

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**

DỰ THẢO LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội, năm 2023

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 LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: GS. TS. Thái Hoàng

Hà Nội, năm 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan bản luận án này là kết quả nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS. TS. Thái Hoàng. Các số liệu và tài liệu được trích dẫn trong luận án là trung thực. Kết quả nghiên cứu này không trùng với bất cứ công trình nào đã được công bố trước đó.

Tôi xin chịu trách nhiệm với lời cam đoan của mình.

Hà Nội, ngày.... tháng..... năm 2023

Tác giả

NCS. Đào Phi Hùng

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi muốn gửi lời tri ân chân thành đến GS. TS Thái Hoàng - người thầy luôn tận tâm hướng dẫn và chỉ bảo tôi trong quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến ban lãnh đạo Viện và đồng nghiệp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, cùng những cán bộ ở Học viện Khoa học và Công nghệ, vì đã quan tâm và hỗ trợ tôi trong quá trình hoàn thiện luận án.

Tôi muốn chân thành gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp, những người luôn động viên, giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình nghiên cứu của tôi. Mặc dù tôi đã cố gắng hết sức, nhưng do thời gian hạn chế và khả năng, kinh nghiệm nghiên cứu còn hạn chế, nên luận án của tôi còn tồn tại một số thiếu sót.

Tôi rất mong nhận được ý kiến góp ý và chỉ bảo từ các nhà khoa học, giáo viên, đồng nghiệp, để luận án của tôi được hoàn thiện và nâng cao chất lượng hơn.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày..... tháng..... năm 2023

Nghiên cứu sinh

Đào Phi Hùng

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC CÁC HÌNH	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Tình hình nghiên cứu và phát triển nhựa acrylic nhũ tương	4
1.1.1. Nguyên tắc phương pháp tổng hợp nhựa acrylic nhũ tương.....	4
1.1.2. Một số phương pháp biến tính nhựa acrylic nhũ tương.....	5
1.2. Biến tính hữu cơ MONPs bằng tác nhân ghép	7
1.2.1. Cơ chế biến tính bằng tác nhân ghép silane/titanate.....	8
1.2.2. Ứng dụng của MONPs biến tính hữu cơ trong màng sơn.....	10
1.3. Tình hình nghiên cứu sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời	11
1.3.1. Hiệu quả của sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời.....	11
1.3.2. Nâng cao khả năng phản xạ, chống nóng của màng sơn.....	16
1.4. Tình hình nghiên cứu màng phủ hữu cơ kháng khuẩn	20
1.4.1. Màng phủ chứa tác nhân kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế oxy hóa quang.....	21
1.4.2. Màng phủ hữu cơ chứa chất diệt khuẩn hữu cơ.....	22
1.4.3. Màng sơn kháng khuẩn chứa nano Ag.....	24
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	31
2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất	31
2.2. Biến tính hữu cơ các hạt nano	31
2.3. Chế tạo màng sơn acrylic nanocomposite	33
2.4. Chế tạo màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	34
2.5. Phương pháp phân tích thử nghiệm	36
2.5.1. Xác định các đặc trưng, tính chất của hạt nano biến tính hữu cơ.....	36
2.5.2. Xác định đặc trưng, tính chất của màng sơn.....	37
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	44
3.1. Nghiên cứu biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂	44
3.1.1. Đặc trưng, tính chất của các hạt nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ.....	44

3.1.2. Đặc trưng, tính chất của hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ	52
3.2. Đặc trưng, tính chất của màng sơn acylic nhũ tương chứa các hạt nano	
R-TiO_2 và ZrO_2.....	60
3.2.1. Ảnh hưởng hạt nano R- TiO_2 biến tính hữu cơ đến tính chất màng sơn	60
3.2.2. Ảnh hưởng của hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ đến tính chất của màng sơn acrylic	66
3.2.3. Ảnh hưởng của các hạt nano mZr3G và mTi3T đến tính chất của màng sơn acrylic	71
3.3. Nghiên cứu nâng cao tính chất màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	82
3.3.1. Ảnh hưởng hạt nano biến tính hữu cơ đến khả năng phản xạ của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	82
3.3.2. Hiệu năng chống nóng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	84
3.3.3. Khả năng thấm nước của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	85
3.3.4. Hình thái cấu trúc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	86
3.4. Nghiên cứu nâng cao khả năng kháng vi sinh vật của màng sơn	87
3.4.1. Nghiên cứu màng sơn acrylic kháng vi sinh vật chứa phụ gia Ag-Zn/zeolite	87
3.4.2. Nghiên cứu màng sơn kháng vi sinh vật trên cơ sở OIT	99
3.4.3. Ảnh hưởng của phụ gia kháng vi sinh vật tới tính chất của màng sơn phản xạ nhiệt	103
KẾT LUẬN	106
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	107
TÀI LIỆU THAM KHẢO	109

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

% kl	Phần trăm khối lượng
A0	Màng phủ acrylic không chứa phụ gia
A0.5mT	Màng sơn acrylic chứa 0,5 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ
A0.5mZ	Màng sơn acrylic chứa 0,5 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
A15TZ	Màng sơn acrylic chứa 1,5 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ và 0,5 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
A1mT	Màng sơn acrylic chứa 1 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ
A1mZ	Màng sơn acrylic chứa 1 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
A1TZ	Màng sơn acrylic chứa 1 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ và 1 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
A2mT	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ
A2mZ	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
A3mZ	Màng sơn acrylic chứa 3 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
A4mT	Màng sơn acrylic chứa 4 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ
A5mZ	Màng sơn acrylic chứa 5 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
AmT0.5Ze	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ và 0,5 %kl Ag-Zn/zeolite
AmT1Ze	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ và 1 %kl Ag-Zn/zeolite
AmT2Ze	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ và 2 %kl Ag-Zn/zeolite
AT15Z	Màng sơn acrylic chứa 0,5 %kl nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ và 1,5 %kl nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
AuT	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano R-TiO ₂ chưa biến tính
AuZ	Màng sơn acrylic chứa 2 %kl nano ZrO ₂ chưa biến tính
AZe	Màng sơn acrylic chứa 1 %kl Ag-Zn/zeolite
dTG	Vi phân phân tích nhiệt – khối lượng

FESEM	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FTIR	Hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier
GPTES	(3-glycidyoxypropyl)triethoxysilane
KR-12	Isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate
mGZ	Hỗn hợp (3-glycidyoxypropyl)triethoxysilane (đã thủy phân) với hạt nano ZrO ₂
MONPs	Hạt nano oxide kim loại (Metal oxide nanoparticles)
mTi	Hạt nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ
mTi10T	Nano R-TiO ₂ biến tính với 10 %kl [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane
mTi1T	Nano R-TiO ₂ biến tính với 1 %kl [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane
mTi20T	Nano R-TiO ₂ biến tính với 20 %kl [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane
mTi3K	Nano R-TiO ₂ biến tính với 3 %kl Isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate
mTi3T	Nano R-TiO ₂ biến tính với 3 %kl [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane
mTi5T	Nano R-TiO ₂ biến tính với 5 %kl [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane
mZr	Hạt nano ZrO ₂ biến tính hữu cơ
mZr10G	Nano ZrO ₂ biến tính với 10 %kl (3-glycidyoxypropyl)triethoxy-silane
mZr1G	Nano ZrO ₂ biến tính với 1 %kl (3-glycidyoxypropyl)triethoxy-silane
mZr20G	Nano ZrO ₂ biến tính với 20 %kl (3-glycidyoxypropyl)triethoxy-silane
mZr3G	Nano ZrO ₂ biến tính với 3 %kl (3-glycidyoxypropyl)triethoxy-silane

mZr3K	Nano ZrO ₂ biến tính với 3 %kl Isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)- -titanate
mZr3T	Nano ZrO ₂ biến tính với 3 %kl [3-(methacryloyloxy)propyl]- -trimethoxysilane
mZr5G	Nano ZrO ₂ biến tính với 5 %kl (3-glycidyoxypropyl)triethoxy- -silane
OIT	2-n-octyl-4-izothiazolin-3-one
R-TiO ₂	Rutile TiO ₂
SRP	Sơn phản xạ nhiệt mặt trời
SRP0.5	Sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa 0,5% hỗn hợp hạt nano (R-TiO ₂ biến tính hữu cơ + ZrO ₂ biến tính hữu cơ) thay thế micro R-TiO ₂
SRP1	Sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa 1% hỗn hợp hạt nano (R-TiO ₂ biến tính hữu cơ + ZrO ₂ biến tính hữu cơ) thay thế micro R-TiO ₂
SRP2	Sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa 2 % hỗn hợp hạt nano (R-TiO ₂ biến tính hữu cơ + ZrO ₂ biến tính hữu cơ) thay thế micro R-TiO ₂
SRPK	Sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa 1% hỗn hợp hạt nano (R-TiO ₂ biến tính hữu cơ + ZrO ₂ biến tính hữu cơ) thay thế micro R-TiO ₂ và hệ kháng vi sinh vật (1 %kl Ag-Zn/zeolite + 0,1 OIT)
TGA	Phân tích nhiệt - khối lượng
TMSPM	[3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane
USD	Đô la Mỹ
u-Ti	Hạt nano R-TiO ₂ chưa biến tính hữu cơ
UV	Tia cực tím/tia tử ngoại
UV-Vis-NIR	Tử ngoại – khả kiến – hồng ngoại gần
u-Zr	Hạt nano ZrO ₂ chưa biến tính hữu cơ
VAST	Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
VOC	Các chất hữu cơ dễ bay hơi
XRD	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC CÁC HÌNH

<i>Hình 1.1.</i> Cấu trúc của nhựa acrylic nhũ tương và các monomer của nó.....	4
<i>Hình 1.2.</i> Phản ứng biến tính nhựa acrylic bằng 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenyl diglycidyl ether (R là mạch carbon chất biến tính, R" là mạch nhựa acrylic nhũ tương)	6
<i>Hình 1.3.</i> Quá trình thủy phân của tác nhân ghép silane trong các môi trường khác nhau	9
<i>Hình 1.4.</i> Biến tính MONPs bằng tác nhân ghép silane theo cơ chế thủy phân	9
<i>Hình 1.5.</i> Quá trình silane hóa MONPs bằng cơ chế ngưng tụ.....	10
<i>Hình 1.6.</i> Sự giảm nhiệt độ bề mặt tối đa và trung bình cho các bề mặt bên ngoài vào mùa hè (a), mùa đông (b) và cho các bề mặt bên trong vào mùa hè (c) và mùa đông (d) của các bức tường ở các hướng khác nhau.....	12
<i>Hình 1.7.</i> Nhu cầu tiêu thụ điện làm mát cao nhất/thấp nhất (đơn vị kWh/m ²) đối với các tòa nhà văn phòng thấp tầng theo mô hình nhà đơn lẻ (building scale) và mô hình dân cư (urban scale) ở các thành phố khác nhau của Úc trong tháng 1 và tháng 2 (giai đoạn 2016-2017).....	13
<i>Hình 1.8.</i> Sự thay đổi nhiệt độ bề mặt ngoài các tấm bê tông không sơn và có sơn hệ sơn SHR khi thử nghiệm ngoài trời	16
<i>Hình 1.9.</i> Cấu tạo và chức năng của lớp sơn phản xạ nhiệt.....	16
<i>Hình 1.10.</i> Nhiệt độ bề mặt của các tấm bê tông được phủ các lớp sơn khác nhau và cơ chế làm việc của lớp sơn.	18
<i>Hình 1.11.</i> Ion Ag ⁺ liên kết với các base của DNA	25
<i>Hình 1.12.</i> Thử nghiệm kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa các hàm lượng nano Ag khác nhau với vi khuẩn <i>E. coli</i> (a) và <i>S. aureus</i> (b)	27
<i>Hình 1.13.</i> Ảnh hưởng của lớp sơn nanocomposit đến tốc độ tăng trưởng của vi khuẩn <i>E. coli</i> trong môi trường nuôi cấy	27
<i>Hình 1.14.</i> Vùng vô khuẩn của vật liệu Ag-Zn/zeolite (a) và Ag-zeolite (b) đối với vi khuẩn <i>S. aureus</i>	28
<i>Hình 1.15.</i> Độ nhám bề mặt và độ cứng bề mặt của nhựa acrylic chứa Ag-Zn/zeolite ở các hàm lượng khác nhau (Đường kẻ ngang là chỉ sự khác biệt theo thống kê – $p < 0,05$).	29

<i>Hình 2.1.</i> Quy trình biến tính hữu cơ hạt nano R-TiO ₂ và ZrO ₂	32
<i>Hình 2.2.</i> Quy trình chế tạo màng sơn nanocomposite.	33
<i>Hình 2.3.</i> Thiết kế và hình ảnh buồng thử nghiệm tính năng làm mát	40
<i>Hình 2.4.</i> Biến đổi nhiệt độ bề mặt (a) và nhiệt độ không khí bên trong (b) của buồng thử nghiệm dưới tác động của ánh sáng mặt trời	41
<i>Hình 3.1.</i> Phổ hồng ngoại của hạt nano R-TiO ₂ ban đầu (u-Ti) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mTi3K) và TMSPM (mTi3T)	44
<i>Hình 3.2.</i> Giảm đồ TGA và giảm đồ vi phân TGA (dTG) của các hạt nano R-TiO ₂ ban đầu (u-Ti) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mTi3K) và TMSPM (mTi3T)	45
<i>Hình 3.3.</i> Sơ đồ minh họa cơ chế biến tính các hạt nano R-TiO ₂ với KR-12/TMSPM.....	47
<i>Hình 3.4.</i> Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano R-TiO ₂ trước khi biến tính (u-Ti), sau khi biến tính với 3%kl TMSPM (mTi3T) và 3 %kl KR12 (mTi3K).....	48
<i>Hình 3.5.</i> Giảm đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano R-TiO ₂ chưa biến tính (u-Ti) và sau khi biến sau khi biến tính với TMSPM (mTi3T), KR12 (mTi3K)	49
<i>Hình 3.6.</i> Phổ phản xạ của các hạt nano R-TiO ₂ trước (u-Ti) và sau khi biến tính hữu cơ với TMSPM (mTi3T).....	50
<i>Hình 3.7.</i> Giảm đồ XRD của nano R-TiO ₂ chưa biến tính (u-Ti) và sau biến tính với 3%kl TMSPM (mTi3T)	51
<i>Hình 3.8.</i> Phổ FTIR của hạt nano ZrO ₂ ban đầu (u-Zr) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mZr3K), TMSPM (mZr3T), GPTES (mZr3G)	52
<i>Hình 3.9.</i> Giảm đồ TGA và giảm đồ dTG của các hạt nano ZrO ₂ chưa biến tính (u-Zr), sau khi biến tính với KR12 (mZr3K), TMSPM (mZr3T), GPTES (mZr3G) và hỗn hợp GPTES (đã thủy phân) với các hạt nano ZrO ₂ (mGZ)	53
<i>Hình 3.10.</i> Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano ZrO ₂ trước khi biến tính (u-Zr), sau khi biến tính với TMSPM (mZr3T), KR12 (mZr3K), GPTES (mZr3G)	56

<i>Hình 3.11.</i> Giảm đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano ZrO ₂ ban đầu (u-Zr) và sau khi biến sau khi biến tính với TMSPM (mZr3T), KR12 (mZr3K), GPTES (mZr3G)	57
<i>Hình 3.12.</i> Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano ZrO ₂ trước (u-Zr) và sau khi biến tính hữu cơ với GPTES (mZr3G)	58
<i>Hình 3.13.</i> Giảm đồ XRD của các nano ZrO ₂ chưa biến tính (u-Zr) và sau biến tính với 3%kl GPTES (mZr3G)	59
<i>Hình 3.14.</i> Ảnh FESEM của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO ₂ chưa biến tính (AuT) và biến tính với 3 %kl TMSPM (A2mTi3T)	65
<i>Hình 3.15.</i> Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng mZr3G/mTi3T khác nhau.....	73
<i>Hình 3.16.</i> Giảm đồ TGA của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau.....	75
<i>Hình 3.17.</i> Phổ FTIR của các màng sơn chứa các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau ở thời điểm ban đầu và sau 54 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết	77
<i>Hình 3.18.</i> Biến đổi chỉ số carbonyl của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết	78
<i>Hình 3.19.</i> Biến đổi chỉ số oxy hóa quang của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết	79
<i>Hình 3.20.</i> 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 mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết	81
<i>Hình 3.21.</i> 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 ₂	82
<i>Hình 3.22.</i> 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.....	83
<i>Hình 3.23.</i> 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	84

<i>Hình 3.24.</i> 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	85
<i>Hình 3.25.</i> 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	85
<i>Hình 3.26.</i> Ảnh FESEM bề mặt cắt của màng sơn SRP và SRP1	86
<i>Hình 3.27.</i> Các giản đồ TGA và dTG của màng sơn chứa các thành phần khác nhau	91
<i>Hình 3.28.</i> 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	94
<i>Hình 3.29.</i> 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.....	95
<i>Hình 3.30.</i> Biến đổi chỉ số oxy hóa quang của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết.....	96
<i>Hình 3.31.</i> 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.....	97
<i>Hình 3.32.</i> Giả thiết cơ chế phản ứng phân huỷ quang hoá màng sơn acrylic trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết	98
<i>Hình 3.33.</i> 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	99
<i>Hình 3.34.</i> Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn phản xạ nhiệt chứa phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau.....	103

