơn khá đồng đều với kích thước hạt R-TiO<sub>2</sub> khoảng 100 nm và ít bị kết tụ hơn so với màng sơn AuT.

Như vậy, so với u-Ti, mTi3T có khả năng phân tán tốt trong nền nhựa acrylic, góp phần làm tăng tính chất cơ học của màng sơn. Do đó, màng sơn A2mTi3T được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của hạt nano ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ đến tính chất của màng sơn acrylic

#### 3.2.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân biến tính

Đã xác định ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân GPTES dùng để biến tính hạt nano ZrO<sub>2</sub> (mZrxG, trong đó x = 1, 3, 5, 10 và 20 %kl GPTES so với nano ZrO<sub>2</sub>) tới độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano ZrO<sub>2</sub> (Bảng 3.9). Sự khác biệt giữa các màng sơn được xác định bằng phân tích thống kê ANOVA kết hợp với phân tích chuyên sâu Tukey HSD (Bảng 3.10). Kết quả cho thấy, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn chứa hạt nano ZrO<sub>2</sub> (AuZ) không khác biệt so với của màng sơn A0 do các hạt ZrO<sub>2</sub> phân tán kém. Sau khi biến tính hữu cơ, hạt nano ZrO<sub>2</sub> phân tán tốt hơn cho độ bền mài mòn cát rơi cao hơn. Màng sơn chứa hạt mZr3G có độ bền cao nhất và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.9. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2%kl các hạt nano ZrO<sub>2</sub> khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A0	84 ± 3,35	Thống kê F = 316, Giá trị p = 2,2.10 <sup>-24</sup>
AuZ	77 ± 2,64	
A2mZr1G	156 ± 3,4	
A2mZr3G	174 ± 3,6	
A2mZr5G	155 ± 7,1	
A2mZr10G	151 ± 5,7	
A2mZr20G	150 ± 6,9	

Bảng 3.10. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD về sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi của các màng sơn acrylic chứa các hạt nano ZrO<sub>2</sub> khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A0 vs AuZ	2,8	0,466	Không có sự khác biệt
A0 vs A2mZr1G	33,0	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mZr3G	41,0	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mZr5G	32,4	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mZr10G	30,7	0,001	p < 0,05
A0 vs A2mZr20G	34,9	0,001	p < 0,05
AuZ vs A2mZr1G	35,7	0,001	p < 0,05
AuZ vs A2mZr3G	43,7	0,001	p < 0,05
AuZ vs A2mZr5G	35,1	0,001	p < 0,05
AuZ vs A2mZr10G	33,5	0,001	p < 0,05
AuZ vs A2mZr20G	37,6	0,001	p < 0,05
A2mZr1G vs A2mZr3G	8,0	0,001	p < 0,05
A2mZr1G vs A2mZr5G	0,6	0,899	Không có sự khác biệt
A2mZr1G vs A2mZr10G	2,2	0,661	Không có sự khác biệt
A2mZr1G vs A2mZr20G	1,8	0,804	Không có sự khác biệt
A2mZr3G vs A2mZr5G	8,6	0,001	p < 0,05
A2mZr3G vs A2mZr10G	10,2	0,001	p < 0,05
A2mZr3G vs A2mZr20G	6,1	0,003	p < 0,05
A2mZr5G vs A2mZr10G	1,6	0,899	Không có sự khác biệt
A2mZr5G vs A2mZr20G	2,5	0,566	Không có sự khác biệt
A2mZr10G vs A2mZr20G	4,1	0,083	Không có sự khác biệt

### 3.2.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano $ZrO_2$ biến tính hữu cơ

Đã xác định ảnh hưởng của hàm lượng mZr3G tới độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic (được ký hiệu AxmZr3G, với x=0.5, 1, 2, 3 và 5 % kl mZr3G) (Bảng 3.11). Sự khác biệt giữa các màng sơn được xác định bằng phân tích thống kê ANOVA kết hợp với phân tích chuyên sâu Tukey HSD (Bảng 3.12).

Bảng 3.11. Độ bền mài mòn cát rơi màng sơn acrylic chứa các hàm lượng mZr3G khác nhau

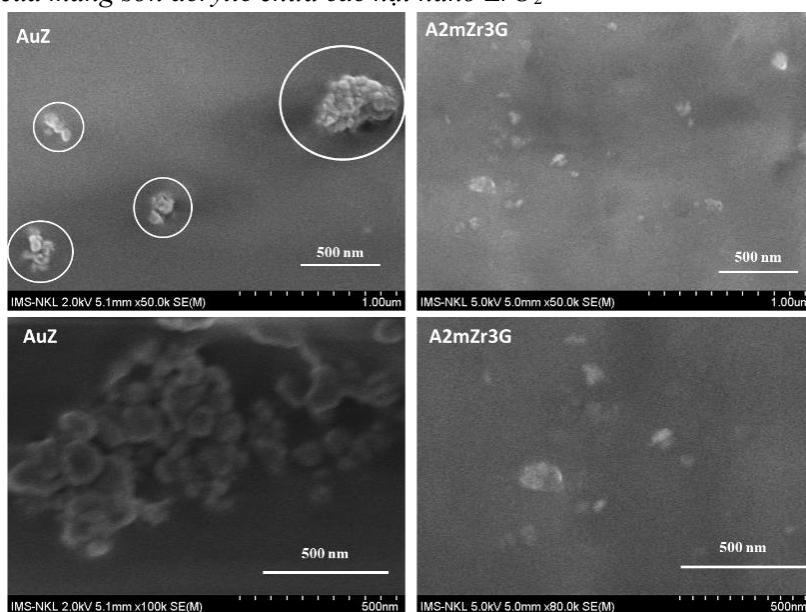
Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A0.5mZr3G	142 ± 4,92	Thống kê F = 24, Giá trị p = 1,66.10 <sup>-7</sup>
A1mZr3G	152 ± 5,69	
A2mZr3G	174 ± 3,6	
A3mZr3G	172 ± 7,52	
A5mZr3G	156 ± 6,9	

Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng mZr3G độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn tăng, nhưng khi hàm lượng mZr3G cao hơn 2%kl thì độ bền mài mòn cát rơi lại tăng chậm dần và giảm đi. Màng sơn acrylic chứa 2%kl hạt mZr3G có độ bền cao nhất đạt, 174 L/mil và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.12. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa hàm lượng mZr3G khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A0.5mZr3G và A1mZr3G	3,5	0,126	Không có sự khác biệt
A0.5mZr3G và A2mZr3G	11,2	0,001	p < 0,05
A0.5mZr3G và A3mZr3G	10,5	0,001	p < 0,05
A0.5mZr3G và A5mZr3G	4,8	0,021	p < 0,05
A1mZr3G và A2mZr3G	7,7	0,001	p < 0,05
A1mZr3G và A3mZr3G	7,0	0,001	p < 0,05
A1mZr3G và A5mZr3G	1,2	0,898	Không có sự khác biệt
A2mZr3G và A3mZr3G	0,6	0,899	Không có sự khác biệt
A2mZr3G và A5mZr3G	6,4	0,001	p < 0,05
A3mZr3G và A5mZr3G	5,7	0,004	p < 0,05

### 3.2.2.3. Hình thái học của màng sơn acrylic chứa các hạt nano $ZrO_2$



Hình 3.15. Ảnh FESEM của màng sơn acrylic chứa các hạt nano  $ZrO_2$  chưa biến tính (AuZ) và biến tính với 3 %kl GPTES (A2mZr3G) có độ phóng đại khác nhau

Ảnh FESEM (Hình 3.14) cho thấy, màng sơn AuZ chứa có các hạt nano u-Zr bị kết tụ tạo thành các hạt với kích thước lớn hơn. Khi biến tính hạt nano  $ZrO_2$  bởi tác nhân ghép GPTES, các hạt mZr3G phân tán

khá đồng đều trong màng acrylic, sự kết tụ của các hạt nano mZr3G giảm đáng kể. Đó chính là nguyên nhân làm cho độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn chứa hạt nano mZr3G lớn hơn nhiều so với màng sơn acrylic không chứa hạt nano.

Như vậy, so với các hạt nano u-Zr, các hạt nano ZrO<sub>2</sub> biến tính với 3% tác nhân GPTES (mZr3G) có khả năng phân tán tốt hơn trong nền nhựa acrylic, góp phần tăng độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn nên được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của các hạt nano mZr3G và mTi3T đến tính chất của màng sơn acrylic

#### 3.2.3.1. Ảnh hưởng của các hạt nano mZr3G và mTi3T đến độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn

Đã xác định ảnh hưởng của tỉ lệ của mZr3G và mTi3T (mTi3T/mZr3G = 2/0; 1,5/0,5; 1/1; 0,5/1,5 và 0/2 lần lượt được ký hiệu là A2mT, A15TZ, A1TZ, AT15Z và A2mZ) tới độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic (Bảng 3.13).

Bảng 3.13. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic với hàm lượng hạt nano mZr3G và mTi3T khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A2mT	187 ± 6,62	Thống kê F = 18,03 giá trị p = 10 <sup>-4</sup>
A15TZ	188 ± 3,33	
A1TZ	199 ± 3,78	
AT15Z	181 ± 3,14	
A2mZ	172 ± 7,52	

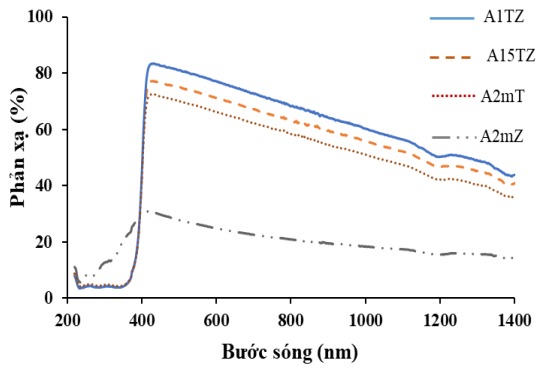
Bảng 3.14. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic với các hàm lượng các hạt nano mZr3G và mTi3T khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A2mT và A15TZ	2,479	0,449	Không có sự khác biệt
A2mT và A1TZ	6,970	0,0042	p < 0,01
A2mT và AT15Z	0,793	0,8999	Không có sự khác biệt
A2mT và A2mZ	4,495	0,0596	Không có sự khác biệt
A15TZ và A1TZ	4,491	0,0598	Không có sự khác biệt
A15TZ và AT15Z	3,272	0,2174	Không có sự khác biệt
A15TZ và A2mZ	6,974	0,0041	p < 0,01
A1TZ và AT15Z	7,763	0,0019	p < 0,01
A1TZ và A2mZ	11,465	0,0010	p < 0,01
AT15Z và A2mZ	3,701	0,1399	Không có sự khác biệt

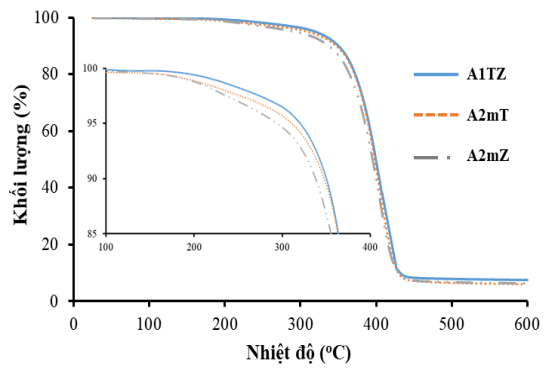
Sự khác biệt giữa các màng sơn được xác định bằng phân tích thống kê ANOVA kết hợp với phân tích chuyên sâu Tukey HSD (Bảng 3.14). Màng sơn kết hợp hai loại hạt nano có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn so với màng sơn chỉ chứa từng loại hạt nano riêng biệt. Sự khác biệt về kích thước của các hạt (hạt nano mTi3T: 160 nm, hạt mZr3G: 60 nm) có thể là một nguyên nhân, vì kích thước nhỏ giúp hạt nano biến tính chèn vào khuyết tật và vi lỗ trong màng sơn, tăng tính đồng nhất và liên tục. Vì vậy, màng sơn A1TZ và A15TZ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

#### 3.2.3.2. Ảnh hưởng các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn

Phổ phản xạ khuếch tán của các màng sơn acrylic chứa các tỉ lệ khối lượng mZr3G/mTi3T khác nhau có sự khác biệt rõ ràng (Hình 3.16). Trong khi sự khác biệt về chiều dày đến của các màng sơn là không đáng kể (Bảng 3.15). Màng sơn chứa đồng thời các hạt nano mTi3T và mZr3G có hiệu suất phản xạ khuếch tán ánh sáng cao hơn so với màng sơn chỉ chứa một loại hạt nano là do hiệu ứng cộng hưởng, tương tác giữa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> khi chúng được kết hợp với nhau. Màng sơn A1TZ có khả năng phản xạ ánh sáng tốt nhất nên được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.16. Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng khác nhau



Hình 3.17. Giảm đồ TGA của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau

Bảng 3.15. Chiều dày trung bình và hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của màng sơn acrylic chứa chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng mZr3G/mTi3T khác nhau

Mẫu	Chiều dày trung bình (µm)	Hệ số phản xạ khuếch tán trung bình (400-1400 nm), (%)
A2mT	59,4 ± 0,29	54,45
A15TZ	59,1 ± 0,43	59,41
A1TZ	57,2 ± 0,34	64,12
A2mZ	58,1 ± 0,79	20,65

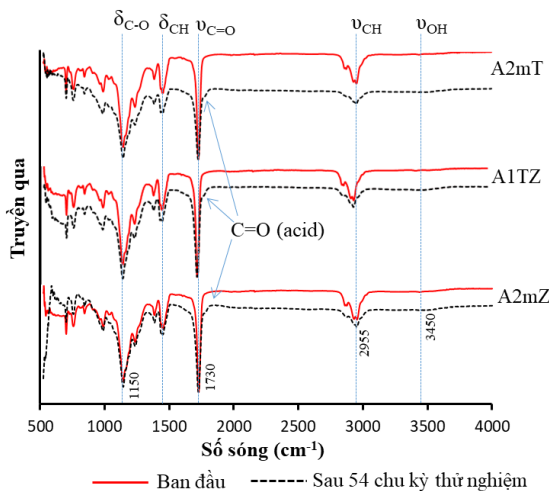
3.2.3.3. Ảnh hưởng các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ bền nhiệt của màng sơn

Giảm đồ TGA (Hình 3.17) cho thấy, màng sơn A1TZ có nhiệt độ bắt đầu tổn hao khối lượng và độ bền nhiệt cao nhất so với các màng sơn khác. Có thể giải thích hiệu ứng này bằng việc hạt nano mTi3T và mZr3G tương tác và chèn vào các khuyết tật và vi lỗ trong màng sơn, cùng với kích thước nhỏ hơn của hạt mZr3G so với hạt mTi3T. Nhờ vào tương tác này, cấu trúc của màng sơn trở nên chặt chẽ, đồng nhất và liên tục hơn, giới hạn tác động của nhiệt độ cao và sự xâm nhập của oxy vào màng sơn.