DANH MỤC CÁC BẢNG

<i>Bảng 1.1.</i> Nồng độ ức chế tối thiểu của 4 loại tác nhân kháng vi sinh vật hữu cơ (phần triệu, ppm) đối với một số chủng vi sinh vật	22
<i>Bảng 1.2.</i> So sánh hiệu quả chống nấm mốc của màng sơn chứa triazin/cacabendazim/octylisothiazolinone (TCO) và diuron/cacabendazim/octylisothiazolinone (DCO)	23
<i>Bảng 1.3.</i> Hiệu quả kháng nấm của OIT trên các vật liệu mang khác nhau với chủng <i>Cladosporium cladosporioides</i>	24
<i>Bảng 1.4.</i> Nồng độ ức chế tối thiểu của vật liệu Ag-Zn/zeolite với các tỉ lệ thành phần khác nhau	29
<i>Bảng 2.1.</i> Thành phần khối lượng biến tính các hạt nano R-TiO ₂ và ZrO ₂	32
<i>Bảng 2.2.</i> Thành phần các màng sơn nanocomposite	34
<i>Bảng 2.3.</i> Thành phần của các hệ sơn phản xạ nhiệt mặt trời (% kl)	35
<i>Bảng 2.4.</i> Dung dịch dinh dưỡng dùng nuôi cấy nấm mốc.....	42
<i>Bảng 2.5.</i> Đánh giá mức độ phát triển của nấm mốc	43
<i>Bảng 3.1.</i> Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO ₂	46
<i>Bảng 3.2.</i> Kích thước hạt trung bình của các hạt nano R-TiO ₂ trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước	49
<i>Bảng 3.3.</i> Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano ZrO ₂	54
<i>Bảng 3.4.</i> Kích thước hạt trung bình của các hạt nano ZrO ₂ trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước	57
<i>Bảng 3.5.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO ₂ khác nhau	61
<i>Bảng 3.6.</i> 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 ₂ khác nhau.....	61
<i>Bảng 3.7.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau	64
<i>Bảng 3.8.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO ₂ biến tính với 3%kl TMSPM ở các hàm lượng khác nhau	64

<i>Bảng 3.9.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2%kl các hạt nano ZrO ₂ khác nhau.....	66
<i>Bảng 3.10.</i> 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 ₂ khác nhau.....	67
<i>Bảng 3.11.</i> Độ bền mài mòn cát rơi màng sơn acrylic chứa các hàm lượng mZr3G khác nhau.....	69
<i>Bảng 3.12.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa hàm lượng mZr3G khác nhau	69
<i>Bảng 3.13.</i> 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	71
<i>Bảng 3.14.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic với hàm lượng hạt nano mZr3G và mTi3T khác nhau	71
<i>Bảng 3.15.</i> 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	72
<i>Bảng 3.16.</i> 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	74
<i>Bảng 3.17.</i> Độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số carbonyl và chỉ số oxy hóa quang của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết.....	80
<i>Bảng 3.18.</i> 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 ₂	83
<i>Bảng 3.19.</i> Độ thấm nước của các màng sơn SRP và SRP1	86
<i>Bảng 3.20.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO ₂ biến tính hữu cơ với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau	88
<i>Bảng 3.21.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn chứa 2 %kl hạt nano mTi3T kết hợp với Ag-Zn/zeolite ở các hàm lượng khác nhau.....	88

<i>Bảng 3.22.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>E. coli</i> của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO ₂ biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite	90
<i>Bảng 3.23.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>S. aureus</i> của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO ₂ biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite	90
<i>Bảng 3.24.</i> Các đặc trưng TGA của màng sơn chứa nano mTi ₃ T và Ag-Zn/zeolite....	92
<i>Bảng 3.25.</i> Biến đổi các hấp thụ đặc trưng các nhóm định chức trong màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi ₃ T và Ag-Zn/zeolite trước và sau thử nghiệm gia tốc thời tiết.....	94
<i>Bảng 3.26.</i> Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn <i>E. coli</i>	100
<i>Bảng 3.27.</i> Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn <i>E. aureus</i>	100
<i>Bảng 3.28.</i> Khả năng chống nấm mốc của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau và 1 %kl Ag-Zn/zeolite	101
<i>Bảng 3.29.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>E. coli</i> của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau	104
<i>Bảng 3.30.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>S. aureus</i> của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau.....	104
<i>Bảng 3.31.</i> Khả năng chống nấm mốc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa phụ gia kháng khuẩn khác nhau	105

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Theo thống kê, năng lượng sử dụng cho các tòa nhà chiếm tới hơn 1/3 sản lượng điện của toàn thế giới, trong đó 39 % lượng điện này liên quan tới quá trình phát thải CO₂ [1]. Trong tình hình thích nghi với biến đổi khí hậu và bảo đảm an ninh năng lượng, việc giảm phát thải CO₂ được ưu tiên ở nhiều quốc gia. Mặt khác, tốc độ đô thị hóa nhanh ở nhiều quốc gia, đặc biệt là các quốc gia đang phát triển như Việt Nam. Cùng quá trình “ấm” lên của trái đất, đã làm cho hiệu ứng “đảo nhiệt đô thị” (urban heat island) phổ biến và khắc nghiệt hơn, biểu hiện rõ nhất ở các quốc gia trong vùng khí hậu nhiệt đới như Việt Nam. Giảm thiểu tác động của hiện tượng “đảo nhiệt đô thị” và đảm bảo an ninh năng lượng, chống biến đổi khí hậu đang là một trong những ưu tiên hàng đầu. Trong đó, giải pháp đơn giản, hiệu quả là 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 nhận được nhiều sự quan tâm.

Tuổi thọ của lớp sơn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, độ ẩm, tia UV và vi sinh vật. Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới nóng ẩm, thuận lợi cho vi sinh vật phát triển nhanh chóng. Dưới tác động của vi sinh vật, lớp sơn bị thay đổi về hình thái, cấu trúc và giảm các tính chất bề mặt, thẩm mỹ và độ bền. Để tăng thời gian sử dụng, màng sơn cần phải có khả năng ức chế sự phát triển của các vi sinh vật. Mặt khác, một số loại vi sinh vật (vi khuẩn, nấm, virus...) có thể gây và lan truyền nhiều loại bệnh nguy hiểm, gây hại cho con người và động vật nuôi, thậm chí có thể dẫn tới tử vong. Thuốc kháng sinh thường được sử dụng để điều trị các bệnh liên quan đến nhiễm vi sinh vật. Tuy nhiên, việc lạm dụng thuốc kháng sinh đã tạo ra các chủng vi khuẩn kháng thuốc. Chỉ tính riêng ở châu Âu, hàng năm có đến 33.000 ca tử vong và tiêu tốn tới 1,5 tỉ Euro do lây nhiễm từ các vi khuẩn kháng thuốc [2]. Các nghiên cứu cho thấy, sử dụng màng sơn kháng khuẩn có thể làm giảm đáng kể nguy cơ lây nhiễm do vi khuẩn kháng thuốc [2]. 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.

Chất tạo màng là một thành phần chính trong công thức sơn, màng phủ [3]. Chất tạo màng gốc dung môi (hòa tan/phân tán trong dung môi hữu cơ) chủ yếu sử

dụng các dung môi hữu cơ làm chất pha loãng, điều chỉnh độ nhớt [4]. Do các quy định về bảo vệ chống ô nhiễm môi trường, công nghiệp sản xuất và thi công sơn bị hạn chế phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) [5, 6] làm giảm phạm vi sử dụng các công thức sơn gốc dung môi. Để giảm phát thải VOC, 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) được quan tâm nghiên cứu và phát triển. Mặt khác, các hệ sơn sử dụng chất tạo màng gốc nước, ngoài làm giảm sự phát thải VOC lại rất an toàn trong phòng cháy (không bắt lửa) trong quá trình sản xuất, vận chuyển.

Trong các chất tạo màng gốc nước, nhựa acrylic nhũ tương được sử dụng rộng rãi hơn cả. Nhựa acrylic nhũ tương được tổng hợp từ monomer acrylate hoặc methyl acrylate [7]. Các công thức sơn sử dụng chất tạo màng trên cơ sở nhựa acrylic gốc nước có giá thành rẻ, ít gây ô nhiễm môi trường [8]. Để phân tán tốt trong nước, mạch polyacrylic được gắn thêm các nhóm ưa nước. Các nhóm chức này làm cho phân tử nhựa dễ bị không khí và nước dễ xâm nhập vào, gây ra một số nhược điểm của nhựa acrylic nhũ tương như hàm rắn thấp, kém bền nước, khả năng kháng ăn mòn thấp... [9] và 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 của đề tài

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 như sau:

- Biên tính được các hạt nano ZrO_2 , TiO_2 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...). 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

Đề tài gồm những nội dung nghiên cứu sau:

- Biến tính hữu cơ các hạt nano TiO_2 bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane (TMSPM) và isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate (KR-12), ZrO_2 bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM) và (3-glycidioxypropyl)triethoxysilane (GPTES). Xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của các hạt nano biến tính.

- 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.

- 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. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

- *Ý nghĩa khoa học:*

+ Biến tính hữu cơ hạt nano TiO_2 và ZrO_2 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.

+ 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).

- *Ý nghĩa thực tiễn:* 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_2 , tăng thẩm mỹ của các công trình.

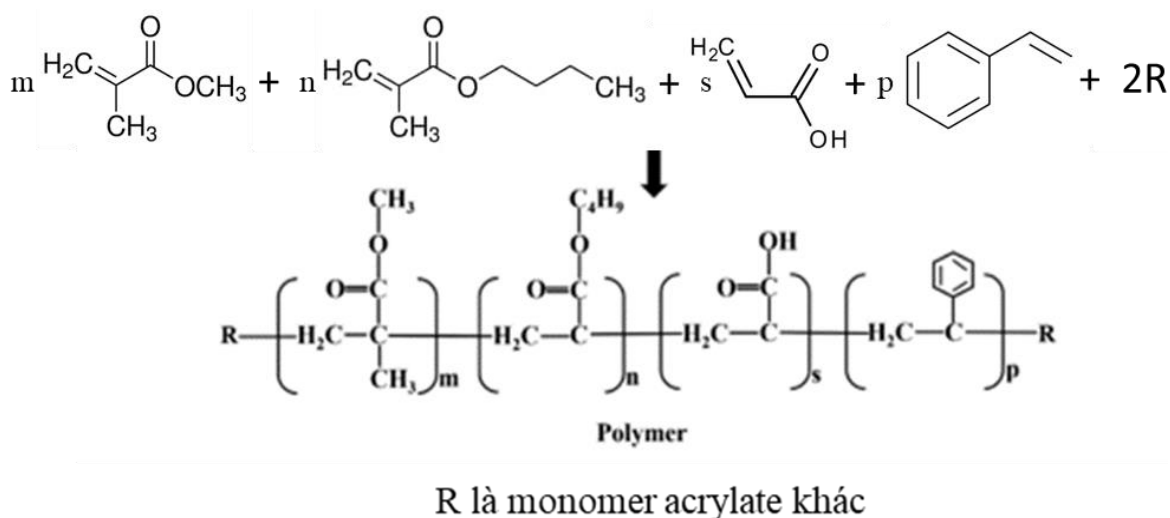
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tình hình nghiên cứu và phát triển nhựa acrylic nhũ tương

Số liệu thống kê của *Vantage Market Research* cho thấy, doanh thu của nhựa gốc nước toàn cầu đạt 98,2 tỷ USD vào năm 2021, dự kiến năm 2028 doanh thu sẽ đạt mức 119,3 tỷ USD, đạt mức tăng trưởng trong giai đoạn 2022 – 2028 là 3,3 %/năm [10]. Trong đó, nhựa acrylic nhũ tương chiếm tỷ trọng cao nhất, đạt 15 %. Công thức sơn trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương tạo ra màng sơn kháng UV tốt, có tính thẩm mỹ, dễ thi công... Các công thức sơn này đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như lớp phủ trang trí và bảo vệ cho các công trình xây dựng, cho các kết cấu kim loại, đồ gỗ... Tuy nhiên, nhựa acrylic nhũ tương chứa các nhóm ưa nước đã tạo điều kiện cho không khí và nước dễ xâm nhập vào trong phân tử nhựa với một số nhược điểm như hàm rắn thấp, kém bền nước, khả năng kháng ăn mòn thấp... Các nhược điểm này đã hạn chế khả năng ứng dụng của nhựa acrylic nhũ tương. Do vậy, các chuyên gia và các nhà sản xuất nỗ lực nghiên cứu và phát triển các hệ sơn trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương để đa dạng hơn ứng dụng của nó.

1.1.1. Nguyên tắc phương pháp tổng hợp nhựa acrylic nhũ tương

Nhựa acrylic nhũ tương là sản phẩm đồng trùng hợp của acrylic acid, metacrylic acid và/hoặc dẫn xuất hoặc ester của chúng. Hình 1.1 mô tả thành phần cơ bản, công thức phân tử của nhựa acrylic nhũ tương và các monomer của nó.



Hình 1.1. Cấu trúc của nhựa acrylic nhũ tương và các monomer của nó [11]

Có nhiều phương pháp để trùng hợp nhựa acrylic nhũ tương bao gồm trùng

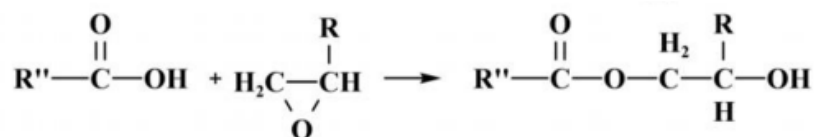
hợp nhũ tương, trùng hợp trong dung dịch, trùng hợp khối, trùng hợp huyền phù... Trong đó, trùng hợp nhũ tương được sử dụng phổ biến hơn cả. Một hệ trùng hợp nhũ tương gồm có monomer, chất nhũ hóa, nước và chất khơi mào. Chuỗi đại phân tử tổng hợp được là một chuỗi carbon được chia thành chuỗi mềm và chuỗi cứng. Chuỗi cứng được tạo thành từ các monomer có cấu trúc cứng như methacrylate, styrene... Chuỗi mềm được tạo thành từ các monomer có cấu trúc “khá linh hoạt” như acrylate. Chất tạo màng là chuỗi cứng sẽ có độ cứng cao, trong khi chất tạo màng là chuỗi mềm thì cho màng phủ có độ mềm dẻo.

Cấu trúc và thành phần của chất tạo màng sẽ ảnh hưởng tới các tính năng của sản phẩm. Các monomer khác nhau được chọn đồng trùng hợp để tạo các sản phẩm có chức năng khác nhau. Ví dụ, để tăng cường khả năng hòa tan của nhựa acrylic thì một số monomer được đưa vào đồng trùng hợp nhằm cung cấp thêm các nhóm ưa nước như nhóm OH, amine, carboxyl. Các monomer acrylate đồng trùng hợp với các monomer styrene và acrylonitrile để tăng tính chất cơ học (chịu va đập, mài mòn) của nhựa [11]. Monomer được chọn đồng trùng hợp là 2-ethylhexyl acrylate và các monomer chứa mạch alkane dài sẽ tăng độ mềm dẻo của màng phủ.

1.1.2. Một số phương pháp biến tính nhựa acrylic nhũ tương

1.1.2.1. Biến tính trên cơ sở các nhóm định chức của polymer

Các polymer có các nhóm chức ở cuối mạch (end-group) và/hoặc ở bên (side group) có thể tham gia các phản ứng biến tính polymer. Để tăng cường khả năng hòa tan của nhựa acrylic, một số monomer được đưa vào đồng trùng hợp nhằm cung cấp thêm các nhóm ưa nước như nhóm OH, amine, carboxyl. Sử dụng các nhóm định chức này để biến tính nhựa acrylic nhũ tương là một hướng nghiên cứu được nhiều nhà khoa học quan tâm. Bi và các cộng sự đã biến tính nhựa acrylic nhũ tương bằng 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenyl diglycidyl ether trên cơ sở phản ứng của nhóm acid và nhóm epoxy (Hình 1.2) [12]. Sau khi biến tính, màng phủ có độ bền kéo cao gấp 2,2 lần so với màng phủ nhựa acrylic nhũ tương ban đầu. Màng phủ sau khi biến tính có thể chịu nước trong hơn 35 ngày, trong khi màng phủ acrylic nhũ tương ban đầu chỉ chịu nước trong 1 ngày.



Hình 1.2. Phản ứng biến tính nhựa acrylic bằng 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenyl diglycidyl ether (R là mạch carbon chất biến tính, R'' là mạch nhựa acrylic nhũ tương)

1.1.2.2. Biến tính dựa trên phản ứng đồng trùng hợp/trùng hợp ghép

Phương pháp đồng trùng hợp/trùng hợp ghép là một trong những phương pháp thông dụng để tăng cường tính chất của các polymer nói chung và nhựa acrylic nhũ tương nói riêng. Bằng cách này, các monomer biến tính được đưa vào mạch của nhựa acrylic nhũ tương để điều chỉnh tính chất của nhựa acrylic nhằm đáp ứng các yêu cầu cụ thể theo mong muốn [13, 14].

Yu và các cộng sự đã dùng itaconic acid và [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane (KH571) để biến tính nhựa acrylic nhũ tương bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương [14]. Các tính chất của màng phủ sau khi biến tính được cải thiện đáng kể so với màng phủ nhựa acrylic nhũ tương ban đầu. Các tác giả cho rằng, sau khi biến tính, mật độ liên kết ngang của màng phủ đã được tăng cường với sự tham gia khâu mạch của các monomer biến tính chứa nhóm epoxy và silane.

1.1.2.3. Biến tính trên cơ sở tổ hợp với vật liệu vô cơ/hữu cơ

Tổ hợp polymer với một vật liệu khác (một polymer khác hoặc chất vô cơ) là phương pháp đơn giản thường được sử dụng để tăng cường tính chất của vật liệu polymer. Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện, cho hiệu quả cao bởi vì chỉ cần trộn cơ học các thành phần với nhau. Để tăng cường sự bám dính của nhựa acrylic nhũ tương trên nền nhựa (plastic), Duan và các cộng sự đã tổ hợp nhựa acrylic với nhựa epoxy diane [15]. Kết quả cho thấy màng phủ sau khi biến tính có độ bám dính trên nền nhựa polyethylene terephthalate tốt hơn so với 2 nhựa ban đầu (nhựa acrylic và nhựa epoxy) và độ bền nước của màng phủ cũng tăng lên đáng kể.

Một trong các hướng nghiên cứu để nâng cao các tính chất của nhựa acrylic nhũ tương là sử dụng các hạt nano vô cơ như TiO₂ [16], ZnO [16-18], SiO₂ [19], graphene oxide [20, 21]... Tuy nhiên, do sự khác biệt về cấu trúc và tính chất, việc phân tán các chất vô cơ trong polymer nền thường gặp khó khăn. Để cải thiện sự phân tán của các phần tử vô cơ, các hệ vật liệu tổ hợp thường được bổ sung với các chất

phụ gia như chất hoạt động bề mặt, phụ gia trợ phân tán hoặc các hạt vô cơ được biến tính bề mặt với chất hữu cơ. Fan và các cộng sự đã sử dụng graphene oxide biến tính hữu cơ gia cường cho nhựa acrylic nhũ tương. Màng phủ chứa graphene oxide có điện trở cao hơn gấp 20 lần và dòng ăn mòn nhỏ hơn 10 lần so với màng phủ không có chứa graphene oxide [21].