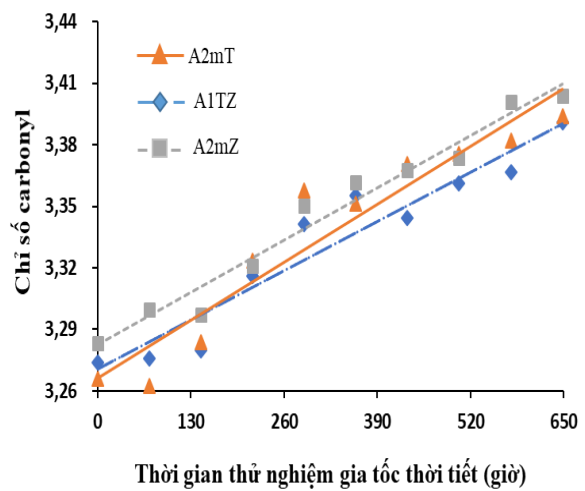
3.2.3.4. Ảnh hưởng các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ bền thời tiết của màng sơn

Thử nghiệm gia tốc thời tiết (thử nghiệm thời tiết nhân tạo) là một trong các phương pháp có hiệu quả để dự đoán nhanh tuổi thọ/thời gian sử dụng của màng sơn polymer. Mức độ suy giảm/già hóa của màng sơn acrylic, có thể được đánh giá thông qua các thay đổi trong hàm lượng các nhóm chức (thông qua phương pháp phổ FTIR là chủ yếu) và tổn hao khối lượng trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết.

- Phân tích phổ FTIR



Hình 3.18. Phổ FTIR của các màng sơn chứa các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau ở thời điểm ban đầu và sau 54 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết



Hình 3.19. Biến đổi chỉ số carbonyl của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết



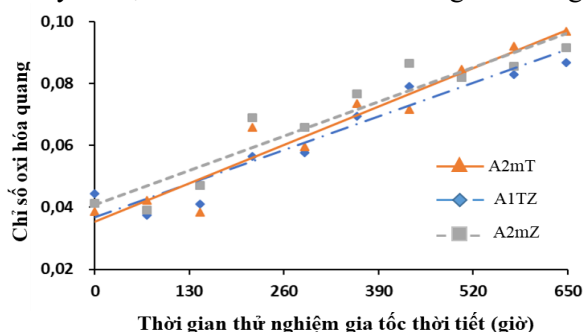
Phân tích phổ FTIR (Hình 3.18) cho thấy, màng sơn sau thử nghiệm gia tốc thời tiết đã xuất hiện một đỉnh hấp thụ mới tại  $1780\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C = O trong nhóm acid carboxylic. So sánh với phổ FTIR của màng sơn trước thử nghiệm gia tốc thời tiết, cường độ của các đỉnh hấp thụ đã có sự biến đổi. Cường độ đỉnh hấp thụ tại  $3440\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho liên kết O – H, đã tăng, trong khi cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các liên kết C = O, C-H và C-O đã giảm.

Để đánh giá độ bền thời tiết của màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết thường dùng chỉ số nhóm carbonyl (CI) và chỉ số oxi hóa quang (PI). Chỉ số này được tính dựa vào cường độ vân phổ đặc trưng cho nhóm carbonyl ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) và nhóm OH ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) so với cường độ của nhóm C-H ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ). Trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết, chỉ số CI (Hình 3.18) và chỉ số PI (Hình 3.19) của các màng sơn acrylic có xu hướng tăng rất nhẹ. Điều này có nghĩa là các màng sơn acrylic chứa các hạt nano biến tính hữu cơ có khả năng chịu thời tiết tốt.

*Bảng 3.16.* Độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số carbonyl và chỉ số oxi hóa quang của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

Mẫu	Đường xu hướng biến đổi chỉ số carbonyl ( $\times 10^{-4}$ )	Đường xu hướng biến đổi chỉ số oxi hóa quang ( $\times 10^{-5}$ )
A1TZ	1,85	8,33
A2mT	2,18	9,54
A2mZ	1,96	8,54

Tuy nhiên độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số CI và PI của các màng sơn là khác nhau. Độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số CI và PI của màng sơn A1TZ là thấp nhất (Bảng 3.16). Nghĩa là, màng sơn này có độ bền thời tiết lớn nhất trong các màng sơn acrylic được khảo sát.



*Hình 3.20.* Biến đổi chỉ số oxi hóa quang của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

- *Tổn hao khối lượng các màng sơn trong thử nghiệm thời tiết*

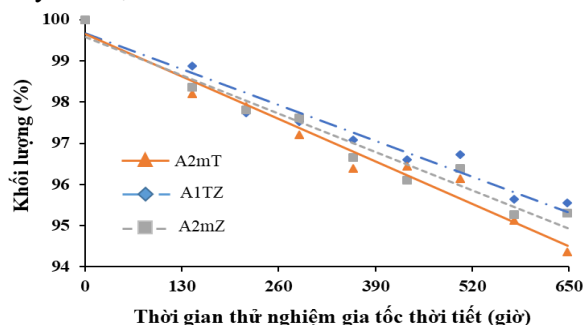
Rõ ràng là thay đổi khối lượng/tổn hao khối lượng của màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết khá nhỏ (Hình 3.21), sau 54 chu kỳ thử nghiệm, khối lượng của màng sơn chỉ giảm khoảng 5 %. Kết quả này, một lần nữa cho thấy các màng sơn acrylic được khảo sát có độ bền thời tiết tốt. Độ dốc đường xu hướng tổn hao khối lượng của màng sơn A1TZ là thấp nhất. Đồng nghĩa màng sơn A1TZ có độ bền thời tiết tốt nhất.

Như vậy, kết hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G cơ có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng nâng cao các tính chất của màng sơn acrylic (độ bền mài mòn cát rơi, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng và độ bền thời tiết) so với màng sơn chỉ chứa 01 loại hạt nano riêng biệt.

### 3.3. Nghiên cứu nâng cao tính chất màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

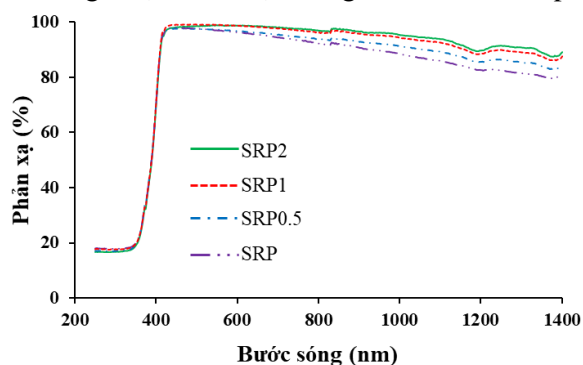
#### 3.3.1. Ảnh hưởng hạt nano biến tính hữu cơ đến khả năng phản xạ của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

Dựa trên các kết quả thu được trong mục 3.2, hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G (với tỉ lệ khối lượng 1/1) được lựa chọn để sử dụng như phụ gia trong sơn phản xạ nhiệt mặt trời (SRP) nền nhựa acrylic nhũ tương. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G khi thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong công thức sơn phản xạ nhiệt mặt trời đã được xác định dựa vào phổ phản xạ khuếch tán của các màng sơn phản xạ nhiệt

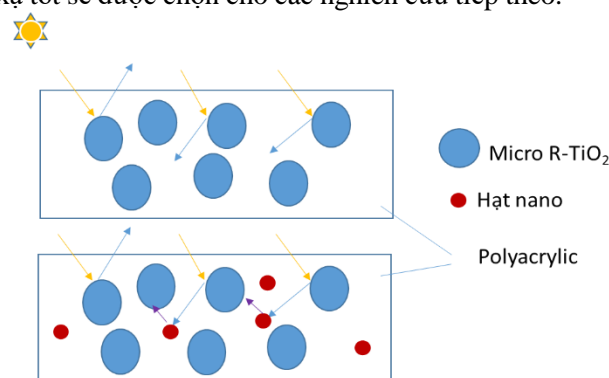


*Hình 3.21.* Xu hướng biến đổi khối lượng của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

mặt trời được đặt tên là SRP, SRP0.5, SRP1 và SRP2. Các màng sơn này có thành phần tương ứng với hàm lượng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G dùng để thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub>, lần lượt là 0%, 0,5%, 1% và 2%. Chi tiết về sự biến đổi này có thể được quan sát dựa trên phổ phản xạ khuếch tán của các màng sơn (Hình 3.22) cũng như chiều dày, độ khuếch tán phản xạ của các màng sơn (Bảng 3.18). Có thể nhận thấy thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub> bằng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G đã đóng góp vào tăng khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời. Một trong những nguyên nhân có thể là do hỗn hợp nano mTi3T + mZr3G có kích thước rất nhỏ và tương thích tốt với nền polyacrylic. Điều này cho phép chúng điền vào các khoảng trống, vi lỗ giữa các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong cấu trúc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời. Nhờ đó, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G đã được cải thiện đáng kể (Hình 3.23). Màng sơn SRP1 có độ phản xạ tốt sẽ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.22. Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời (SRP) chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G dùng thay thế các hạt micro R-TiO<sub>2</sub>