Các phân tích trên cho thấy nhựa acrylic nhũ tương đã được biến tính bằng nhiều phương pháp khác nhau nhằm hạn chế các nhược điểm và mở rộng các ứng dụng của nó. Trong số các phương pháp biến tính nhựa acrylic nhũ tương, phương pháp tổ hợp với các vật liệu hữu cơ/vô cơ khác là một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện và hiệu quả, đặc biệt là khi kết hợp với các hạt nano oxide kim loại. Tuy nhiên, do sự khác biệt về cấu trúc và tính chất, các hạt nano oxide kim loại thường khó phân tán trong chất tạo màng hữu cơ. Để tăng cường phân tán, thường cần sử dụng các chất hoạt động bề mặt, phụ gia trợ phân tán hoặc biến tính hữu cơ bề mặt của các hạt nano oxide kim loại. Tuy nhiên, việc sử dụng chất hoạt động bề mặt và phụ gia trợ phân tán có thể làm giảm tính chất của màng phủ và tăng hàm lượng chất hữu cơ bay hơi. Vì vậy, phương pháp biến tính hữu cơ bề mặt của các hạt nano oxide kim loại bằng tác nhân ghép silane hoặc titanate thường được ưu tiên sử dụng.

1.2. Biến tính hữu cơ MONPs bằng tác nhân ghép

Để cải thiện sự ổn định và giảm kết tụ của MONPs, thường cần thực hiện biến tính bề mặt của chúng bằng các tác nhân khác nhau. Biến tính hữu cơ bề mặt của hạt nano thông qua sử dụng các tác nhân hữu cơ có thể giúp tăng độ ổn định của hạt trong môi trường dung dịch, đồng thời cải thiện khả năng tương hợp của hạt nano với polymer nền hoặc môi trường sinh học. Bề mặt của MONPs có thể được biến tính theo hai loại tương tác: tương tác vật lý và tương tác hóa học.

Biến tính MONPs dựa trên tương tác vật lý là một trong những phương pháp đơn giản để cải thiện sự ổn định của chúng. Trong quá trình này, các hạt MONPs tương tác với các tác nhân bề mặt (chất hoạt động bề mặt) để tăng khả năng duy trì hình dạng và ổn định của chúng. Chất hoạt động bề mặt là hợp chất có một đầu chứa nhóm chức ưa nước (đầu) và đầu còn lại chứa nhóm chức kỵ nước (đuôi). Đầu ưa nước của các phân tử chất hoạt động bề mặt sẽ được hấp phụ trên bề mặt các hạt MONPs do hình thành lực hút tĩnh điện, liên kết hydro hoặc lực tương tác phân tử Van der Waals. Nhờ đó, giảm tương tác giữa các hạt MONPs, giảm sức căng bề mặt

và giảm tỉ lệ kết tụ và tăng sự ổn định của các hạt MONPs. Quá trình biến tính MONPs bằng tương tác vật lý dựa trên việc hình thành các liên kết yếu, do đó sau khi biến tính, sự ổn định của MONPs có thể giảm khi tiếp xúc với nhiệt độ cao hoặc các lực tương tác mạnh như lực hút tĩnh điện [22].

Biến tính bề mặt các hạt MONPs bằng tương tác hóa học là một phương pháp hiệu quả để cải thiện các tính chất bề mặt của các hạt MONPs tạo ra hệ nano ổn định do hình thành liên kết cộng hóa trị giữa tác nhân biến tính và MONPs. Các tác nhân thường được dùng để biến tính hiệu quả bề mặt hạt nano là các hợp chất thiol, acid carboxylic, polymer, titanate và silane.

Tác nhân ghép silane/titanate thường được sử dụng trong quá trình biến tính MONPs. Tác nhân ghép silane/titanate có thể tạo được liên kết hóa trị với vật liệu vô cơ và hữu cơ nên đóng vai trò là cầu nối giữa vật liệu vô cơ và nền hữu cơ. Chúng có công thức tổng quát là $X(CH_2)_nSiR_3/X(CH_2)_nTiR_3$. Trong phân tử tác nhân ghép silane/titanate, có 2 loại nhóm định chức: nhóm định chức hữu cơ (X) (thường là vinyl, clopropyl, epoxy, metacrylate, mercapto, styryl, phenyl...), phù hợp với phản ứng và/hoặc tương tác tốt với nền vật liệu hữu cơ. Nhóm định chức thứ hai là nhóm dễ thủy phân (R) (như methoxy, ethoxy...) tạo thành hợp chất trung gian chứa các nhóm silanol/titanol dễ dàng hình thành các liên kết với vật liệu vô cơ hoặc bề mặt hạt nano nhờ phản ứng ngưng tụ [23].

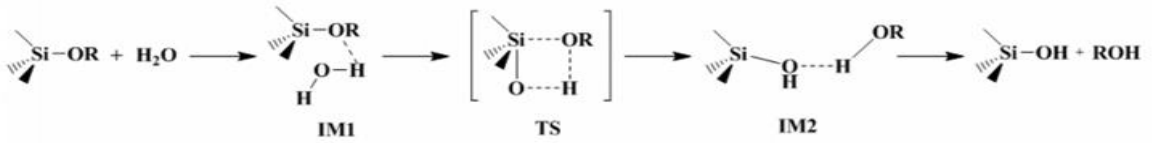
1.2.1. Cơ chế biến tính bằng tác nhân ghép silane/titanate

Cơ chế phổ biến nhất khi dùng silane để biến tính MONPs là thủy phân silane/titanate trong nước hoặc hỗn hợp nước với một dung môi phân cực (ethanol, propanol hoặc acetone). Các nhóm alkoxy (-OR, -OCH₃, -OC₂H₅...) của tác nhân silane bị thủy phân thành nhóm silanol (Si-OH/Ti-OH) bởi nước. Sau đó, nhóm silanol sẽ thực hiện phản ứng ngưng tụ với nhóm -OH có trên bề mặt MONPs tạo liên kết giữa tác nhân silane và bề mặt MONPs. Quá trình thủy phân của silane có thể diễn ra trong nước ở nhiều pH khác nhau (acid, kiềm và môi trường trung tính) (Hình 1.3) [24].

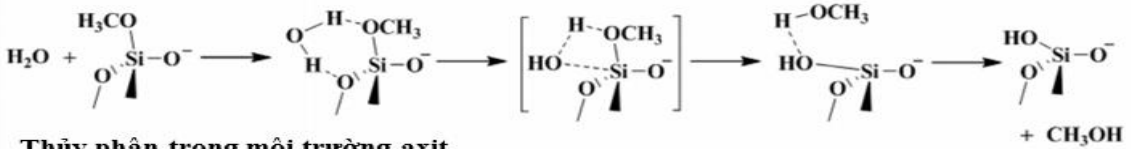
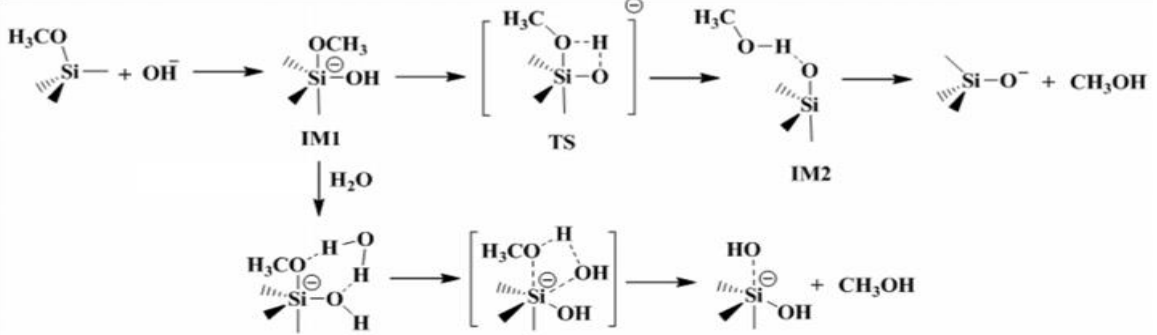
Quá trình thủy phân silane/titanate xảy ra nhanh hơn ở pH thấp và nhóm silanol mới sinh cũng bền hơn. Trong môi trường kiềm, tác nhân nucleophil hydroxyl sẽ tấn công vào nguyên tử Si của nhóm alkoxy silane và tạo thành alcohol (R-OH). Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng tốc độ thủy phân ở môi trường trung tính diễn ra chậm

hơn so với ở môi trường kiềm và acid. Hình 1.4 mô tả quá trình biến tính MONPs bằng tác nhân ghép silane theo cơ chế thủy phân [25].

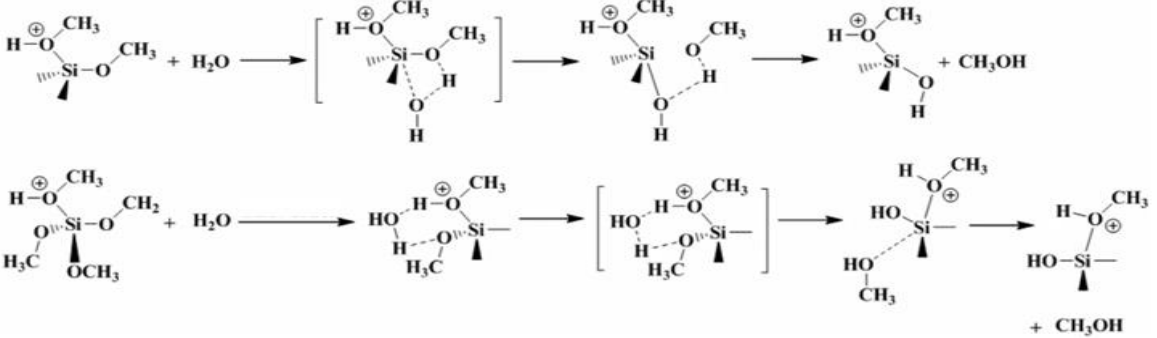
Thủy phân trong môi trường trung tính (R = -CH₃ hoặc -C₂H₅)



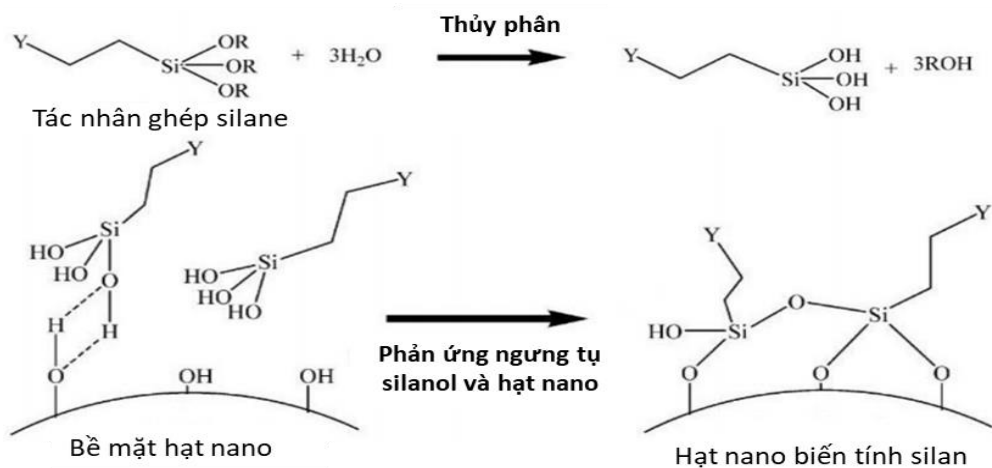
Thủy phân trong môi trường kiềm



Thủy phân trong môi trường axit

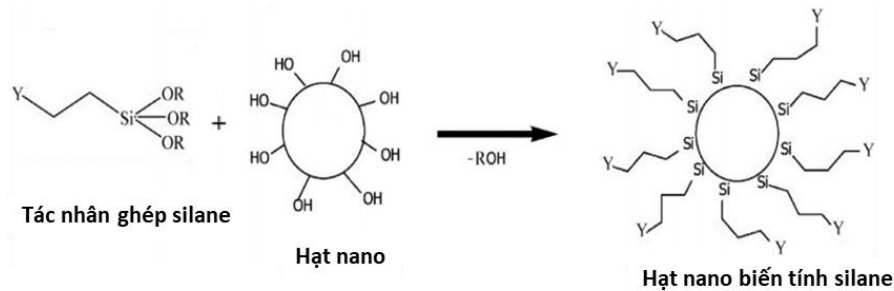


Hình 1.3. Quá trình thủy phân của tác nhân ghép silane trong các môi trường khác nhau [24]



Hình 1.4. Biến tính MONPs bằng tác nhân ghép silane theo cơ chế thủy phân [25]

Quá trình hữu cơ hóa MONPs bằng tác nhân ghép silane cũng có thể tiến hành theo cơ chế ngưng tụ ở điều kiện không có nước (trong các dung môi hữu cơ không phân cực như cyclohexane, toluene và xylene). Trong quá trình ngưng tụ, các nhóm alkoxy (-OR, -OCH₃, -OC₂H₅) của tác nhân ghép silane phản ứng với nhóm hydroxy trên bề mặt MONPs và tạo thành rượu. Biến tính thông qua cơ chế ngưng tụ không phù hợp cho tổng hợp lượng lớn bởi vì chi phí tốn kém và có thể gây ô nhiễm do sử dụng một lượng lớn dung môi [26]. Quá trình silane hóa bề mặt MONPs theo cơ chế ngưng tụ được trình bày trên Hình 1.5.



Hình 1.5. Quá trình silane hóa MONPs bằng cơ chế ngưng tụ [26]

Cơ chế biến tính hạt nano oxide kim loại bằng tác nhân ghép titanate tương tự như với tác nhân ghép silane.

1.2.2. Ứng dụng của MONPs biến tính hữu cơ trong màng sơn

Tính chất của vật liệu tổ hợp polymer (polymer composite) phụ thuộc vào bản chất của các hợp phần, khả năng phân tán, hàm lượng và kích thước của MONPs. Hợp chất silane có vai trò quan trọng như một cầu nối giữa pha vô cơ (MONPs) và pha hữu cơ (polymer), giúp cải thiện khả năng tương hợp giữa MONPs biến tính và nền polymer, đồng thời tăng khả năng phân tán của chúng. Nhờ vậy, hạt nano đã được biến tính silane mang lại cho vật liệu tổ hợp các tính chất (ví dụ: cơ, nhiệt...) tốt hơn so với MONPs chưa biến tính [27 - 30].

Vật liệu tổ hợp sợi basalt/nhựa epoxy và phụ gia 3%kl nano zicornia (ZrO₂) đã biến tính 3-aminopropyltriethoxysilane có độ bền kéo và độ bền uốn cao hơn so vật liệu chứa nano ZrO₂ không biến tính. Các tác giả cho rằng, do nhóm epoxy trong nhựa nền phản ứng với nhóm amine của phân tử tác nhân ghép silane trên bề mặt hạt nano tạo liên kết cộng hóa trị, góp phần tăng tương tác giữa pha vô cơ và nhựa nền [27].

Tại Việt Nam, hạt nano biến tính silane cũng nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học. Nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Tô Thị Xuân Hằng đã sử dụng 2-

aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane biến tính hạt nano ZnO và sử dụng hạt nano ZnO biến tính như một phụ gia ổn định quang cho hệ nhựa polyurethane. Kết quả cho thấy, hạt nano sau khi biến tính đã cải thiện độ bền UV của màng phủ so với hạt nano ZnO không biến tính [28]. Để phân tán tốt nano silica trong nền nhựa epoxy, nhóm nghiên cứu của GS. Thái Hoàng đã tiến hành biến tính nano silica với isopropyltri(dioctylphosphat)titanate (KR-12) trong dung môi toluene. Sau khi biến tính, kích thước của hạt nano silica không thay đổi nhiều so với chưa biến tính nhưng sự kết tụ của các hạt nano silica giảm đáng kể, nhờ đó nâng cao các tính chất cơ nhiệt động và khả năng chống cháy của nanocomposite epoxy/nanosilica [29].

Tác giả Dương Thị Hồng Phấn đã sử dụng 3-aminopropyltriethoxysilane biến tính ống nano TiO₂ (TNTs), giúp tăng cường khả năng phân tán của TNTs trong nhựa epoxy. Kết quả cho thấy, sau khi biến tính kích thước của TNTs (đường kính từ 10 - 15 nm, chiều dài 100-150 nm) không thay đổi. Biến tính hữu cơ đã giúp TNTs phân tán tốt hơn trong dung môi và nhựa nền epoxy. Tác giả cho rằng nhóm amine của ống nano TNTs biến tính đã hình thành liên kết hóa học với nhóm epoxy của nhựa nền, do đó, đã cải thiện tính chất cơ và khả năng kháng ăn mòn của màng sơn epoxy tốt hơn so với TNTs chưa biến tính [30].

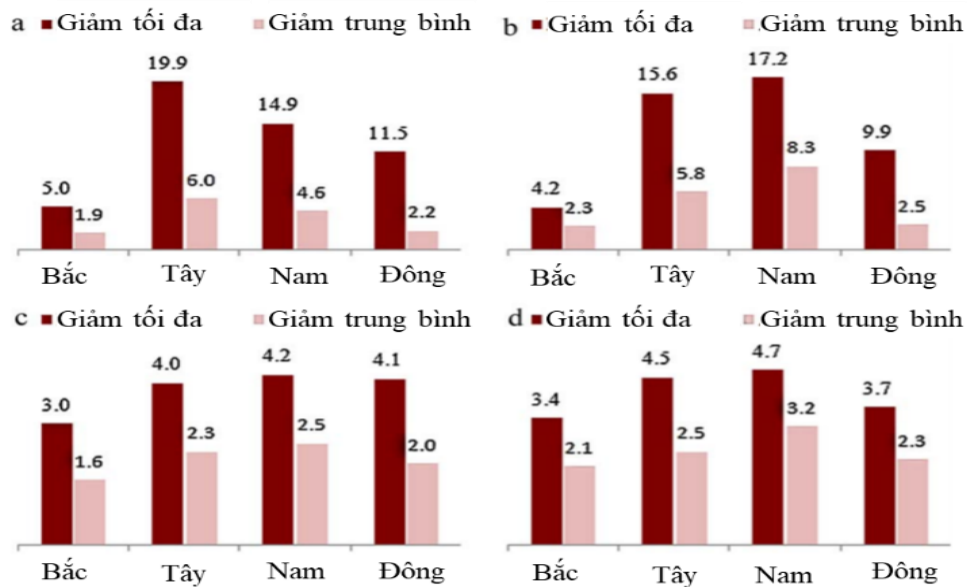
Như vậy, biến tính hữu cơ MONPs là một giải pháp tối ưu để giảm sự kết tụ giữa chúng. Trong đó, các hợp chất silane/titanate thường được dùng để biến tính bề mặt MONPs. Các tác nhân ghép silane/titanate đóng vai trò quan trọng làm cầu nối giữa các hạt nano vô cơ và pha hữu cơ, từ đó tăng cường sự phân tán của các hạt nano trong polymer nền và cải thiện các tính chất của vật liệu. Vì vậy, nghiên cứu, phát triển và ứng dụng MONPs biến tính hữu cơ đã được tiến hành trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Trên cơ sở MONPs biến tính hữu cơ các lớp phủ thông minh, đa chức năng như tự làm sạch, tự sửa chữa (self-healing coating), siêu kỵ nước... đã được nghiên cứu và phát triển với giá thành thấp, chất lượng cao.