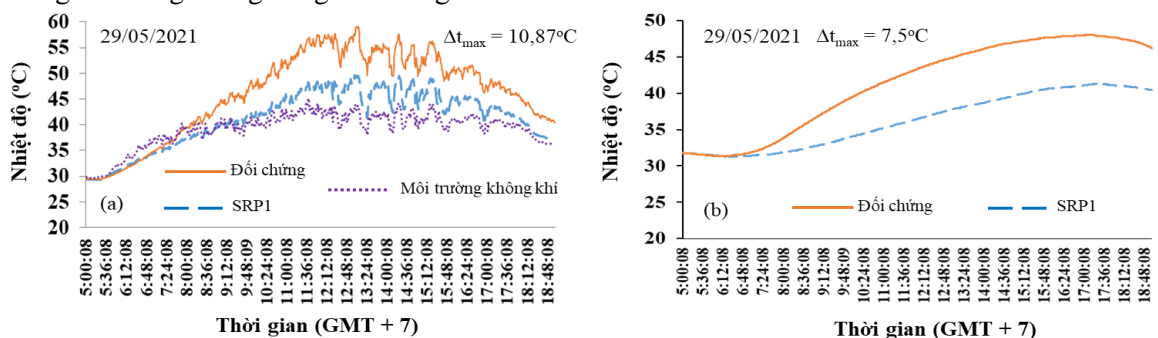
Hình 3.23. Cấu trúc mô phỏng màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời không có và có hỗn hợp hạt nano vô cơ biến tính hữu cơ

Bảng 3.17. Hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời (SRP) chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G dùng thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub>

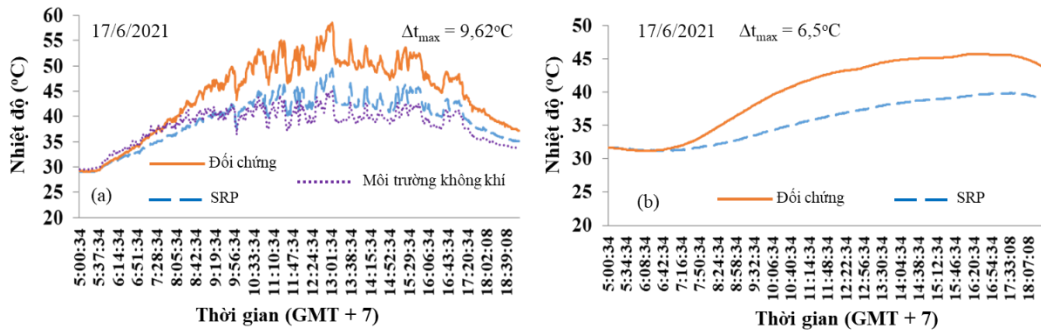
Mẫu	Chiều dày trung bình (μm)	Độ phản xạ khuếch tán ánh sáng trung bình (400 – 1400 nm) %
SRP	100,9 ± 1,34	89,77
SRP0.5	100,1 ± 1,51	91,80
SRP1	99,7 ± 1,44	94,46
SRP2	101,8 ± 1,59	94,89

### 3.3.2. Hiệu năng chống nóng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

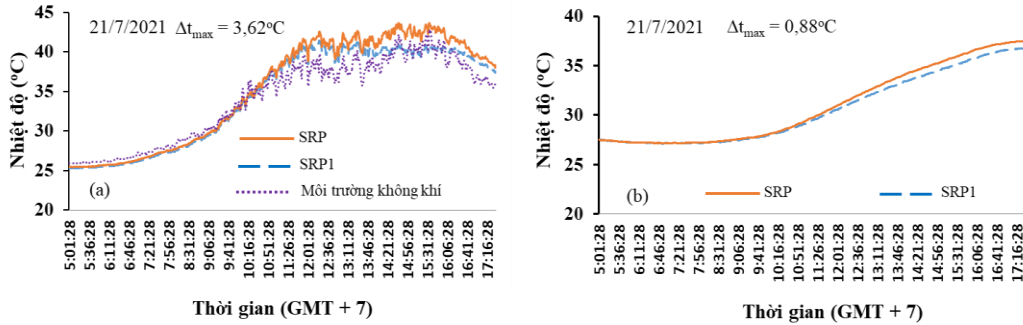
Hiệu năng chống nóng/làm mát của hệ sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa (SRP1) và không chứa (SRP) hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G so với hệ sơn chống thấm (trên cơ sở nhựa acrylic kết hợp với xi măng) đã được xác định. Biến đổi nhiệt độ bề mặt buồng thử nghiệm và nhiệt độ không khí trong buồng thử nghiệm của các hệ sơn được trình bày lần lượt trên các Hình 3.24 - Hình 3.26. Có thể thấy, khi thay thế 1% hạt micro R-TiO<sub>2</sub> đã làm tăng khả năng chống nóng của màng sơn.



Hình 3.24. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a), nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP1 so với buồng đối chứng



Hình 3.25. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a) và nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP so với buồng đối chứng



Hình 3.26. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a) và nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP1 so với buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP

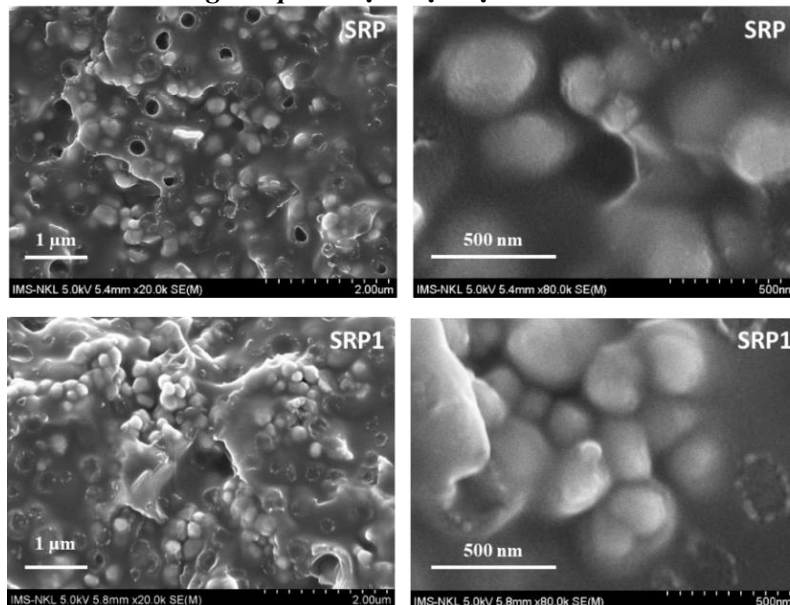
3.3.3. Khả năng thấm nước của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

Có thể thấy độ thấm nước của màng sơn SRP1 thấp hơn đáng kể so với màng sơn SRP (Bảng 3.18). Điều này có nghĩa là màng sơn chứa hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G có khả năng chống thấm nước cao hơn so với màng sơn không chứa hỗn hợp hạt nano biến tính.

Bảng 3.18. Độ thấm nước của các màng sơn SRP và SRP1

Mẫu màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	Độ thấm nước (g. m <sup>-2</sup> h <sup>-0.5</sup> )
SRP	0,0113 ± 0,0005
SRP1	0,0058 ± 0,0004

3.3.4. Hình thái cấu trúc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời



Hình 3.27. Ảnh FESEM bề mặt cắt của màng sơn SRP và SRP1

Ảnh FESEM cho thấy (Hình 3.27), màng sơn SRP không đồng nhất, có nhiều các khuyết tật là các khe, các vi lỗ rỗng. Đối với màng sơn SRP1, chứa hạt nano biến tính hữu cơ mTi3T + mZr3G, cấu trúc màng

son chặt chẽ, đồng nhất hơn, các vi lỗ có kích thước nhỏ hơn và màng son ít khuyết tật hơn so với màng son SRP. Đây chính là nguyên nhân tính chất của màng son SRP1 tốt hơn SRP.

Như vậy, sử dụng các hạt nano biến tính hữu cơ (mTi3T + mZr3G) thay thế các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong công thức son phân nhiệt mặt trời đã cải thiện các tính chất của màng son: khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng, hiệu năng chống nóng và khả năng chống thấm nước của màng son.

#### 3.4. Nghiên cứu nâng cao khả năng kháng vi sinh vật của màng son

Tuổi thọ của màng son hữu cơ chịu ảnh hưởng lớn từ tác động của vi sinh vật. Để tăng thời gian sử dụng của màng son, màng son cần có khả năng kháng vi sinh vật tốt. Trong các công thức son, hạt R-TiO<sub>2</sub> thường được sử dụng làm bột màu do khả năng độ phủ cao. Đặc biệt là R-TiO<sub>2</sub> ở dạng nano với một lượng nhỏ có thể cải thiện các tính chất của màng son như tính chất cơ học, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ ánh sáng mặt trời và độ bền thời tiết. Vì vậy, để giảm tác động của nhiều yếu tố khác nhau, nghiên cứu về các phụ gia kháng vi sinh vật sẽ được tiến hành dựa trên công thức màng son acrylic chứa 2%kl hạt mTi3T (A2mT).

##### 3.4.1. Nghiên cứu màng son acrylic kháng vi sinh vật chứa phụ gia Ag-Zn/zeolite

###### 3.4.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Ag-Zn/zeolite đến độ bền mài mòn cát rơi của màng son acrylic

Độ bền của màng son acrylic chứa 1 %kl Ag-zn/zeolite (AZe) cao hơn gần 2 lần so với màng son không chứa phụ gia (A0) (84 L/mil), nhưng lại nhỏ hơn màng son A2mT (Bảng 3.19). Khi thêm tác nhân Ag-Zn/zeolite vào màng son A2mT với hàm lượng 0,5; 1 và 2%kl (lần lượt được ký hiệu là AmT0.5Ze, AmT1Ze và AmT2Ze) đã làm giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng son. Kết quả phân tích thống kê ANOVA và phân tích chuyên sâu Tukey HSD lại cho thấy không có sự khác biệt nhiều về độ bền mài mòn cát rơi giữa những màng son này (Bảng 3.20). Chứng tỏ, Ag-Zn/zeolite không ảnh hưởng nhiều tới tính chất cơ học của màng son.

Bảng 3.19. Độ bền mài mòn cát rơi của màng son acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
AZe	166 ± 3,84	Thống kê F = 12,4 Giá trị p = 2,9.10 <sup>-5</sup>
A2mT	187 ± 6,62	
AmT0.5Ze	179 ± 3,77	
AmT1Ze	175 ± 4,34	
AmT2Ze	169 ± 3,64	

Bảng 3.20. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng son chứa 2 %kl hạt nano mTi3T kết hợp với Ag-Zn/zeolite ở các hàm lượng khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
AZe và A2mT	8,8	0,001	p < 0,05
AZe và AmT0.5Ze	5,4	0,008	p < 0,05
AZe và AmT1Ze	3,9	0,079	Không có sự khác biệt
AZe và AmT2Ze	1,1	0,899	Không có sự khác biệt
A2mT và AmT0.5Ze	3,4	0,148	Không có sự khác biệt
A2mT và AmT1Ze	4,9	0,017	p < 0,05
A2mT và AmT2Ze	7,7	0,001	p < 0,05
AmT0.5Ze và AmT1Ze	1,5	0,802	Không có sự khác biệt
AmT0.5Ze và AmT2Ze	4,3	0,042	p < 0,05
AmT1Ze và AmT2Ze	2,8	0,295	Không có sự khác biệt

###### 3.4.1.2. Ảnh hưởng của Ag-Zn/zeolite đến hoạt tính kháng khuẩn của màng son

Nhận thấy khả năng kháng khuẩn của màng son được cải thiện đáng kể khi có mặt của Ag-Zn/zeolite, màng son có thể tiêu diệt được 99% vi khuẩn *E. coli* (Bảng 3.21) và *S. aureus* (Bảng 3.22) Khi tăng hàm lượng

phụ gia Ag-Zn/zeolite, khả năng diệt khuẩn của màng sơn tăng. Tuy nhiên, không có sự khác biệt giữa màng sơn AmT1Ze và AmT2Ze. Do đó, màng sơn AmT1Ze được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

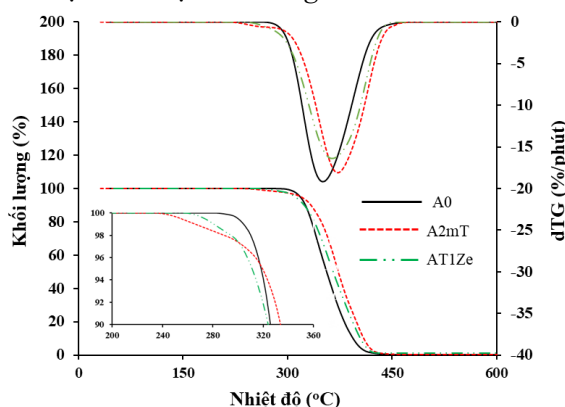
**Bảng 3.21.** Hoạt tính kháng vi khuẩn *E. coli* của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,00 ± 0,04	4,03 ± 0,05	-	-
A2mT	4,00 ± 0,04	4,03 ± 0,05	< 0,1	0
AmT0.5Ze	4,00 ± 0,04	1,52 ± 0,05	2,51 ± 0,1	99,69
AmT1Ze	4,00 ± 0,04	0,04	3,99±0,05	99,99
AmT2Ze	4,00 ± 0,04	0,04	3,99±0,05	99,99

**Bảng 3.22.** Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,08	4,01 ± 0,05	-	-
A2mT	4,08	4,00 ± 0,05	< 0,1	2,28
AmT0.5Ze	4,08	1,72 ± 0,03	2,29 ± 0,08	99,49
AmT1Ze	4,08	0,38 ± 0,01	3,63 ± 0,06	99,98
AmT2Ze	4,08	0,04 ± 0,01	3,97 ± 0,06	99,99

### 3.4.1.3. Ảnh hưởng Ag-Zn/zeolite tới độ bền nhiệt của màng sơn



**Hình 3.28.** Các giản đồ TGA và dTG của màng sơn chứa các thành phần khác nhau

**Bảng 3.23.** Các đặc trưng TGA của màng sơn chứa nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite

Mẫu	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>offset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
A0	321	391	350
A2mT	338	406	372
AT1Ze	324	404	364

Phân tích TGA (Hình 3.28 và Bảng 3.23) cho thấy, màng sơn có chứa thêm tác nhân Ag-Zn/zeolite có độ bền nhiệt thấp hơn so với màng sơn chỉ chứa nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ.