1.3. Tình hình nghiên cứu sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời

1.3.1. Hiệu quả của sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời

Shen và cộng sự đã nghiên cứu tác động của các màng sơn chống nóng, phản xạ ánh sáng mặt trời đến nhiệt độ bề mặt/vỏ công trình xây dựng, nhiệt độ môi trường trong nhà và năng lượng điện tiêu thụ của thiết bị làm mát [31]. Các tác giả đã sử dụng lớp sơn phủ gồm lớp sơn thông thường (đối chứng) và lớp sơn phản xạ nhiệt mặt trời

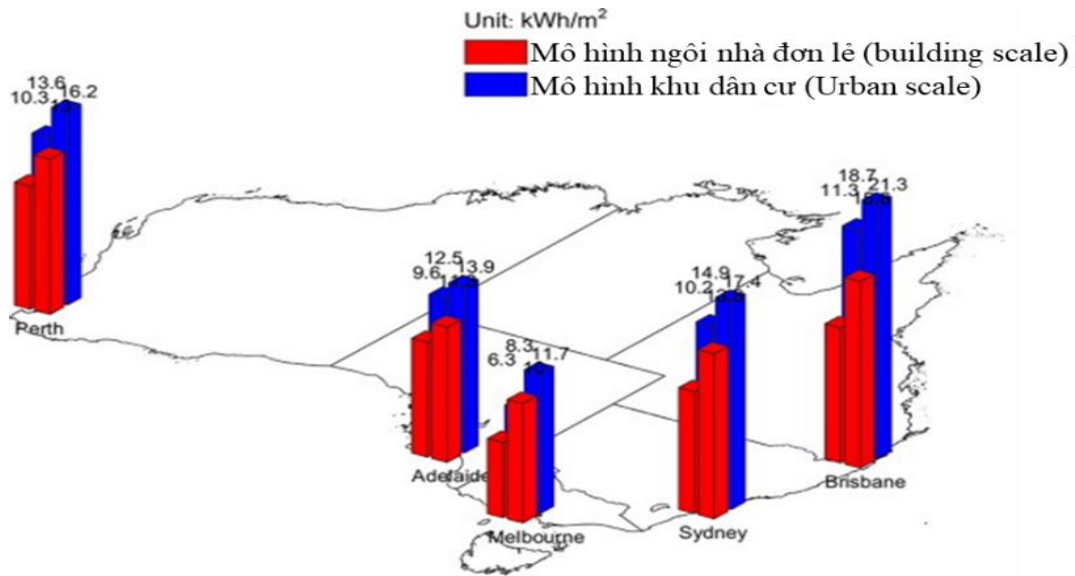
cao trên cơ sở poly(ethylene tetrafluoride), poly(butyl acetate) và bột màu (mẫu nghiên cứu) cho nghiên cứu này. Các hệ sơn được sơn trên bề mặt của 2 tòa nhà giống hệt nhau và được khảo sát trong các điều kiện thí nghiệm riêng biệt: trường hợp không sử dụng thiết bị làm mát nội thất (điều hòa, quạt) và có sử dụng thiết bị làm mát nội thất. Đối với trường hợp không sử dụng thiết bị làm mát nội thất, kết quả nghiên cứu cho thấy lớp sơn có hiệu quả tốt trong giảm nhiệt độ bề mặt công trình xây dựng. Vào mùa hè, lớp sơn phản xạ nhiệt đã làm giảm nhiệt độ bề mặt bên ngoài trung bình $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ trên bức tường phía tây so với lớp sơn thông thường. Mức giảm trung bình của nhiệt độ môi trường trong nhà là $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Hình 1.6). Đối với trường hợp có sử dụng thiết bị làm mát nội thất, nhiệt độ môi trường trong nhà được duy trì ở $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, đã giảm được $2,62\text{ kW}$ điện năng tiêu thụ của thiết bị làm mát trong một ngày mùa hè.



Hình 1.6. Sự giảm nhiệt độ bề mặt tối đa và trung bình cho các bề mặt bên ngoài vào mùa hè (a), mùa đông (b) và cho các bề mặt bên trong vào mùa hè (c) và mùa đông (d) của các bức tường ở các hướng khác nhau [31]

Ảnh hưởng của lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt tới nhu cầu năng lượng làm mát và nhiệt độ trong nhà đã được Garshasbi và các cộng sự nghiên cứu trên 17 mẫu tòa nhà khác nhau ở các vùng khí hậu khác nhau của Úc [32]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở Sydney với khí hậu ôn đới ẩm áp, lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt cho mái nhà có thể giảm nhu cầu tiêu thụ điện năng $10,2 - 13,8\text{ kWh/m}^2$ ($37,6 - 42\%$) đối với các tòa nhà văn phòng thấp tầng (low-rise office building) trong các tháng mùa hè (tháng 1 và tháng 2). Nếu lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt này được sử dụng cho toàn bộ một khu vực dân cư (urban area) thì nhu cầu tiêu thụ điện năng có

thể giảm 14,9 – 17,4 kWh/m² (50,3 – 63,7 %) và nhiệt độ trong nhà giảm tương ứng là 11,2 – 12 °C (Hình 1.7).



Hình 1.7. Nhu cầu tiêu thụ điện làm mát cao nhất/thấp nhất (đơn vị kWh/m²) đối với các tòa nhà văn phòng thấp tầng theo mô hình nhà đơn lẻ (building scale) và mô hình dân cư (urban scale) ở các thành phố khác nhau của Úc trong tháng 1 và tháng 2 (giai đoạn 2016-2017) [32]

Theo tính toán của Yazdani và cộng sự, sử dụng lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời tại Iran có thể giảm nhu cầu năng lượng 11,8 – 66,7 kWh/m² (22,4–35,4 %) tương đương với giảm sự phát thải khí CO₂ 20,2 – 34,5 kg/m² (38,3–56,6 %) tùy thuộc vào điều kiện khí hậu từng vùng [33]. Chen và các cộng sự đã nghiên cứu tác động của lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời tới nhiệt độ bề mặt của công trình xây dựng ở nhiều thành phố của Trung Quốc [34]. Kết quả cho thấy, lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời có thể giảm nhiệt độ bề mặt tối đa lên tới 24,8 °C và giảm lượng điện tiêu thụ 42,9 - 97,8 kWh/(m².năm). Từ đó, có thể tiết kiệm được 34,6–64,7 USD/m² và 55,36–103,52 USD/m² tiền điện tương ứng trong 5 năm hoặc 8 năm. Bên cạnh đó, lượng khí CO₂ phát thải cũng giảm được 24,6–56,1 kg/(m².năm).

Baik và các cộng sự đã sử dụng mô hình mô phỏng nghiên cứu và dự báo thời tiết (Weather Research and Forecasting model simulations) để đánh giá ảnh hưởng của lớp sơn phản xạ nhiệt tới nhiệt môi trường và gió ở Seoul (Hàn Quốc) trong đợt nắng nóng năm 2018 [35]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khu vực có sử dụng sơn chống nóng, phản xạ nhiệt có nhiệt độ (ở độ cao 2 mét) giảm nhiều nhất 1 °C, tốc độ gió (đo ở độ cao 10 m) giảm 0,5 m/giây so với khu vực sử dụng sơn thông thường.

Các tác giả cho rằng, sự giảm nhiệt độ bề mặt đã làm giảm sự chênh lệch áp suất và giảm tốc độ gió. Tuy nhiên, nhiệt độ không khí ở gần bề mặt công trình xây dựng ở khu vực sử dụng sơn chống nóng, phản xạ nhiệt cao hơn so với khu vực sơn thông thường. Các tác giả thấy rằng hiện tượng này chỉ xuất hiện khi có gió thổi từ biển vào làm mát bề mặt có phủ sơn thông thường.

Các phân tích ở trên cho thấy, sơn chống nóng, phản xạ nhiệt có tác dụng trong việc giảm nhiệt độ trong nhà và làm giảm nhu cầu năng lượng làm mát. Do đó, sơn chống nóng, phản xạ bức xạ mặt trời đang được sử dụng rộng rãi, đặc biệt ở các nước phát triển như Mỹ, Nhật Bản... Ở Trung Quốc, sơn chống nóng/làm mát đã được yêu cầu trong thiết kế các tòa nhà cao tầng [36].

Việt Nam nằm hoàn toàn trong khu vực nhiệt đới và trung bình mỗi năm nhận được khoảng 120 kcal/cm²/năm của bức xạ mặt trời. Cường độ bức xạ trực tiếp có thể đạt mức tối đa là 0,6 kcal/cm²/ngày vào tháng 6 và 8 ở miền Bắc, và tháng 4-5 và 8-9 ở miền Nam. Mặc dù đây là một nguồn năng lượng dồi dào, nhưng cũng có những tác động có hại do mức độ năng lượng cao của nó mang lại. Mặc dù từ những năm 1960 đã có các chương trình nghiên cứu tác động của khí hậu, thời tiết đến thiết bị, công trình nhưng đến thập kỷ 1980 mới có các công trình nghiên cứu sự suy giảm và ổn định vật liệu polymer. Một số cơ sở nghiên cứu tiêu biểu về nghiên cứu suy giảm và ổn định vật liệu polymer là Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga... Hiện nay, các công trình nghiên cứu suy giảm và nâng cao độ bền thời tiết của các loại vật liệu polymer (cao su, nhựa poly(vinyl chloride), polyethylene, polypropylene...) khá đầy đủ và phong phú. Các tác giả đã tập trung nghiên cứu và phân tích tác động của các yếu tố như bức xạ tử ngoại, nhiệt độ, độ ẩm và các yếu tố khác đến các biến đổi hóa học, trọng lượng phân tử, tính chất cơ lý và nhiệt của vật liệu polymer nói chung, đặc biệt là màng sơn hữu cơ trong cả điều kiện thử nghiệm gia tốc và trong điều kiện khí hậu nhiệt đới của Việt Nam. Dựa trên kết quả phân tích, các giải pháp ổn định thích hợp đã được đưa ra để đảm bảo tính ổn định và tuổi thọ của vật liệu trong điều kiện khí hậu ở Việt Nam [37].

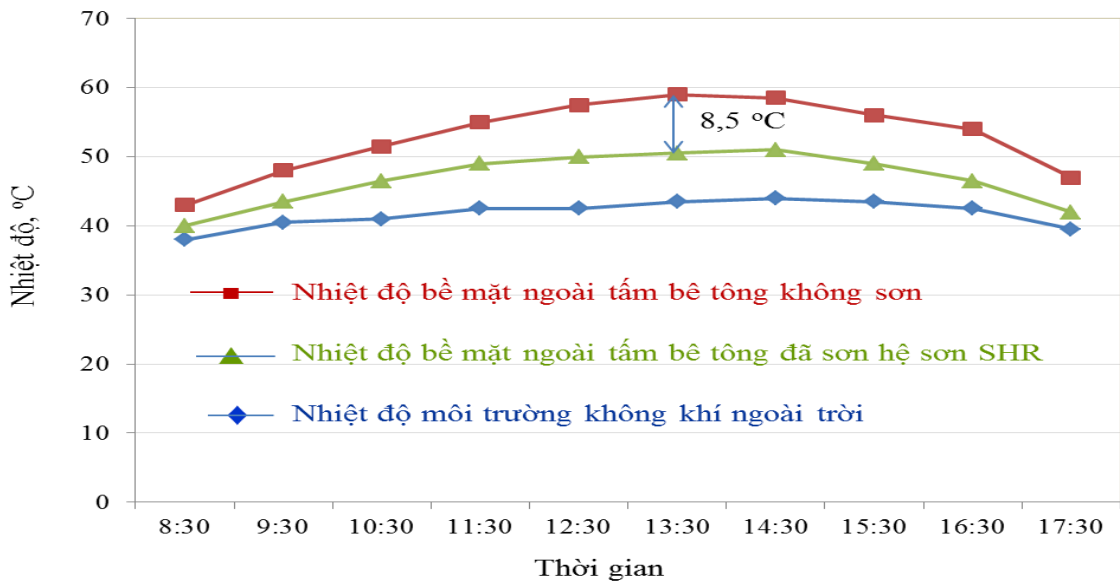
Ngoài việc tập trung vào việc nâng cao độ bền thời tiết của màng sơn, các chức năng khác của màng sơn cũng đã được quan tâm và nghiên cứu, đặc biệt là chức năng chống nóng, phản xạ nhiệt. Lớp sơn chống nóng, phản xạ nhiệt cho các công trình xây dựng công nghiệp và dân dụng và đã nhận được sự quan tâm đáng kể từ các nhà

sản xuất tại Việt Nam, đặc biệt là các đơn vị sản xuất và kinh doanh xăng dầu. Do tính chất đặc thù của xăng dầu là dễ bay hơi nên lượng xăng dầu bị thất thoát trong các bể chứa vào các ngày nắng nóng là rất lớn. Để làm giảm quá trình thất thoát đã có một số sáng kiến như dùng giàn phun sương để hạ nhiệt độ của bề mặt bể. Tuy nhiên, vấn đề đặt ra là hệ thống này lắp ráp cồng kềnh và khó thực hiện với các bể lớn. Mặt khác, khi sử dụng hệ thống phun sương, cũng có thể thúc đẩy quá trình ăn mòn kim loại bồn bể xăng dầu. Trước yêu cầu của thực tiễn đó, trong những năm 90 của thế kỷ trước, nhóm tác giả Mai Văn Thanh và cộng sự [38] đã nghiên cứu và phát triển hệ sơn “Sơn phản nhiệt mặt trời” gốc dung môi hữu cơ được sử dụng chống nóng cho bể chứa xăng dầu. Trong công trình nghiên cứu này, các tác giả đã sử dụng bột rutile TiO_2 kết hợp với bột calcium silicate và chất tạo màng trong suốt là copolymer methyl metacrylate/n-butyl metacrylate để chế tạo sơn. Các thí nghiệm nghiên cứu tính năng làm mát của lớp sơn được thực hiện trên các hộp thép carbon tự chế tạo và các bể chứa xăng dầu tại hiện trường. Kết quả nghiên cứu cho thấy lớp sơn đã làm giảm nhiệt độ mặt thoáng nhiên liệu từ 3 – 5 °C và theo tính toán của tác giả, sự tổn hao xăng giảm 2,5 lần so với bể đối chứng được sơn nhũ nhôm. Thực tế sử dụng cho thấy hệ sơn có tuổi thọ từ 4-6 năm tùy thuộc thời tiết, khí hậu từng vùng miền trong nước. Hệ sơn này đã được ứng dụng có hiệu quả để chống nóng và bảo vệ bề mặt ngoài các bể chứa xăng dầu hàng chục năm qua.

Theo hướng nghiên cứu làm sơn chống nóng cho mái tôn, PGS. TS. Phạm Thế Trinh và các cộng sự tại Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã chế tạo thành công sơn chống nóng cho mái tôn trên cơ sở nhựa CFE (cardanol – formaldehyde – epoxy) với cát thạch anh 10 %, bột thủy tinh hình cầu 15 %, bột màu 8 % và bột độn là 10 % (theo khối lượng) [39]. Các tác giả đã chế tạo các hệ sơn dung môi (có hàm lượng VOC tương đối cao) phù hợp cho các kết cấu thép. Từ đó, tiếp tục nghiên cứu và phát triển các hệ sơn phản xạ nhiệt mặt trời thân thiện hơn với môi trường (giảm hàm lượng VOC).

TS. Nguyễn Thiên Vương và các cộng sự ở Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã thực hiện đề tài nghiên cứu: “Nghiên cứu ứng dụng hạt nano chế tạo hệ sơn nước cách nhiệt phản xạ ánh sáng mặt trời, bền thời tiết” [40]. Tác giả đã sử dụng bột rutile TiO_2 kích thước micro, gồm vi cầu rỗng và nhựa acrylic nhũ tương AC 261 kết hợp với sơn phủ nanocomposite bền thời tiết AC261/nano R- TiO_2 (Hệ sơn SHR). Các tác giả

đã đánh giá sự chênh lệch nhiệt độ bề mặt bên ngoài của tấm bê tông có và không sơn hệ sơn SHR. Kết quả cho thấy, sự chênh lệch nhiệt độ bề mặt của tấm mẫu bê tông không sơn và đã sơn hệ sơn phản nhiệt SHR là 8- 8,5 °C (Hình 1.8) [40].

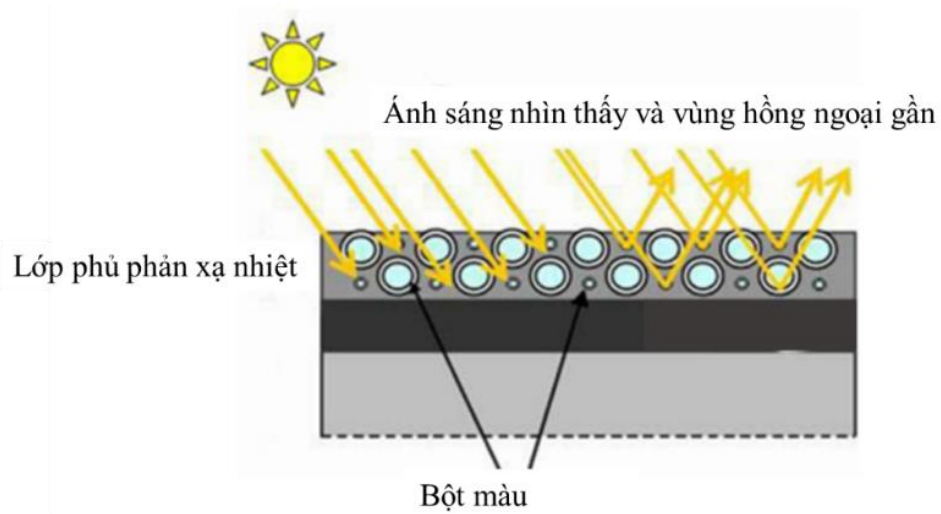


Hình 1.8. Sự thay đổi nhiệt độ bề mặt ngoài các tấm bê tông không sơn và có sơn hệ sơn SHR khi thử nghiệm ngoài trời [40]

1.3.2. Nâng cao khả năng phản xạ, chống nóng của màng sơn

1.3.2.1. Màng sơn chứa nano rutile TiO_2

Theo các chuyên gia, phụ gia đóng vai trò quan trọng để phản xạ ánh sáng mặt trời cho các lớp sơn hữu cơ là các bột màu có khả năng phản xạ tốt ánh sáng trong vùng hồng ngoại và hồng ngoại gần (Hình 1.9).



Hình 1.9. Cấu tạo và chức năng của lớp sơn phản xạ nhiệt.

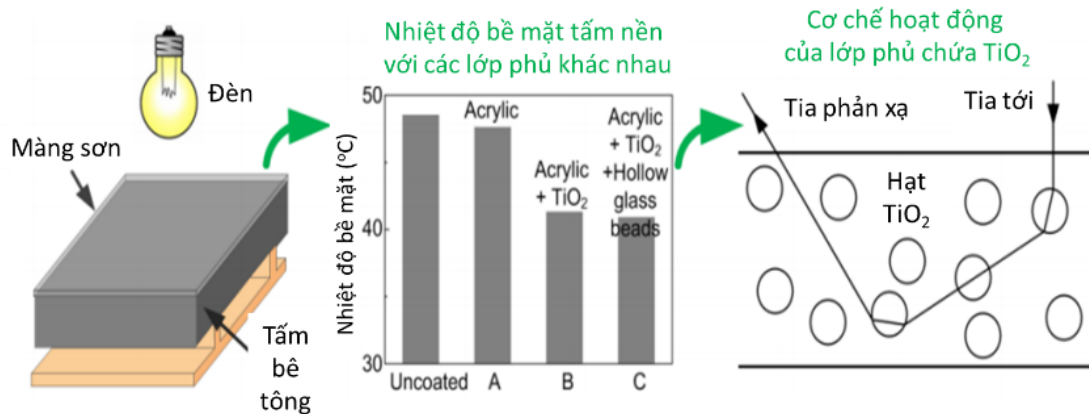
Do có độ phản xạ khuếch tán ánh sáng cao, lên tới hơn 90% trong vùng ánh

sáng nhìn thấy và hồng ngoại gần [41] nên TiO_2 được lựa chọn làm phụ gia cho các lớp sơn phản xạ nhiệt mặt trời. Trong tự nhiên, TiO_2 tồn tại ở hai dạng thù hình phổ biến là rutile và anatase. Vai trò của rutile và anatase TiO_2 trong quá trình phân hủy oxy hóa quang của lớp sơn trên cơ sở polyurethane (PU) đã được X. D. Chen và các cộng sự làm rõ. Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, trong khi anatase TiO_2 thúc đẩy quá trình phân hủy oxy hóa quang của lớp sơn PU thì R- TiO_2 lại đóng vai trò như chất ổn định hiệu quả, làm giảm quá trình phân hủy oxy hóa quang của PU [42]. Ảnh hưởng của R- TiO_2 , đặc biệt là nano R- TiO_2 , đến tính chất của màng phủ acrylic nhũ tương cũng được nhiều nhóm tác giả nghiên cứu. Kết quả cho thấy, nano R- TiO_2 có khả năng che chắn tia UV rất tốt. Màng phủ acrylic nhũ tương chứa 2 % kl nano R- TiO_2 có thể che chắn được trên 95 % lượng ánh sáng UV [16]. Mặt khác, nano R- TiO_2 đã nâng cao độ bền thời tiết của màng phủ acrylic nhũ tương. Sau 720 giờ thử nghiệm gia tốc thời tiết, khối lượng màng phủ acrylic nhũ tương chứa 2 % kl nano R- TiO_2 chỉ giảm 17 %, trong khi khối lượng của màng đối chứng (không có nano R- TiO_2) giảm 20 % [16]. Tuy nhiên, màng phủ acrylic nhũ tương chứa hàm lượng nano R- TiO_2 cao (6 % kl) xuất hiện những chấm đen trên bề mặt [43]. Các tác giả đã đề xuất cơ chế suy giảm quang của màng sơn acrylic chứa nano R- TiO_2 để giải thích hiện tượng này là do sự kết tụ của các hạt nano R- TiO_2 , tạo thành vùng ưa nước thúc đẩy phản ứng thủy phân của chất tạo màng trong giai đoạn ngưng ẩm và tạo các khuyết tật trên bề mặt màng phủ [43]. Để giảm quá trình kết tụ của các hạt nano, chúng cần được biến tính hữu cơ. L. Xuan và các cộng sự đã biến tính nano R- TiO_2 bằng ethenyltrimethoxy silane (A171). Hạt nano R- TiO_2 biến tính đã cải thiện độ bền nhiệt, tính chất cơ học (độ bền va đập, độ bền uốn và độ bền kéo) của vật liệu tổ hợp sợi lúa mì/polypropylene [44]. L. Ying và cộng sự đã sử dụng tác nhân ghép silane 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate để biến tính nano R- TiO_2 . Màng phủ epoxy chứa nano R- TiO_2 biến tính hữu cơ có độ bền mài mòn cao hơn 73 % so với màng phủ đối chứng không chứa hạt nano [45]. Các phân tích ở trên cho thấy, nano R- TiO_2 là phụ gia che chắn tia UV, cải thiện độ bền nhiệt, tính chất cơ học tiềm năng cho lớp phủ sử dụng ngoài trời.

Nano R- TiO_2 cũng được sử dụng để chế tạo màng phủ phản xạ nhiệt mặt trời. Nhóm nghiên cứu của Wang đã so sánh phổ phản xạ khuếch tán của nhựa acrylic, nhựa epoxy và thấy rằng độ phản xạ bức xạ mặt trời tối đa của nhựa acrylic và nhựa epoxy lần lượt là 30,9 % và 14,9 % trong khi độ phản xạ khuếch tán trung bình của các nhựa

này lần lượt là 10,5 % và 7,4 %. Như vậy, nhựa acrylic có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời tốt hơn so với nhựa epoxy [46]. Mặt khác, do màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời được sử dụng ở ngoài trời nên đòi hỏi màng sơn phải có độ bền thời tiết tốt. Do đó, nhựa acrylic thường được chọn để làm chất tạo màng cho màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời hơn so với nhựa epoxy. Khi sử dụng phụ gia nano R-TiO₂ với các hàm lượng khác nhau, lớp sơn acrylic/nano R-TiO₂ có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời tối đa từ 60 % - 80 %, tùy thuộc vào hàm lượng nano R-TiO₂ trong lớp sơn. Các tác giả cũng thấy rằng lớp sơn acrylic/nano R-TiO₂ có thể giảm nhiệt độ bề mặt của bê tông asphalt xuống 10 °C (nhiệt độ của bê tông asphalt không có lớp sơn là 60°C).

Để nâng cao hiệu quả chống nóng/làm mát của lớp sơn, một số tác giả đã nghiên cứu sử dụng các phụ gia có khả năng cách nhiệt khác như gồm vi cầu, gồm vi cầu rỗng phối hợp với R-TiO₂. Cụ thể, B. Sukhummek và các cộng sự đã sử dụng micro R-TiO₂ và gồm vi cầu để chế tạo sơn phản xạ nhiệt cho bề mặt kẽm. Hệ sơn gồm lớp sơn phủ chứa 25-32 % (khối lượng) R-TiO₂ và lớp giữa chứa 1-2 % vi gồm cầu kích thước 80 µm. Hệ sơn làm giảm nhiệt độ môi trường trong hộp thí nghiệm tới 7 °C so với trường hợp không có hệ sơn phản xạ nhiệt [47]. Sơn trên cơ sở nhựa acrylic/R- TiO₂/vi cầu rỗng đã làm giảm nhiệt độ bề mặt trong của bê tông lên tới 3,5 °C. Các tác giả cũng chỉ ra cơ chế làm việc của lớp sơn chứa R-TiO₂ (Hình 1.10) [47].



Hình 1.10. Nhiệt độ bề mặt của các tấm bê tông được phủ các lớp sơn khác nhau và cơ chế làm việc của lớp sơn [47].

Nhằm nâng cao hệ số phản xạ ánh sáng mặt trời của R-TiO₂, Gao và các cộng sự đã chế tạo thành công R-TiO₂ bọc mica có hệ số phản xạ vùng hồng ngoại gần lên đến 97 % [48]. Cũng theo hướng nghiên cứu này, H. J. Lee và cộng sự đã chế tạo nano R-TiO₂ bọc mica có hệ số phản xạ toàn phần lên tới 92,4 %. Màng sơn trên cơ

sở nhựa acrylic-urethane và bột màu nói trên đã làm giảm nhiệt độ bề mặt lên tới 11°C so với lớp sơn thông thường [49]. Nghiên cứu cải thiện khả năng cách nhiệt của bột màu R-TiO₂ cũng được quan tâm những năm gần đây. Các nghiên cứu dùng R-TiO₂ để bọc vi cầu rỗng [50], R-TiO₂ dạng vảy, rỗng [51] đã cho kết quả khả quan. Bột màu này có khả năng phản xạ vùng hồng ngoại gần hơn 95 % và có khả năng cách nhiệt tốt (độ dẫn nhiệt ≤ 80 mW/m.K).

1.3.2.2. Màng sơn chứa nano ZrO₂

Zirconia (ZrO₂) có nhiều tính chất quý như trơ về mặt hóa học, có độ cứng cao, tính chất quang tốt nên đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học và sản xuất vật liệu nanocomposite lai hữu cơ – vô cơ với tính chất cơ lý, nhiệt, điện và quang tốt [52, 53]. Hạt nano ZrO₂ với hàm lượng thích hợp có khả năng cải thiện các tính chất của màng sơn như kháng ăn mòn, độ cứng, mô đun đàn hồi, độ bền kéo, hệ số phản xạ nhiệt và độ bền nhiệt cao [56-58]. U. Eduok và các cộng sự đã sử dụng nano ZrO₂ để tăng khả năng chống ăn mòn cho màng phủ acrylic [54]. Tuy nhiên, do khác bản chất và cấu trúc hóa học, các hạt nano ZrO₂ dễ bị kết tụ thành các hạt lớn. Để giảm kết tụ, các hạt nano ZrO₂ đã được biến tính với một số tác nhân ghép silane như trimethoxymethylsilane [55], 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate [56], N-(2-aminoethyl)- γ -aminopropylmethyl dimethoxy silane [57]... Bên cạnh đó, các màng phủ có độ phản xạ khuếch tán ánh sáng cao được chế tạo với thành phần chính là zirconia. S. Kumar đã chế tạo thành công màng sơn gồm 25 lớp trên cơ sở kết hợp ZrO₂/SiO₂, màng sơn thu được có độ phản xạ khuếch tán ánh sáng cao đến 99 % trong vùng hồng ngoại [59]. Zhang và các cộng sự đã chế tạo thành công màng sơn có khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng cao nhưng gần như trong suốt ở vùng ánh sáng nhìn thấy (cho 85 % ánh sáng vùng nhìn thấy đi qua) bằng cách kết hợp chất tạo màng polyvinylpyrrolidone với hỗn hợp nano ZrO₂ và SiO₂ (với kích thước hạt trung bình 15 nm) [60]. ZrO₂ được phối hợp với TiO₂ trong lớp sơn composite cứng phản xạ trong suốt (transparent hard reflecting nanocomposite coatings) trên nền kính. Lớp sơn được chế tạo bằng kỹ thuật nhúng sol-gel (sol-gel dip-coating technique) sử dụng zirconium (IV) n-propoxide và titanium (IV) isopropoxide sau khi xử lý nhiệt ở 500 °C trong 1 giờ [61].

Nhằm tăng hiệu quả chống nóng/làm mát của các lớp sơn, các chuyên gia đã nghiên cứu sơn có khả năng phát xạ nhiệt (giảm nhiệt từ bề mặt của lớp sơn xảy ra nhanh

chóng). Sơn có khả năng phát xạ nhiệt nhanh thường chứa các loại bột màu như R-TiO₂, SiO₂ và BaSO₄ [62]. Nhiệt độ bề mặt của vật liệu được phủ lớp sơn phát xạ nhiệt trên cơ sở nano SiO₂ ở Bắc Kinh (Trung Quốc) thấp hơn nhiệt độ môi trường 5,6 °C [63]. Nhóm tác giả J. Fan và các cộng sự đã nghiên cứu sử dụng hợp chất chứa ytri làm chất ổn định cho màng zirconia trên kính làm màng phủ phát xạ nhiệt. Kết quả cho thấy, màng phủ có khả năng phát xạ nhiệt của tỉ lệ thuận với độ ẩm môi trường. Màng phát xạ nhiệt này tiết kiệm đến 95,1 W/m² năng lượng làm mát ở điều kiện không khí khô và nhiệt độ giảm đến 10,3 °C trong điều kiện nắng chiếu trực tiếp và tốc độ gió là 1 m/s [64].

Như vậy, các hạt nano R-TiO₂, ZrO₂ là các phụ gia có hiệu quả giúp nâng cao khả năng phản xạ nhiệt mặt trời, tính chất cơ lý, độ bền nhiệt và độ bền thời tiết của lớp sơn phủ polymer góp phần chống nóng cho thiết bị, công trình nhờ các lớp phủ polyme/phụ gia nano này. Tuy nhiên, tác dụng hiệp đồng của các hạt nano như R-TiO₂, ZrO₂ để nâng cao độ bền nhiệt, khả năng chống nóng, độ bền thời tiết của lớp sơn phủ polymer chưa được quan tâm đúng mức và còn ít được công bố. Vì vậy, tìm thành phần và điều kiện thích hợp để chế tạo hệ sơn phủ polyacrylic nhũ tương sử dụng các phụ gia nano như TiO₂, ZrO₂ biến tính hữu cơ nhằm cải thiện khả năng chống nóng, bền nhiệt, bền thời tiết là rất cần thiết. Các phụ gia nói trên được sử dụng riêng rẽ hoặc phối hợp với các phụ gia khác trong sơn phủ polyacrylic sẽ góp phần tăng và hiệp đồng chống nóng, bền nhiệt, bền thời tiết, nâng cao hiệu quả và thời gian sử dụng sơn phủ polyacrylic nhũ tương cho các công trình xây dựng, kiến trúc.

1.4. Tình hình nghiên cứu màng phủ hữu cơ kháng khuẩn

Trong quá trình sử dụng, dưới tác động của các yếu tố môi trường như nóng, ẩm... các loại vi sinh vật như vi khuẩn, nấm mốc sẽ phát triển trên bề mặt và ăn sâu vào bên trong lớp phủ hữu cơ làm suy giảm tính chất và độ bền của chúng. Các vi sinh vật này sẽ tiết ra các enzyme để phân giải các chất hữu cơ của màng phủ thành các chất nuôi dưỡng cơ thể chúng. Để kéo dài tuổi thọ của lớp phủ hữu cơ cần phải ngăn ngừa, ức chế sự phát triển của các vi sinh vật.

Các vi sinh vật như vi khuẩn, nấm, virus còn có khả năng gây và lan truyền nhiều bệnh nguy hiểm cho con người và vật nuôi. Trong điều trị các bệnh liên quan đến nhiễm trùng vi sinh vật, thuốc kháng sinh thường được sử dụng. Tuy nhiên, việc lạm dụng thuốc kháng sinh đã tạo ra các chủng vi khuẩn kháng thuốc. Để đối phó với

vi khuẩn kháng thuốc, cần phát triển các dòng kháng sinh mới có hoạt tính mạnh hơn. Điều này đồng nghĩa với việc tiêu tốn nhiều nguồn lực. Một giải pháp có thể giảm thiểu các chi phí đó là phòng ngừa sự phát triển của vi sinh vật trên các bề mặt khác nhau bằng cách ức chế sự phát triển và sinh trưởng của vi khuẩn hoặc ngăn chặn vi sinh vật từ việc khu trú trên các bề mặt này.

Dựa vào cơ chế kháng khuẩn, màng phủ hữu cơ kháng khuẩn được phân chia theo 2 cơ chế diệt khuẩn chính là chống bám dính và tiêu diệt vi khuẩn [67]. Màng phủ kháng vi khuẩn theo cơ chế chống bám dính có khả năng ngăn chặn sự bám dính của vi sinh vật và làm chậm quá trình hình thành màng bám sinh học trên bề mặt của màng phủ. Các màng phủ hữu cơ này sẽ hạn chế quá trình hấp phụ, bám dính protein trên bề mặt màng phủ (vì protein thúc đẩy quá trình bám dính và phát triển của vi sinh vật). Màng phủ hữu cơ có khả năng kháng khuẩn theo cơ chế chống bám dính được chế tạo/hoạt động theo 03 cơ chế chính: lực đẩy không gian, lực đẩy tĩnh điện và năng lượng bề mặt của màng phủ thấp. Lớp phủ kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế chống bám dính chỉ có tác dụng ngăn chặn vi khuẩn phát triển trên bề mặt đã được xử lý và không thể tiêu diệt triệt để các vi khuẩn gây bệnh. Do đó, các màng phủ hữu cơ kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế này ít được ứng dụng trong thực tế tại các cơ sở y tế hoặc các công trình công cộng [67].