### 3.4.1.4. Ảnh hưởng của Ag-Zn/zeolite tới độ bền thời tiết của màng sơn

#### - Phân tích phổ FTIR

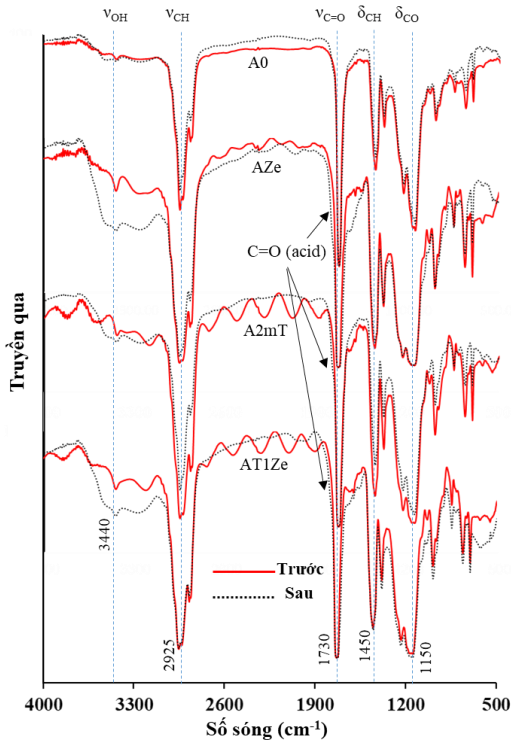
Dựa vào phân tích phổ FTIR của màng sơn trước và sau khi thử nghiệm thời tiết (Hình 3.29) và phân tích biến đổi cường độ các vân phổ (Bảng 3.24) đã xác định biến đổi chỉ số carbonyl (Hình 3.30) và chỉ số oxy hóa

quang (Hình 3.31) của các màng sơn. Nhận thấy, màng sơn A0 có xu hướng tăng chỉ số CI lớn nhất nhưng lại tăng chỉ số PI nhỏ nhất.

Bảng 3.24. Biến đổi các hấp thụ đặc trưng các nhóm định chức trong màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trước và sau thử nghiệm gia tốc thời tiết

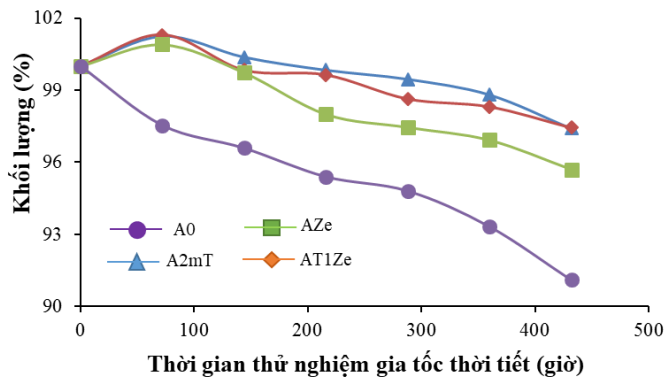
Vân phổ (cm <sup>-1</sup> )	Đặc trưng của nhóm định chức	Trước	Sau	Ghi nhận
3440	Dao động hóa trị của liên kết O-H	+	+	Tăng
2925	Dao động hóa trị của liên kết C-H	+	+	Giảm
1780	Dao động hóa trị của liên kết C=O (trong nhóm acid)	-	+	Mới xuất hiện
1730	Dao động hóa trị của liên kết C=O (nhóm carbonyl)	+	+	Thay đổi không rõ ràng
1450	Dao động biến dạng của liên kết C-H	+	+	Giảm
1150	Dao động hóa trị của liên kết C-O	+	+	Giảm

Chú thích: “+” có hấp thụ; “-” Không có hấp thụ

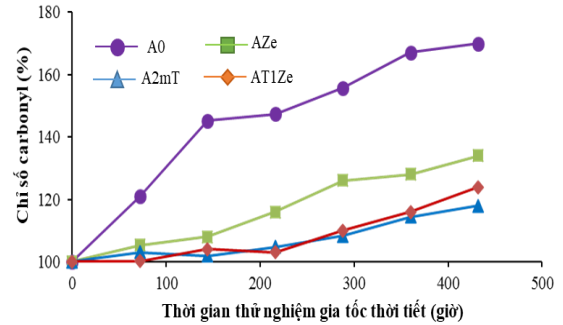


Hình 3.30. Phổ FTIR của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trước và sau (36 chu kỳ - 432 giờ) thử nghiệm gia tốc thời tiết

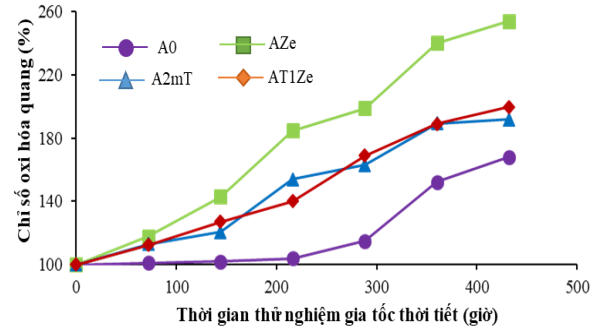
- Biến đổi khối lượng của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite



Hình 3.32. Biến đổi khối lượng của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết



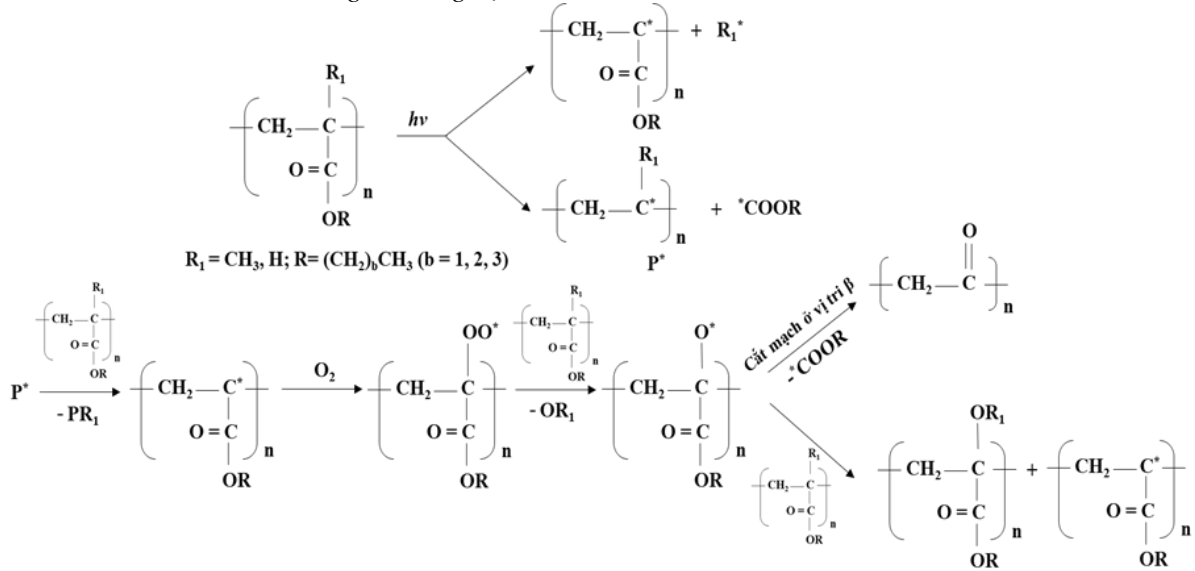
Hình 3.29. Biến đổi chỉ số carbonyl của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết.



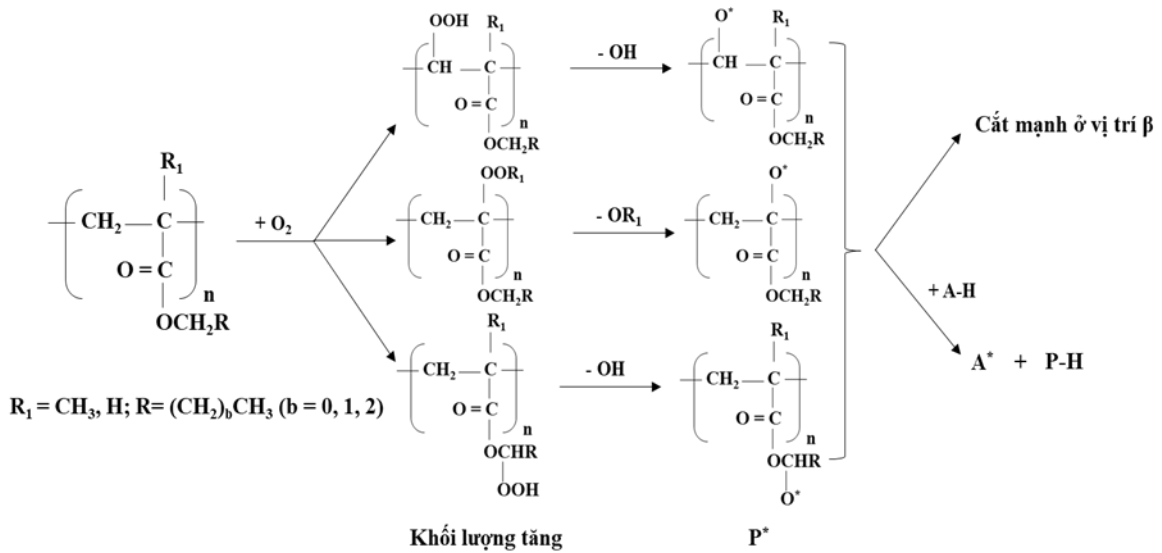
Hình 3.31. Biến đổi chỉ số oxi hóa quang của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