Để chế tạo màng phủ hữu cơ kháng khuẩn, các tác nhân kháng khuẩn khác nhau có nguồn gốc vô cơ, hữu cơ được đưa vào màng phủ. Dựa vào bản chất hóa học, các tác nhân được phân ra làm 03 loại chính: tác nhân kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế oxy hóa quang, tác nhân kháng khuẩn là kim loại có khả năng diệt khuẩn và tác nhân kháng khuẩn hữu cơ.

1.4.1. Màng phủ chứa tác nhân kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế oxy hóa quang

Các màng phủ hữu cơ có các tác nhân xúc tác quang, oxy hóa quang như nano ZnO, anatase TiO₂, xanh toluidine... đã được chứng minh là có hoạt tính kháng khuẩn với nhiều loại vi khuẩn khác nhau khi được chiếu sáng [67]. Cơ chế kháng khuẩn của màng phủ hữu cơ này là dưới tác động của ánh sáng, các tác nhân sẽ tương tác với các tác nhân khác trong môi trường tạo ra được các gốc hoạt hóa chứa oxy như O₂⁻, *OH hoặc nguyên tử oxy. Màng phủ hữu cơ diệt khuẩn theo phương pháp này còn được gọi là liệu pháp quang học. Trong đó, các chất nhạy quang khi có ánh sáng chiếu vào sẽ phát sinh/hình thành các gốc tự do tương tác với thành phần vi sinh vật tạo ra các gốc

hoạt hóa chứa oxy để gây độc, phá hủy tế bào. Ưu điểm của màng phủ kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế này so với việc sử dụng các tác nhân kháng khuẩn truyền thống là khả năng kháng các gốc hoạt hoá chứa oxy của vi khuẩn khó xảy ra. Khi sử dụng phương pháp này, cần chú ý đến thời gian chiếu sáng để có thể tiêu diệt hết các vi khuẩn. Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy các chất nhạy quang khó bị thôi ra/khuếch tán ra môi trường xung quanh. Tuy nhiên, màng phủ hữu cơ kháng khuẩn theo phương pháp này có nhược điểm là nhanh làm lão hóa chất tạo màng hữu cơ [67].

1.4.2. Màng phủ hữu cơ chứa chất diệt khuẩn hữu cơ

Các nhà nghiên cứu đã chế tạo một loại sơn nền polymer đáp ứng được các yêu cầu kháng/điệt vi khuẩn, rêu, tảo theo tiêu chuẩn Singapore SS345. Trong đó, một số tác nhân kháng vi sinh vật nguồn gốc hữu cơ được sử dụng như methyl benzimidazole-2-carbamate (carbendazim), 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate (IPBC), 2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile (chlorothalonil), 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT), (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) (diuron) và 2-(*tert*-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-methylsulfanyl-1,3,5-triazine (cybutryne) được đưa vào thành phần của màng sơn. Bảng 1.1. trình bày nồng độ ức chế tối thiểu của 4 loại tác nhân hữu cơ kháng vi sinh vật [37].

Bảng 1.1. Nồng độ ức chế tối thiểu của 4 loại tác nhân kháng vi sinh vật hữu cơ (phần triệu, ppm) đối với một số chủng vi sinh vật [37]

Vi sinh vật	Carbendazim	Chlorothalonil	IPBC	OIT
<i>Alternaria alternata</i>	> 1000	0,75	2	1,5
<i>Aspergillus niger</i>	5-10	1000	2	5
<i>Aurebasidium pollulans</i>	0,1-0,5	1	1	0,5
<i>Candila albicans</i>	> 1000	> 1000	-	2,5
<i>Ceratocystis pilifera</i>	0,5	-	1	-
<i>Chaetonium globosum</i>	0,5	5	5	10
<i>Cladosporium</i>	0,5	-	2	-
<i>Cladosporoides</i>	1	-	5	-
<i>Gliocladium virens</i>	> 1000	2	2	-
<i>Lentinus tigrinis</i>	-	5000	-	5

Vi sinh vật	Carbendazim	Chlorothalonil	IPBC	OIT
<i>Penicillium funiculosum</i>	0,5	2	1	2,5
<i>Penicillium glaucum</i>	5	-	20	5
<i>Rhodotorula rubra</i>	-	350	-	1,5
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1-2	-	7,5	-
<i>Sporobolomyces roseus</i>	1-2	5000	100	-
<i>Tricoderma viride</i>	> 1000	-	-	-

Các màng khô trên cơ sở nhựa acrylic chứa các tác nhân kháng vi sinh vật đã được so sánh với lớp sơn thạch cao có độ kiềm lớn. Màng sơn sau khi thử nghiệm ở 40 °C trong 4 tuần ở điều kiện có tác động của nấm mốc, rêu và môi trường dinh dưỡng thích hợp (thử nghiệm thời tiết QUV kéo dài) sẽ được đánh giá cấp độ mọc mốc trên màng sơn theo tiêu chuẩn ISO R-846-78 phần A. Cấp độ mọc mốc trên lớp sơn phủ được đánh giá như sau: cấp 0 - không mọc mốc, cấp 1- có vết mọc mốc, cấp 2- mốc che phủ 1-10 % diện tích bề mặt mẫu, cấp 3 - mốc che phủ 11-30 % diện tích bề mặt mẫu, cấp 4 - mốc che phủ 31-70 % diện tích bề mặt mẫu, cấp 5 - mốc che phủ 71-100 % diện tích bề mặt mẫu. Bảng 1.2 trình bày các số liệu so sánh hiệu quả chống mốc và rêu của hỗn hợp các biocide triazine/carbendazim/octylisothiazolinone (TCO) và diuron/carbendazim/ octylisothiazolinone (DCO).

Bảng 1.2. So sánh hiệu quả chống nấm mốc của màng sơn chứa triazin/cacbendazim/octylisothiazolinone (TCO) và diuron/cacbendazim/octylisothiazolinone (DCO) [37]

Lớp sơn thạch cao có pH 11,6	Cấp độ mọc mốc/rêu trên màng sơn sau thử nghiệm thời tiết QUV			
	Nấm mọc sau 500 giờ	Nấm mọc sau 1000 giờ	Rêu mọc sau 500 giờ	Rêu mọc sau 1000 giờ
Mẫu đối chứng	3	3	5	5
0,3 % TCO	2	2	1	2
0,5 % TCO	2	2	0	1
0,3 % DCO	1	2	1	1
0,5 % DCO	0	1	0	1

Để giải phóng có kiểm soát các chất kháng khuẩn hữu cơ, các tác giả đã báo cáo nghiên cứu về hiệu quả kháng nấm *Cladosporium cladosporioides* của OIT được mang bởi hai vật liệu SiO₂ và zeolite (Bảng 1.3). Kết quả cho thấy, hiệu quả kháng nấm được tăng lên khi OIT được mang bởi vật liệu SiO₂ và zeolite. Các tác giả giải thích kết quả thu được là do tính chất của vật liệu mang, có thể giải phóng có kiểm soát tác nhân kháng nấm OIT nên hiệu quả kháng nấm được duy trì trong thời gian dài [68].

*Bảng 1.3. Hiệu quả kháng nấm của OIT trên các vật liệu mang khác nhau với chủng *Cladosporium cladosporioides* [68]*

Vật liệu	Nồng độ (ppm)	Tỉ lệ nấm phát triển (%)
OIT	300	85
	1200	35
SiO ₂ – OIT	300	30
	1200	30
Zeolite - OIT	300	25
	1200	12

1.4.3. Màng sơn kháng khuẩn chứa nano Ag

Bạc và các hợp chất của nó có khả năng tiêu diệt đối với vi khuẩn, virus, tảo và nấm. Điều đặc biệt là bạc không có độc tính đối với con người, khác với các kim loại nặng khác như chì hay thủy ngân. Vì vậy, từ lâu người ta đã sử dụng tính chất này của bạc để phòng ngừa bệnh tật. Từ cổ đại, nước, rượu dấm được lưu trữ trong các bình bằng bạc để tăng thời gian sử dụng. Trong thế kỷ XX, để kéo dài thời gian sử dụng của sữa người ta đã để một đồng bạc trong chai sữa. Từ đầu thế kỷ XIX đến giữa thế kỷ XX, điều trị các vết bỏng và khử trùng các bác sĩ đã sử dụng bạc và các hợp chất của nó. Sau khi thuốc kháng sinh được phát minh và áp dụng thành công, tác dụng kháng khuẩn của bạc đã ít được quan tâm. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, do sự biến đổi mạnh của các chủng vi sinh và tình trạng kháng kháng sinh, khả năng diệt khuẩn của bạc, đặc biệt là bạc kích thước nano, đã thu hút sự quan tâm và nghiên cứu từ các nhà khoa học và nhà sản xuất.

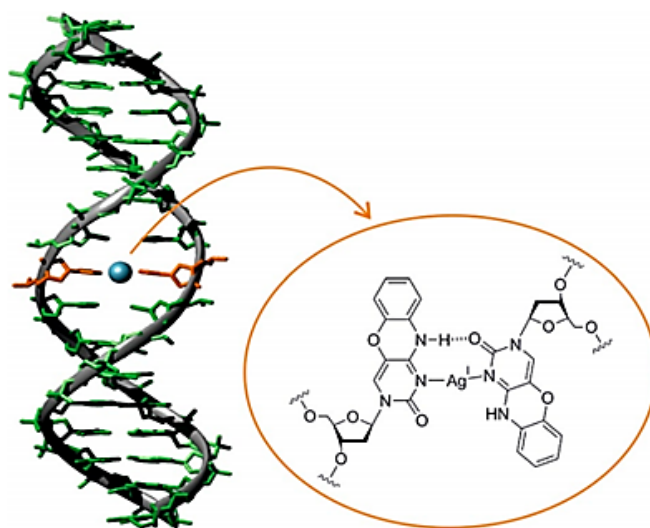
1.4.3.1. Cơ chế diệt khuẩn của nano Ag

Đến nay, đã có nhiều nghiên cứu về cơ chế diệt khuẩn của hạt nano bạc (Ag),

tuy nhiên, vẫn còn nhiều điều chưa được đầy đủ và rõ ràng. Theo các tác giả, hạt nano Ag có thể diệt khuẩn dựa trên ba cơ chế chính [69]:

- *Hoạt tính kháng khuẩn do ion kim loại* [69]

Trên bề mặt, các nguyên tử kim loại có thể dễ dàng bị oxy hóa thành các oxide (M_2O_n) khi tiếp xúc với môi trường giàu oxygen. Quá trình này tạo ra một môi trường acid do quá trình trao đổi chất của vi sinh vật. Môi trường này tạo điều kiện cho sự hình thành các ion kim loại. Các ion kim loại này sẽ tác động lên thành tế bào của vi khuẩn, gây tổn thương cho DNA, protein và ribosome, dẫn đến việc tiêu diệt vi khuẩn. Thành tế bào của vi khuẩn là một lớp cấu trúc đặc biệt của peptidoglycan có thành phần là các saccharide và amino acid bên ngoài màng sinh chất. Nhiều thụ thể và enzyme đóng vai trò hô hấp tế bào nằm trong lớp peptidoglycan. Các ion kim loại (mang điện dương) có thể liên kết với các peptidoglycan (tích điện âm) nên chúng dễ dàng kết hợp vào nhóm thiol (-SH) của các thụ thể và enzyme dọc theo màng peptidoglycan làm rối loạn quá trình tổ hợp protein. Và vô hiệu hóa các enzyme vận chuyển/chuyển hóa oxy của vi khuẩn làm vi khuẩn bị chết. Tuy nhiên, vi khuẩn gram dương lại ít nhạy cảm với các nano kim loại (Ag) so với các vi khuẩn gram âm [70]. Các tác giả cho rằng do chiều dày của lớp peptidoglycan của thành tế bào của vi khuẩn gram dương lớn hơn so với vi khuẩn gram âm. Do đó, sự thâm nhập của ion Ag^+ qua thành tế bào của vi khuẩn gram dương bị hạn chế. DNA tích điện âm bên trong tế bào vi khuẩn là mục tiêu khác của ion kim loại. Các ion khuếch tán vào trong tế bào vi khuẩn sẽ liên kết với các gốc DNA, qua đó ức chế quá trình sao chép và nhân bản, ngăn chặn quá trình phát triển của vi khuẩn (Hình 1.11).



Hình 1.11. Ion Ag^+ liên kết với các base của DNA [71]

- *Kháng khuẩn do bản chất của nano Ag*

Hoạt tính kháng khuẩn của nano Ag thông qua giải phóng các ion là một trong các cơ chế được đề nghị. Tuy nhiên, nó không phải là cơ chế duy nhất. Trong một nghiên cứu so sánh hoạt tính kháng khuẩn giữa ion bạc và nano bạc, đã nhận thấy rằng nano bạc có khả năng kháng khuẩn cao hơn so với ion bạc. Điều này có nguyên nhân từ bản chất khác biệt giữa nano Ag và ion Ag^+ [72]. Nano bạc với kích thước nhỏ có khả năng tương tác với thành tế bào, màng nội sinh và thâm nhập vào bên trong tế bào của vi khuẩn, gây sự thay đổi cấu trúc, suy giảm hoạt động và dẫn đến tử vong của tế bào. Các ion bạc được giải phóng từ nano bạc có thể làm thay đổi tính thấm của thành tế bào, tạo điều kiện cho nano Ag xâm nhập vào tế bào vi khuẩn một cách dễ dàng hơn. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng các ion thường gặp như chloride, sulfide, phosphate hoặc acid hữu cơ tạo muối khó tan với ion bạc có thể cản trở sinh khả dụng (bioavailability) và giảm thiểu độc tính của ion bạc nhưng lại không có tác dụng với nano bạc.

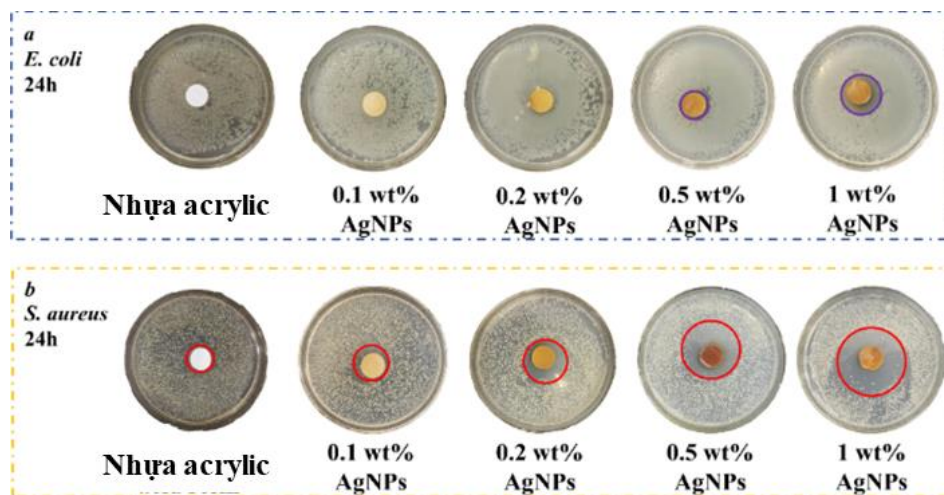
- *Kháng khuẩn do các gốc hoạt hóa chứa oxy (reactive oxygen species)*

Nhiều nghiên cứu đã chứng minh quá trình tương tác của nano kim loại với môi trường xung quanh dẫn đến tạo thành các gốc hoạt hóa chứa oxy. Các gốc hoạt hóa chứa oxy này có khả năng phá hủy protein, màng tế bào và DNA. Quá trình tạo ra các gốc hoạt hóa chứa oxy liên quan đến quá trình oxy hóa khử của kim loại ở các mức độ oxy hóa khác nhau. Quá trình chuyển đổi mức oxy hóa của kim loại có thể tạo ra hydroperoxide, gốc *OH ... Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng sử dụng "bẫy" các gốc hoạt hóa chứa oxy có tác dụng làm giảm hoạt tính kháng khuẩn của các nano kim loại [71, 72].

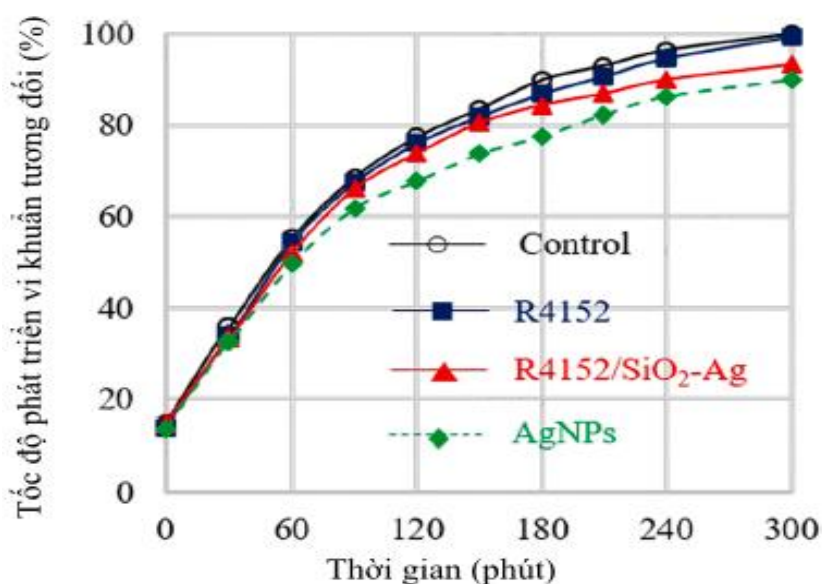
1.4.3.2. Màng sơn kháng khuẩn trên cơ sở nano Ag

Feng và các cộng sự đã sử dụng protein trong đậu nành làm tác nhân khử khi chế tạo nano Ag từ các dung dịch muối Ag [73]. Nano Ag được sử dụng như phụ gia kháng khuẩn cho màng sơn acrylic trên nền gỗ với các hàm lượng khác nhau. Màng sơn acrylic/nano Ag có khả năng kháng vi khuẩn tốt với cả hai chủng vi khuẩn thử nghiệm là *E. coli* và *S. aureus* (Hình 1.12). Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy khi tăng hàm lượng nano Ag, độ bền kéo và mô đun đàn hồi của màng sơn tăng, trong khi đó độ giãn dài khi đứt lại giảm. Màng sơn acrylic chứa 0,5 % nano Ag có tính chất phù

hợp để sơn đồ gỗ với mô đun đàn hồi, độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt tương ứng là 62 MPa, 7,4 MPa và 175 %. Ngoài ra, màng sơn này còn có độ bền mài mòn, độ bám dính, độ cứng bút chì cao, lần lượt đạt các giá trị 0,0003 g (khối lượng tổn hao sau 100 chu kỳ), điểm 0 và 5H [73].



Hình 1.12. Thử nghiệm kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa các hàm lượng nano Ag khác nhau với vi khuẩn *E. coli* (a) và *S. aureus* (b) [73]

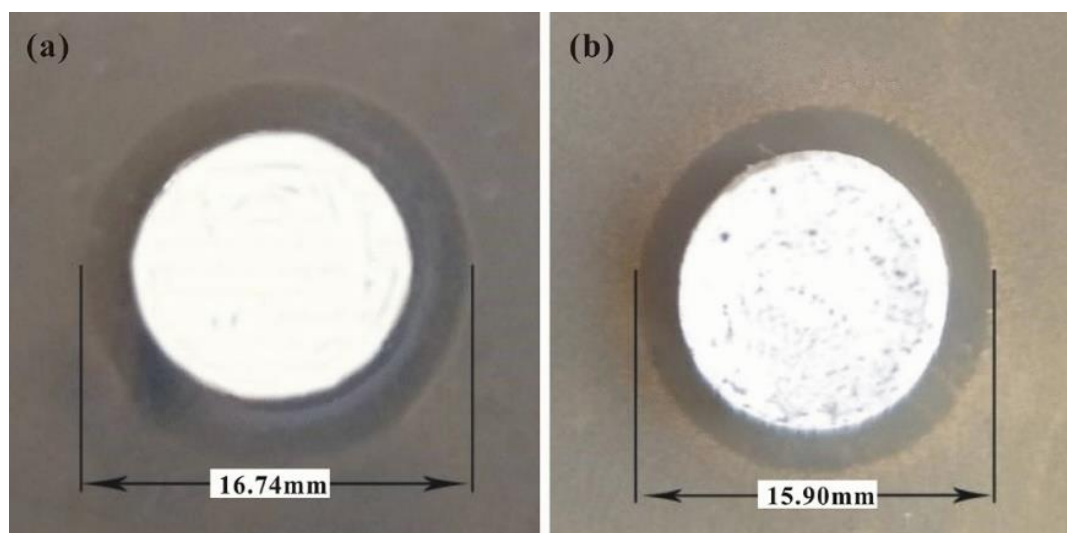


Hình 1.13. Ảnh hưởng của lớp sơn nanocompozit đến tốc độ tăng trưởng của vi khuẩn *E. coli* trong môi trường nuôi cấy [74]

Để nâng cao tính kháng khuẩn của nano Ag, các nhà nghiên cứu đã kết hợp nano Ag với các oxide khác tạo ra các hạt lai như nano SiO₂-Ag [74], Fe₃O₄-Ag [75] hoặc ZnO-Ag [76] nhằm tăng tốc độ hình thành Ag⁺. Nhóm nghiên cứu của Lê Thế Tâm đã đánh giá khả năng kháng khuẩn của lớp sơn acrylic nhũ tương chứa hoặc không chứa các hạt nano lai SiO₂-Ag được so sánh với dung dịch chứa nano Ag (30

$\mu\text{g/mL}$) [74]. Kết quả cho thấy, sau 5 giờ nuôi cấy, tốc độ phát triển vi khuẩn *E. coli* trong môi trường có chứa dung dịch nano Ag là thấp nhất, đạt 90 %. Trong khi với dịch nuôi cấy chứa màng sơn acrylic/SiO₂-Ag, tốc độ phát triển của vi khuẩn chỉ đạt khoảng 93 %. Màng acrylic không chứa hạt nano không có khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn *E. coli*, sau 5 giờ nuôi cấy, tốc độ phát triển của vi khuẩn đạt tới 99,3 % gần bằng mẫu đối chứng (Hình 1.13).

Quá trình tổng hợp các hạt nano lai oxide kim loại-Ag thường phức tạp. Để kiểm soát và duy trì tính ổn định các hạt nano phải sử dụng chất hoạt động bề mặt. Tuy nhiên, các chất hoạt động bề mặt này thường tạo một lớp bao quanh vật liệu nano tạo thành. Do vậy, phần nào sẽ hạn chế khả năng giải phóng Ag trong quá trình sử dụng. Các hạt nano Ag dễ dàng được tạo thành trên vật liệu zeolite bằng các phương pháp đơn giản. Theo đó, các ion Ag⁺ dễ dàng được đính lên khung zeolite nhờ phản ứng trao đổi ion. Zeolite mang nano Ag thu được sau phản ứng khử có thể phân tán tốt trong các polymer với hoạt tính kháng khuẩn vượt trội so với nano Ag và bước đầu được nghiên cứu ứng dụng trong các lĩnh vực vải sợi, nha khoa, hóa mỹ phẩm... [77]. Tuy nhiên, do lượng Ag mà zeolite mang được khá hạn chế nên đã làm giảm đáng kể khả năng kháng khuẩn của của vật liệu. Để tăng cường khả năng kháng khuẩn của vật liệu, các nhà khoa học đã phối trộn zeolite Ag với một số kim loại như Zn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khả năng kháng khuẩn của vật liệu Ag-Zn/zeolite tốt hơn so với vật liệu Ag-zeolite (Hình 1.14, Bảng 1.4) [78].

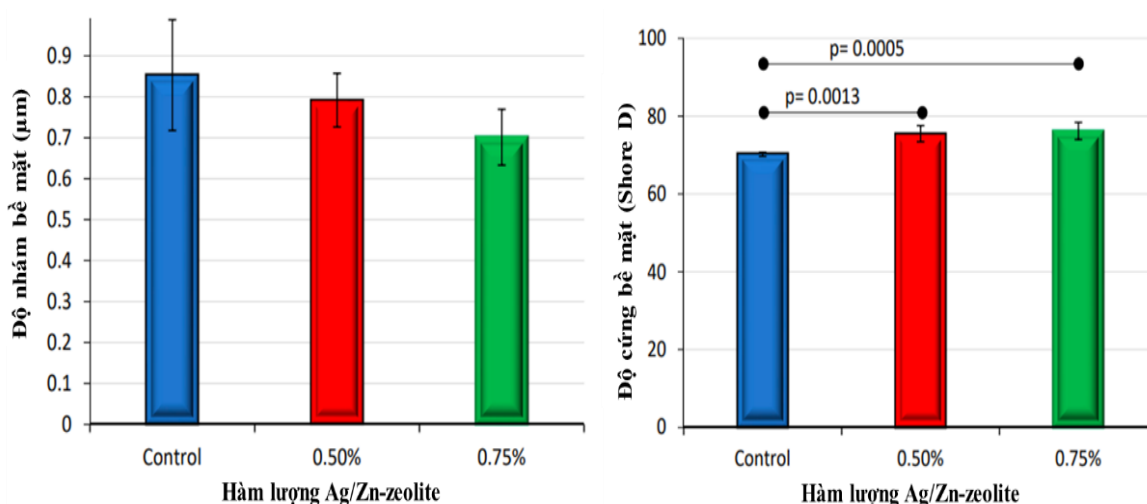


Hình 1.14. Vùng vô khuẩn của vật liệu Ag-Zn/zeolite (a) và Ag-zeolite (b) đối với vi khuẩn *S. aureus* [78]

Bảng 1.4. Nồng độ ức chế tối thiểu của vật liệu Ag-Zn/zeolite với các tỉ lệ thành phần khác nhau [78]

Vật liệu	Nồng độ ức chế tối thiểu (mg/mL)			
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
Zeolite (Z)	> 2,0	> 2,0	> 2,0	> 2,0
Ag _{0,01} -Z	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0
Ag _{0,025} -Z	0,5	0,5	2,0	2,0
Ag _{0,05} -Z	0,2	0,2	1,0	1,0
Zn _{0,05} Ag _{0,01} -Z	0,5	0,5	2,0	2,0
Zn _{0,05} Ag _{0,025} -Z	0,1	0,1	0,3	0,3
Zn _{0,05} Ag _{0,05} -Z	0,1	0,1	0,3	0,3

Do có khả năng kháng vi khuẩn mạnh, Ag-Zn/zeolite được nghiên cứu ứng dụng trong các lĩnh vực như nha khoa [80-82], màng bảo quản thực phẩm [83], màng sơn [84]... Kết quả nghiên cứu cho thấy, Ag-Zn/zeolite có khả năng diệt được các dòng vi khuẩn có trong khoang miệng như *Streptococcus mutans*, *Streptococcus mitis*, *Streptococcus salivarius*, *Streptococcus sanguis* [82], có khả năng tương thích sinh học tốt và không ghi nhận độc tính tế bào ở các nồng độ nghiên cứu [81]. Mặt khác, đưa Ag-Zn/zeolite vào vật liệu làm răng đã làm giảm độ nhám bề mặt và tăng độ cứng của vật liệu tổ hợp (Hình 1.15) [81].



Hình 1.15. Độ nhám bề mặt và độ cứng bề mặt của nhựa acrylic chứa Ag-Zn/zeolite ở các hàm lượng khác nhau (Đường kẻ ngang là chỉ sự khác biệt theo thống kê – $p < 0,05$) [81].

Nhờ khả năng diệt khuẩn tốt của Ag-Zn/zeolite, Dogan và các cộng sự đã chế tạo màng chống vi khuẩn cho màng nhôm dùng để bọc thực phẩm [83]. Ag-Zn/zeolite được phối trộn cùng chất tạo màng trên cơ sở vinyl acetate (vinyl acetate lacquer), sau đó phủ lên màng nhôm với độ dày 6-10 μm . Màng sơn có khả năng tiêu diệt được gần như toàn bộ khuẩn *E. coli*. Trong một nghiên cứu khác, Pereyra và cộng sự đã sử dụng Ag-Zn/zeolite làm tác nhân kháng khuẩn để tăng cường khả năng chống ăn mòn sinh học do vi khuẩn gây ra của màng sơn trên cơ sở nhựa epoxy [84]. Kết quả thử nghiệm cho thấy, Ag-Zn/zeolite có nồng độ ức chế tối thiểu với vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* là 200 mg/L. Sự có mặt của Ag-Zn/zeolite trong màng sơn trên cơ sở nhựa epoxy đã giảm đáng kể số lượng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa*, tăng cường bảo vệ chống ăn mòn cho thép [84].

Từ tổng quan tình hình nghiên cứu trình bày ở trên, 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 về màng phủ kháng khuẩn chủ yếu sử dụng các tác nhân đơn lẻ như ion kim loại, 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 có tính chất kháng khuẩn 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

2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

+ Nhựa acrylic nhũ tương sử dụng loại thương mại có tên Plextol R4152 có thành phần chính là polymer acrylic (pure acrylic polymer), với hàm rắn $49 \pm 1\%$ kl, có độ nhớt ở 25°C $500 \sim 3000$ cps, $\text{pH} = 7,0 - 8,5$, khối lượng riêng: $1,05$ g/mL (Synthomer, Hoa Kỳ).

+ Nano rutile TiO_2 sử dụng loại Kronos 2360 có kích thước trung bình 160 nm (Hàn Quốc).

+ Nano ZrO_2 có kích thước hạt trung bình ≤ 100 nm, độ tinh khiết $\geq 97\%$ (Sigma Aldrich).

+ Tác nhân ghép silane sử dụng [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM, độ tinh khiết $\geq 97\%$, khối lượng riêng (25°C) $1,045$ g/mL), (3-glycidyloxypropyl)triethoxysilane (GPTES, độ tinh khiết $\geq 97\%$, khối lượng riêng (20°C) $1,03$ g/mL) được cung ứng bởi hãng Sigma-Aldrich.

+ Tác nhân ghép isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate (KR-12) có độ tinh khiết 99% , khối lượng riêng (20°C) $1,03$ g/mL của công ty Kenrich (Hoa Kỳ).

+ Zeolite bạc-kẽm (Ag-Zn/zeolite) với tên thương mại Iraguard B5000 của hãng BASF (Đức) có thành phần nguyên tố Ag: $0,44\%$, Zn: $1,46\%$.

+ 2-Octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT) của hãng Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ).

+ Rutile TiO_2 (tên thương mại R706, Dupont) có kích thước $\leq 1\mu\text{m}$ và độ tinh khiết 93% . Một số phụ gia cho sơn nước như texanol (chất hỗ trợ tạo màng), polyethyleneglycol (phụ gia thấm ướt), acrysolTM RM-825 (chất làm đặc) của công ty hóa chất DOW (Hoa Kỳ). Alcosperse^(R) 602-N (phụ gia trợ phân tán) của hãng Nouryon và Foamstar A12 (phụ gia phá bọt) của hãng BASF.

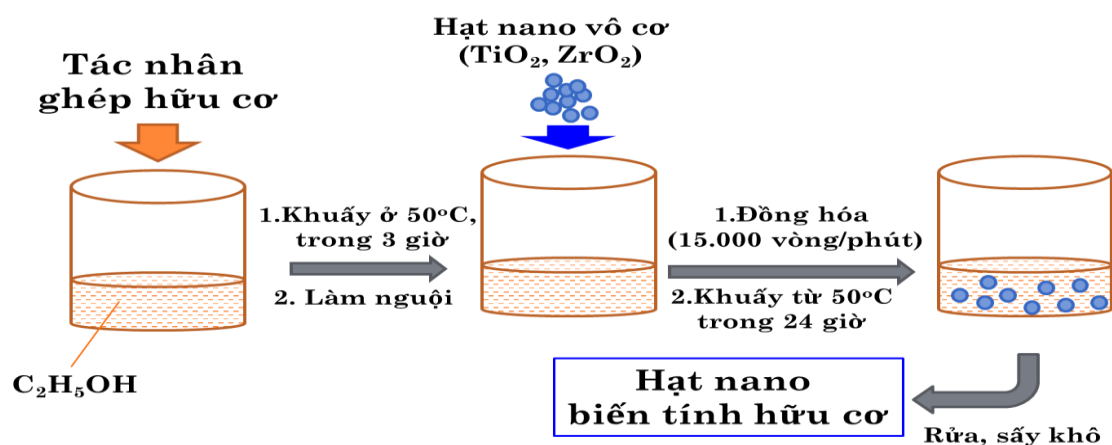
+ Một số hóa chất khác như dung dịch ammonia, ethanol và acetone... loại thí nghiệm của Công ty Hóa chất Đức Giang (Việt Nam).

2.2. Biến tính hữu cơ các hạt nano

Các hạt nano (R-TiO_2 và ZrO_2) được biến tính hữu cơ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) theo quy trình được trình bày trên Hình 2.1 với tỉ lệ hợp phần trong Bảng 2.1. Đầu tiên, $150\mu\text{L}$ tác nhân

ghép silane/titanate được thủy phân trong ethanol với xúc tác là dung dịch ammonia (dung dịch ammonia thêm vào để dung dịch có pH ~ 8) trong 50 °C trong 3 giờ, hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ. Sau khi dung dịch được để nguội tới nhiệt độ phòng, rồi thêm tiếp 5 g hạt nano (R-TiO₂ hoặc ZrO₂) vào. Các hạt nano được hỗ trợ phân tán trong dung dịch bằng máy khuấy tốc độ cao 15.000 vòng/phút (bằng thiết bị IKA T10, CHLB Đức). Sau đó, hỗn hợp lỏng tiếp tục được khuấy từ trong 24 giờ ở 50°C. Sau khi hỗn hợp được làm nguội, hạt nano được tách ra bằng ly tâm ở tốc độ 8.000 vòng/phút trên thiết bị Hettich Universal 320. Các hạt nano được rửa 5 lần bằng hỗn hợp acetone/ethanol (tỉ lệ thể tích = 1/1) để loại bỏ hết các tác nhân ghép silane, titanate dư chưa tham gia phản ứng. Sau khi làm khô ở tủ sấy chân không ở nhiệt độ 50 °C trong 24 giờ, thu được các hạt nano đã được biến tính hữu cơ. Các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ biến tính hữu cơ được gọi chung là mTi và mZr.

Hỗn hợp nano ZrO₂ và GPTES đã được thủy phân (ký hiệu mGZ) được chế tạo bằng cách trộn hợp một lượng nano ZrO₂ thích hợp (5 g) với 150 µL GPTES đã được thủy phân (trong ethanol) làm nguội và khuấy ở nhiệt độ thường trong 24 giờ. Sau khi khuấy, hỗn hợp được làm rửa và làm khô với quy trình như tổng hợp hạt nano biến tính hữu cơ.