Trong quá trình thử nghiệm, khối lượng của các màng sơn acrylic chứa phụ gia có xu hướng tăng trong 72 giờ đầu thử nghiệm gia tốc thời tiết (Hình 3.32). Sau đó, khối lượng của các màng sơn này mới có xu hướng giảm. Nguyên nhân của sự khác biệt này là do cơ chế suy giảm của các màng sơn acrylic chứa và không chứa các chất phụ gia khác nhau là khác nhau (Hình 3.32 và Hình 3.33).

Như vậy, phụ gia Ag-Zn/zeolite không tăng cường tính chất của màng sơn acrylic (độ bền mài mòn cát rơi, độ bền nhiệt và độ bền thời tiết) như các hạt nano mTi3T. Tuy nhiên, màng sơn acrylic chứa Ag-Zn/zeolite có khả năng diệt khuẩn tốt. Màng sơn acrylic chứa 1 %kl Ag-Zn/zeolite có khả năng tiêu diệt 99 % số lượng vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* sau 24 giờ thử nghiệm.



Hình 3.33. Giả thiết cơ chế phản ứng phân hủy quang hoá màng sơn acrylic không chứa phụ gia trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết



Hình 3.34. Giả thiết cơ chế kích hoạt các phân tử oxy tấn công vào các mạch polyacrylic dẫn đến tổn hao khối lượng màng sơn acrylic chứa phụ gia trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

### 3.4.2. Nghiên cứu màng sơn kháng vi sinh vật trên cơ sở OIT

#### 3.4.2.1. Ảnh hưởng hàm lượng OIT đến khả năng kháng khuẩn của màng sơn

2-Octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT) có thể ức chế sự phát triển của các vi sinh vật ở nồng độ rất nhỏ (nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) của OIT trong khoảng 2,5-10 phần triệu (ppm)). Vì vậy, trong đề tài này, hàm lượng OIT rất nhỏ là 0,1 %, 0,2 % và 0,5 % để khảo sát khả năng kháng vi sinh vật của màng sơn acrylic A2mT mà không khảo sát ảnh hưởng hàm lượng OIT tới tính chất cơ học (độ bền mài mòn cát rơi) và độ bền nhiệt của màng sơn. Kết quả thử nghiệm cho thấy OIT không có hoạt tính kháng khuẩn với 2 chủng vi khuẩn *E. coli* (Bảng 3.25) và *S. aureus* (Bảng 3.26).

Bảng 3.25. Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn *E. coli*

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,00 ± 0,04	4,03	-	-
A2mT/0,1 %kl OIT	4,00 ± 0,04	4,03	< 0,1	0
A2mT/0,2 %kl OIT	4,00 ± 0,04	4,03	< 0,1	0
A2mT/0,5 %kl OIT	4,00 ± 0,04	4,03	< 0,1	0

Bảng 3.26. Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn *S. aureus*

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	-	-
A2mT/0,1 %kl OIT	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	< 0,1	0
A2mT/0,2 %kl OIT	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	< 0,1	0
A2mT/0,5 %kl OIT	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	< 0,1	0

## 3.4.2.2. Khả năng kháng nấm mốc của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau và Ag-Zn/zeolite

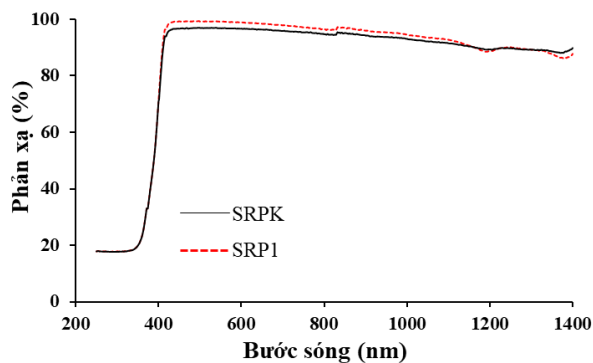
Bảng 3.27. Khả năng chống nấm mốc của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau và 1 %kl Ag-Zn/zeolite

Tên mẫu	Thời gian đánh giá	Phần trăm diện tích bề mặt nhiễm mốc (%)	Cấp độ kháng nấm
A2mT/0,1 %kl OIT	28 ngày	0	1
A2mT/0,2 %kl OIT	28 ngày	0	0
A2mT/0,5 %kl OIT	28 ngày	0	0
AT1Ze	28 ngày	11	2b
AT1Ze/0,1 %kl OIT	28 ngày	0	0

Màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ kết hợp với OIT không có khả năng diệt các vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* với hàm lượng OIT 0,1 – 0,5%kl. Tuy nhiên, màng sơn này lại có khả năng kháng nấm tốt. Màng sơn acrylic sử dụng kết hợp 1%kl Ag-Zn/zeolite và 0,1 %kl OIT có khả năng hiệp đồng tăng cường hoạt tính kháng khuẩn và kháng nấm tốt.

## 3.4.3. Ảnh hưởng của phụ gia kháng vi sinh vật tới tính chất của màng sơn phản xạ nhiệt

## 3.4.3.1. Ảnh hưởng của phụ gia kháng vi sinh vật tới khả năng phản xạ ánh sáng



Hình 3.35. Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn phản xạ nhiệt chứa phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

Từ các kết quả thu được ở mục 3.4.1 và 3.4.2, hỗn hợp phụ gia Ag-Zn/zeolite và OIT được lựa chọn để làm phụ gia kháng vi sinh vật cho công thức sơn phản xạ nhiệt mặt trời (SRPK). Có thể thấy, khả năng phản xạ ánh sáng của SRPK không chênh lệch so với SRP1.



### 3.4.3.2. Khả năng kháng khuẩn của màng sơn phản xạ nhiệt chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

Bảng 3.28. Hoạt tính kháng vi khuẩn *E. coli* của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,04 ± 0,04	4,06 ± 0,05	-	-
SRP1	4,04 ± 0,04	1,35 ± 0,05	2,71 ± 0,1	99,81
SRPK	4,04 ± 0,04	0,05	4,01	99,99

Bảng 3.29. Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,06	4,04 ± 0,05	-	-
SRP1	4,06	0,58 ± 0,05	3,46 ± 0,1	99,96
SRPK	4,06	0,29 ± 0,04	3,75 ± 0,09	99,98

Quan sát số liệu trong các Bảng 3.28 và Bảng 3.29 ta thấy sau 24 giờ thử nghiệm, các màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời đều có tiêu diệt được hầu hết số lượng hai chủng vi khuẩn thử nghiệm là *E. coli* và *S. aureus* (> 99 %).

### 3.4.3.3. Khả năng nấm mốc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

Bảng 3.30. Khả năng chống nấm mốc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa phụ gia kháng khuẩn khác nhau

Tên mẫu	Thời gian đánh giá	Phần trăm diện tích bề mặt nhiễm mốc (%)	Cấp độ kháng nấm
SRP1	28 ngày	0	1
SRPK	28 ngày	0	0

Như vậy, màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa phụ gia kháng vi sinh vật là Ag-Zn/zeolite kết hợp với OIT có khả năng kháng khuẩn tốt với hai chủng vi khuẩn thử nghiệm (*E. coli* và *S. aureus*) và khả năng kháng nấm mốc tốt hơn so với phụ gia kháng khuẩn thương mại thường được sử dụng cho sơn nước. Mặt khác, Ag-Zn/zeolite và OIT không ảnh hưởng nhiều tới khả năng phản xạ ánh sáng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời.

## KẾT LUẬN

1. Đã biến tính hữu cơ bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> sử dụng các tác nhân ghép khác nhau. Hàm lượng biến tính thích hợp cho các hạt nano nói trên là 3 %kl (so với khối lượng hạt nano). Hàm lượng của các hợp chất silane TMSPM và GPTES được ghép vào bề mặt của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> lần lượt là 0,122 và 0,068 mmol/g. Quá trình biến tính hữu cơ không làm thay đổi hình thái, cấu trúc tinh thể và khả năng phản xạ ánh sáng của các hạt nano nhưng đã cải thiện khả năng phân tán của các hạt nano trong nước.

2. Hàm lượng thích hợp của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ đưa vào màng sơn acrylic là 2%kl. Kết hợp các hạt nano nói trên đã cải thiện đáng kể các tính chất của màng sơn acrylic. So với màng sơn chỉ chứa một loại hạt nano biến tính hữu cơ, màng sơn kết hợp này có độ bền mài mòn cao hơn 10 %, độ bền nhiệt (nhiệt độ bắt đầu phân hủy) tăng thêm 10°C, độ bền thời tiết tốt hơn và khả năng phản xạ ánh sáng cải thiện hơn 20 %.

3. Thay thế các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> bằng hỗn hợp hạt nano biến tính hữu cơ (R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub>) đã nâng cao

phản xạ nhiệt mặt trời của màng sơn acrylic. Màng sơn này có khả năng phản xạ ánh sáng tốt hơn, tăng khoảng 5 % so với không chứa hạt nano. Ngoài ra, nó cũng giảm tới 50 % lượng nước thấm vào màng sơn và tăng hiệu năng làm mát nhờ sử dụng màng sơn (làm giảm nhiệt độ bề mặt của màng sơn khoảng 4 °C so với màng sơn không chứa hạt nano).

4. Sự có mặt của Ag-Zn/zeolite không ảnh hưởng nhiều tới tính chất của màng sơn (độ bền nhiệt, độ bền mài mòn, độ bền thời tiết) nhưng tăng khả năng diệt khuẩn của màng sơn. Sau 24 giờ, màng sơn chứa 1%kl Ag-Zn/zeolite có thể diệt gần như hoàn toàn (> 99 %) vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus*. Hợp chất hữu cơ OIT không có khả năng kháng khuẩn với vi khuẩn *E.coli* và *S.aureus* nhưng có khả năng kháng nấm mốc tốt (sau 28 ngày thử nghiệm, bề mặt màng sơn không ghi nhận sự phát triển của nấm). Hệ phụ gia kháng vi sinh vật Ag-Zn/zeolite kết hợp OIT không ảnh hưởng tới khả năng phản xạ ánh sáng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời, nhưng có khả năng kháng *E.coli* và *S.aureus* (tiêu diệt tới > 99 %) và kháng nấm tốt (sau 28 ngày, không có sự phát triển của nấm).

### NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Biến tính hữu cơ hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> bằng tác nhân hữu cơ thích hợp để tăng cường khả năng tương hợp, phân tán của các hạt nano trong màng sơn acrylic nhũ tương, từ đó, góp phần nâng cao tính chất của màng sơn.

2. Phối, kết hợp các phụ gia (hạt nano biến tính hữu cơ, tác nhân kháng vi sinh vật thích hợp như Ag-Zn/zeolite, OIT) để tạo hiệu ứng hiệp đồng nâng cao tính chất của màng sơn acrylic nhũ tương (tính chất cơ, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ mặt trời, độ bền thời tiết, kháng khuẩn).

3. Màng sơn thân thiện môi trường có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời, chống nóng, kháng khuẩn, có tuổi thọ cao góp phần giảm năng lượng làm mát cho các công trình xây dựng, kiến trúc. Nó cũng sẽ góp phần nâng cao an toàn, an ninh năng lượng, giảm lượng khí thải/khí nhà kính CO<sub>2</sub>, tăng thẩm mỹ của các công trình.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. **Phi Hung Dao**, Thuy Chinh Nguyen, Thi Lan Phung, Tien Dung Nguyen, Anh Hiep Nguyen, Thi Ngoc Lan Vu, Quoc Trung Vu, Dinh Hieu Vu, Thi Kim Ngan Tran, and Hoang Thai - Assessment of Some Characteristics and Properties of Zirconium Dioxide Nanoparticles Modified with 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate Silane Coupling Agent - Journal of Chemistry, Volume 2021, Article ID 9925355, 10 pages (<https://doi.org/10.1155/2021/9925355>) (SCIE – IF: 3,241).
2. **Phi Hung Dao**, Tien Dung Nguyen, Thuy Chinh Nguyen, Anh Hiep Nguyen, Van Phuc Mac, Huu Trung Tran, Thi Lan Phung, Quoc Trung Vu, Dinh Hieu Vu, Thi Cam Quyen Ngo, Manh Cuong Vu, Vu Giang Nguyen, Dai Lam Tran, Hoang Thai - Assessment of some characteristics, properties of a novel waterborne acrylic coating incorporated TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite - Progress in Organic Coatings 163 (2022) 106641 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106641>) (SCIE – IF: 6,13)
3. Thuy Chinh Nguyen, **Phi Hung Dao**, Quoc Trung Vu, Anh Hiep Nguyen, Xuan Thai Nguyen, Thi Ngoc Lien Ly, Thi Kim Ngan Tran, Hoang Thai - Assessment of characteristics and weather stability of acrylic coating containing surface modified zirconia nanoparticles - Progress in Organic Coatings 163 (2022) 106675 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106675>) (SCIE – IF: 6,13).
4. **Phi Hung Dao**, Thi Lan Phung, Anh Hiep Nguyen, Van Phuc Mac, Xuan Thai Nguyen, Thuy Chinh Nguyen, Quoc Trung Vu, Thi My Binh Dinh, Hoang Thai - Effect of organically modified titania and zirconia nanoparticles on characteristics, properties of coating based on acrylic emulsion polymer for outdoor applications – Journal of Applied Polymer Science, 140 (16) (2023), e53752 (<https://doi.org/10.1002/app.53752>) (SCIE – IF: 3,125).
5. Nguyen Thuy Chinh, Tran Thi Mai, **Dao Phi Hung**, Nguyen Anh Hiep, Nguyen Thi Thu Trang, Tran Huu Trung, Nguyen Xuan Thai, Dao Huu Toan, Dinh Thi My Binh, Thai Hoang - Characteristics of organic titanate modified titanium dioxide nanoparticles and its dispersibility in acrylic emulsion coating - Vietnam J. Chem., 2022, 60 (special issue), 116-124 (DOI: 10.1002/vjch.202200080) (Scopus, IF = 0,9, Q3).
6. Nguyen Thuy Chinh, **Dao Phi Hung**, Nguyen Xuan Thai, Nguyen Anh Hiep, Thai Hoang – Assessment of influence of modified zirconia nanoparticles content on the weather resistance of acrylic coating – Vietnam Journal of Science and Technology (Accepted to Vol. 61, 2023) (<https://doi.org/10.15625/2525-2518/16686>) (Scopus, Q4).
7. **Sáng chế số 35923**: Thái Hoàng, **Đào Phi Hùng**, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Anh Hiệp, Trần Đại Lâm, Vũ Quốc Trung, Đinh Thị Mỹ Bình – Phương pháp sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ và hệ sơn thu được từ phương pháp trên có khả năng chống nóng, bền mài mòn và kháng khuẩn (Được cấp bằng theo Quyết định 26122/QĐ-SHTT.IP ngày 04/5/2023).