Hình 2.1. Quy trình biến tính hữu cơ hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂

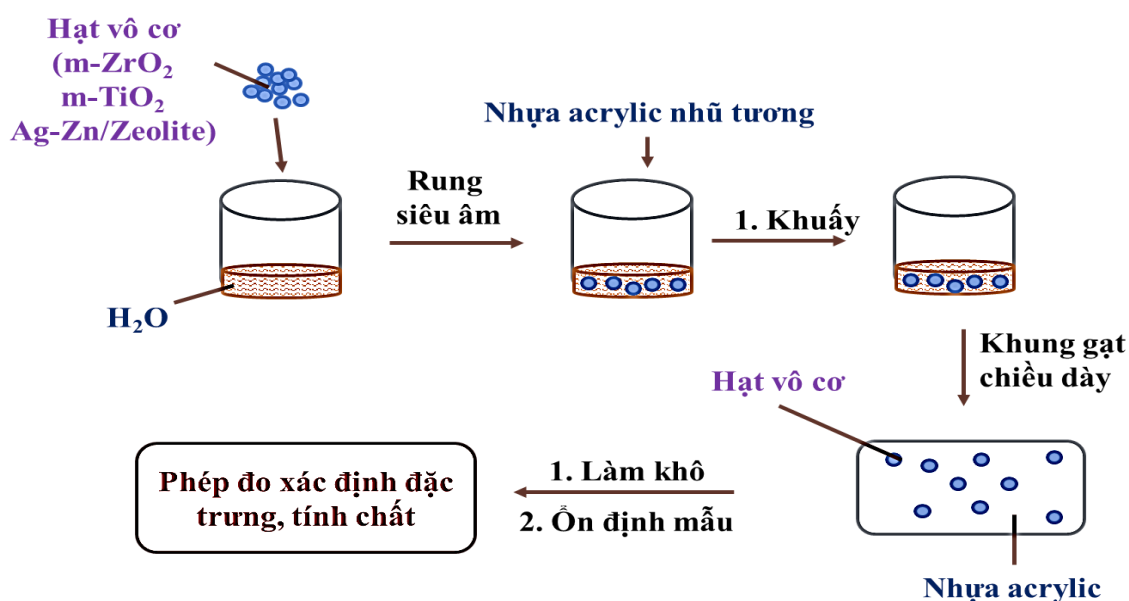
Bảng 2.1. Thành phần khối lượng biến tính các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂

TT	Ký hiệu mẫu	R-TiO ₂ (g)	ZrO ₂ (g)	KR-12 (µL)	TMSPM (µL)	GPTES (µL)	Ethanol (mL)
1	u-Ti	5	-	-	-	-	-
2	mTi3K	5	-	150	-	-	100
3	mTi1T	5	-	-	50	-	100

TT	Ký hiệu mẫu	R-TiO ₂ (g)	ZrO ₂ (g)	KR-12 (μL)	TMSPM (μL)	GPTES (μL)	Ethanol (mL)
4	mTi3T	5	-	-	150	-	100
5	mTi5T	5	-	-	250	-	100
6	mTi10T	5	-	-	500	-	100
7	mTi20T	5	-	-	1000	-	100
8	u-Zr	-	5	-	-	-	-
9	mZr3K	-	5	150	-	-	100
10	mZr3T	-	5	-	150	-	100
11	mZr1G	-	5	-	-	50	100
12	mZr3G	-	5	-	-	150	100
14	mGZ	-	5	-	-	150	100
13	mZr5G	-	5	-	-	250	100
14	mZr10G	-	5	-	-	500	100
15	mZr20G	-	5	-	-	1000	100

2.3. Chế tạo màng sơn acrylic nanocomposite

Màng sơn acrylic nanocomposite được chế tạo theo quy trình trình bày trên Hình 2.2.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo màng sơn nanocomposite

Theo đó, các hạt nano R-TiO₂, ZrO₂ biến tính hữu cơ và/hoặc Ag-Zn/zeolite được phân tán trong nước cất theo tỉ lệ 1/5 (phần khối lượng) bằng rung siêu âm (4

lần rung siêu âm, mỗi lần 10 phút trên thiết bị Branson Sonifier 450 (tần số rung 20 kHz, công suất 450 W). Sau đó, được khuấy bằng máy khuấy IKA RW16 với tốc độ 300 vòng/phút trong 15 phút. Sau đó, thêm vào hỗn hợp vừa chuẩn bị một lượng vừa đủ nhựa acrylic nhũ tương và khuấy với tốc độ 300 vòng/phút trong 15 phút và rung siêu âm trong 1 giờ để đảm bảo các hạt nano được phân tán tốt trong nhựa. Công thức các hệ/màng sơn nanocomposite được trình bày trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thành phần các màng sơn nanocomposite (%kl)

Nhựa acrylic nhũ tương	u-Ti	mTi	u-Zr	mZr	Ag-Zn/zeolite	H ₂ O	Ký hiệu
100	-	-	-	-	-	-	A0
88	2	-	-	-	-	10	AuT
88	-	-	2	-	-	10	AuZ
97	-	0,5	-	-	-	2,5	A0.5mT
94	-	1	-	-	-	5	A1mT
88	-	2	-	-	-	10	A2mT
76	-	4	-	-	-	20	A4mT
97	-	-	-	0,5	-	2,5	A0.5mZ
94	-	-	-	1	-	5	A1mZ
88	-	-	-	2	-	10	A2mZ
82	-	-	-	3	-	15	A3mZ
70	-	-	-	5	-	25	A5mZ
94	-	-	-	-	1	5	AZe
85	-	2	-	-	0,5	12,5	AmT0.5Ze
82	-	2	-	-	1	15	AmT1Ze
76	-	2	-	-	2	20	AmT2Ze
88	-	1,5	-	0,5	-	10	A15TZ
88	-	1	-	1	-	10	A1TZ
88	-	0,5	-	1,5	-	10	AT15Z

Tiếp theo, hệ sơn được được tạo màng lên kính có chiều dày màng ướt 120 μm /lớp (tương đương chiều dày màng sơn khô $30 \pm 2 \mu\text{m}$) bằng khung gạt chiều dày Film Applicator (model 360). Sau khi màng sơn khô hoàn toàn trong không khí,

màng sơn tiếp tục được để ổn định tối thiểu 48 giờ trong điều kiện 25 °C và độ ẩm tương đối 50 %. Thí nghiệm này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

2.4. Chế tạo màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

Sơn phản xạ nhiệt mặt trời (SRP) được chế tạo tại nhiệt độ phòng theo quy trình: một số phụ gia như phụ gia phá bọt và chất trợ phân tán được phân tán trong nước bằng máy khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó, các hạt micro R-TiO₂ (R-706) được thêm vào trong dung dịch trên và khuấy ở tốc độ 800 vòng/phút trong 40 phút. Hỗn hợp sau khi khuấy được làm nguội đến nhiệt độ phòng rồi thêm vào nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia khác (phụ gia hỗ trợ tạo màng, phụ gia thấm ướt, chất diệt khuẩn và chất bảo quản). Hỗn hợp tiếp tục được khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong 25 phút. Cuối cùng, phụ gia làm đặc được thêm vào hỗn hợp và được khuấy tiếp tục ở tốc độ 400 vòng/phút trong 10 phút. Trong quá trình khuấy, không để nhiệt độ của sơn lớn hơn 45°C. Sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa phụ gia nano (nano R-TiO₂ và nano ZrO₂ biến tính hữu cơ) và phụ gia nano kháng vi sinh vật (SRPK) được tạo thành theo quy trình tương tự với quy trình chế tạo hệ sơn phản xạ nhiệt mặt trời SRP (vì trong thành phần hệ sơn có chứa phụ gia hỗ trợ phân tán nên quy trình phân tán phụ gia nano khác với mục 2.3). Do đó, Thành phần của hệ sơn được trình bày trong Bảng 2.3.

Bảng 2.3. Thành phần của các hệ sơn phản xạ nhiệt mặt trời (% kl)

Hóa chất	SRP	SRP0.5	SRP1	SRP2	SRPK
Nhựa acrylic nhũ tương (R4152)	47	47	47	47	47
Nước	25	25	25	25	24,45
Texanol (Phụ gia hỗ trợ tạo màng)	1	1	1	1	1
Foamstar A12 (Phụ gia phá bọt)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Alcosperse® 602-N (Phụ gia phân tán)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Polyethyleneglycol (Phụ gia thấm ướt)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Hóa chất	SRP	SRP0.5	SRP1	SRP2	SRPK
Rocima 363 (Phụ gia kháng khuẩn)	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Rocima 623 (Phụ gia bảo quản)	0,35	0,35	0,35	0,35	-
Acrysol™ RM-825 (Phụ gia làm đặc)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TiO ₂ (R-706)	25	24,5	24	23	24
m-TiO ₂	-	0,25	0,5	1	0,5
m-ZrO ₂	-	0,25	0,5	1	0,5
Ag-Zn/zeolite	-	-	-	-	1
OIT	-	-	-	-	0,1

Các hệ sơn được sơn 2 lớp trên bề mặt tường (cho thử nghiệm xác định hiệu năng làm mát) hoặc tấm vữa (xác định khả năng thấm nước). Bề mặt trước khi sơn đã được xử lý để đạt độ phẳng nhất định. Sơn được phủ bằng phun áp lực không khí với áp suất 8 kg/cm², độ tiêu hao sơn 125 g/m² (tương đương với chiều dày màng khô là 50 ± 5 μm). Các thí nghiệm trên được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

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

2.5.1.1. Phân tích phổ hồng ngoại

Nhóm định chức trên các hạt nano trước và sau khi biến tính hữu cơ được xác định bằng phổ FTIR ở chế độ truyền qua trên máy Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Hạt nano được trộn hợp với bột KBr theo tỉ lệ khối lượng 1/50 rồi được ép thành viên.

2.5.1.2. Tính chất nhiệt

Các đặc trưng nhiệt của hạt nano trước và sau khi biến tính hữu cơ được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt - khối lượng (TGA). Giản đồ TGA và vi phân phân tích nhiệt (dTG) được ghi trên thiết bị Labsys TG/DSC1600, TMA (Setaram, Pháp) trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, từ nhiệt độ phòng đến 900 °C tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.5.1.3. Hình thái học

Hình thái học của hạt nano trước và sau khi biến tính hữu cơ được đánh giá bằng ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) ghi trên thiết bị FESEM S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), tại Viện Khoa học Vật liệu, VAST. Để nâng cao độ dẫn điện, các mẫu đã được phủ một lớp màng mỏng Pt. Phân bố kích thước hạt tương ứng với ảnh FESEM được xác định bằng phần mềm ImageJ (xác định hạt và kích thước hạt) và hàm phân bố ngẫu nhiên bằng phần mềm Originlab (dựng biểu đồ phân bố).

2.5.1.4. Giảm đồ XRD

Các đặc trưng và tính chất pha, tinh thể của vật liệu đã được xác định thông qua việc ghi lại giảm đồ XRD. Quá trình ghi giảm đồ nhiễu xạ tia X được thực hiện ở nhiệt độ phòng, sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ với bước sóng 1,5406 Å và tốc độ quét 0,01 độ/giây trên thiết bị Nhiễu xạ kế D8-Advance 5005, tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.5.1.5. Phân bố kích thước hạt

Phân bố kích thước hạt của hạt nano trước và sau khi biến tính được phân tán vào trong nước cất và đo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (Dynamic Light Scattering – DLS) trên thiết bị Zetasizer SZ-100 (Horiba, Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

2.5.1.6. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của hạt nano trước và sau khi biến tính hữu cơ được chụp/ghi trên thiết bị quang phổ UV2600 (Shimadzu, Nhật Bản) tại Viện Vật lý, VAST. Thiết bị quang phổ được trang bị quả cầu tích phân ISR-2600 plus, dải sóng đo 200-1400 nm.

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

2.5.2.1. Xác định độ bền mài mòn cát rơi

Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ được xác định ở nhiệt độ phòng theo tiêu chuẩn ASTM D968-15. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ được xác định theo công thức:

$$A = \frac{V}{d_0 - d} \quad (1)$$

Trong đó, V là thể tích cát sử dụng (lít) và d_0 , d lần lượt là chiều dày của màng

phủ trước và sau khi thử nghiệm (mil). Chiều dày của màng sơn được xác định bằng thiết bị Elecktrophysik Minitest 600. Phép đo này được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Thử nghiệm xác định độ bền mài mòn cát rơi của mỗi mẫu được tiến hành 05 lần và lấy giá trị trung bình. Các số liệu được xử lý thống kê bằng phương pháp kiểm định ANOVA kết hợp phân tích chuyên sâu Tukey HSD.

2.5.2.2. Độ bền nhiệt

Độ bền nhiệt của các màng sơn được xác định bằng giản đồ TGA ghi trên thiết bị TG209F1 (Netzsch – Đức) trong môi trường không khí, với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, từ nhiệt độ phòng tới 600 °C tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

2.5.2.3. Hình thái học

Hình thái học của màng sơn được xác định bằng ảnh FESEM (Hitachi FESEM S-4800, Nhật Bản) (Xem mục 2.5.1.3).

2.5.2.4. Độ thấm nước

Độ thấm nước của màng sơn được xác định theo tiêu chuẩn BS EN 1062-3:2008, được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST gồm các bước như sau:

- *Chế tạo tấm nền chuẩn:* Tấm nền chuẩn để thử là tấm bê tông có kích thước: 150 mm*100 mm*25mm theo TCVN 8653-1:2012, được gia công bằng vữa xi măng – cát vàng chuẩn (độ mịn dưới sàng 0,05 mm). Trước khi gia công màng sơn, bề mặt tấm nền phải đảm bảo phẳng, nhẵn và được dưỡng hộ trong 7 ngày.

- *Gia công màng sơn:* Gia công màng sơn trên tấm chuẩn đã chế tạo ở trên bằng máy phun (áp lực không khí 6- 8 atm) với mức tiêu hao sơn 120 g/m² tương đương với chiều dày màng khô là 50 µm. Màng sơn được tạo 02 lớp cả hai mặt, sau khi để khô hoàn toàn trong không khí ở nhiệt độ phòng, tấm mẫu được viền mép với nhựa epoxy 2 thành phần.

- *Xử lý mẫu trước khi thử nghiệm:* Trước khi thử nghiệm mẫu được xử lý bằng 03 chu kỳ. 01 chu kỳ xử lý bao gồm: 24 giờ ngâm nước nhiệt độ 25 °C (nước được thay sau mỗi chu kỳ) và làm khô ở 50 °C trong 24 giờ. Sau chu kỳ cuối cùng, mẫu được làm khô ở 50 °C trong ít nhất 24 giờ, sau đó, được ổn định ở 25 °C, độ ẩm 50 % trong ít nhất 24 giờ trước khi thử nghiệm.

- *Thử nghiệm:* Mẫu được ngâm ngập trong nước (mặt nước cách điểm cao nhất của mẫu ít nhất 10 mm) ở 25 °C. Sau 24 giờ, mẫu được vớt ra và làm khô bề mặt bằng

giấy thấm. Xác định khối lượng của mẫu sau khi ngâm.

- *Độ thấm nước của màng sơn được xác định bằng công thức:*

$$W = \frac{m_t - m_0}{S \cdot 24^{0,5}} \quad (2)$$

Trong đó: m_0 và m_t là khối lượng mẫu trước và sau khi ngâm nước, S là diện tích của bề mặt của mẫu, 24 là thời gian ngâm mẫu (24 giờ).

2.5.2.5. *Xác định độ bền thời tiết của màng sơn*

- Thử nghiệm gia tốc thời tiết (thử nghiệm thời tiết nhân tạo) được tiến hành trong tủ thử nghiệm UV CON 327 (Atlas, USA) theo tiêu chuẩn ASTM G154-12a với đèn UVA 340 (340 nm, $0,89 \text{ W.cm}^{-2}.\text{nm}^{-1}$) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Một chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết gồm 8 giờ chiếu UV ở $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) và 4 giờ ngưng ẩm ở nhiệt độ $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Mẫu sau khi thử nghiệm được sấy khô đến khối lượng không đổi trong tủ sấy chân không và ổn định ở $25 \text{ }^\circ\text{C}$ và độ ẩm tương đối 50 % trong 24 giờ cho các thử nghiệm tiếp theo.

- *Đánh giá màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết:*

+ Biến đổi nhóm định chức của màng sơn nanocomposite được xác định bằng phổ hồng ngoại phản xạ toàn phần biến đổi Fourier (ATR-FTIR) trên máy Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

Trên cơ sở phổ hồng ngoại của màng sơn trước và sau khi thử nghiệm gia tốc thời tiết, chỉ số nhóm carbonyl (Carbonyl index - CI) và chỉ số oxy hóa quang (photo-oxidation index – PI) thường được sử dụng để đánh giá mức độ suy giảm của polymer [105, 106]. Chỉ số CI và PI của màng sơn acrylic được tính dựa trên cường độ vân phổ đặc trưng cho nhóm hydroxyl, carbonyl và C-H theo công thức sau:

$$PI = A/B \quad (3)$$

$$CI = C/B \quad (4)$$

Trong đó, A, B và C lần lượt là chiều cao của vân phổ đặc trưng cho các liên kết hydroxyl (3440 cm^{-1}), C-H (2925 cm^{-1}) và nhóm carbonyl (1730 cm^{-1}).

+ Thay đổi khối lượng, tổn hao khối lượng của màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết được tính theo công thức:

$$\Delta m = \frac{(m_0 - m_t) \cdot 100}{m_0} \quad (5)$$

Trong đó, m_0 và m_t lần lượt là khối lượng của màng sơn ban đầu và tại thời điểm t của thử nghiệm gia tốc thời tiết.

2.5.2.6. Xác định hiệu năng làm mát/chống nóng màng sơn

- *Xác định khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn:*

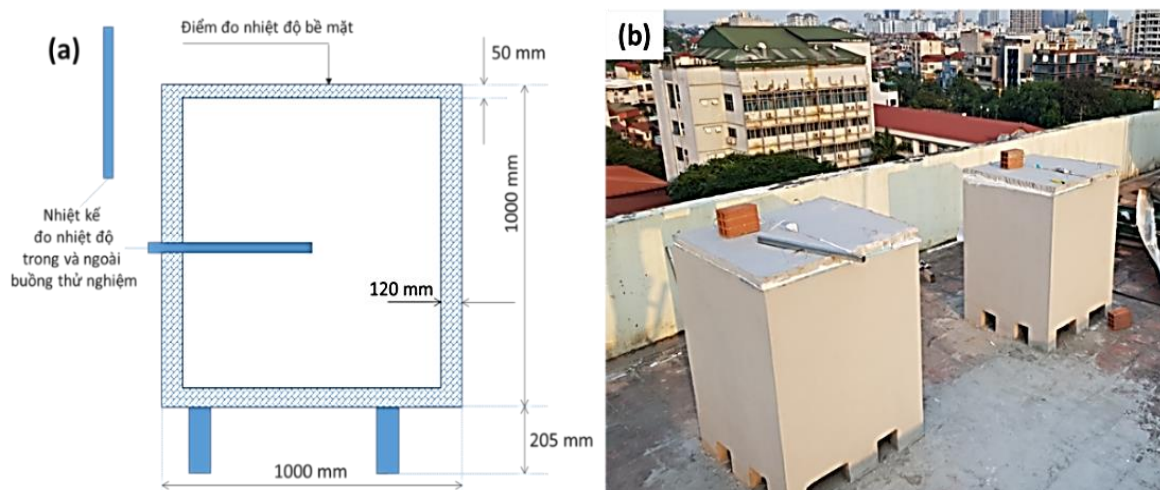
Khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn được xác định dựa trên phổ phản xạ UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-2600, Nhật Bản) (Xem mục 2.5.1.6).

Mẫu đo phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR được tạo 2 lớp trên kính với chiều dày màng ướt 120 μm bằng khung gạt chiều dày Film Applicator (model 306) (Erichsen, Đức). Màng sơn được để khô hoàn toàn, sau khi được ổn định ở điều kiện nhiệt độ 25 °C, độ ẩm tương đối 50 % trong 24 giờ. Độ dày màng sơn được xác định bằng thiết bị Electrophysik Minitest 600.

- *Xác định tính năng làm mát của màng sơn:*

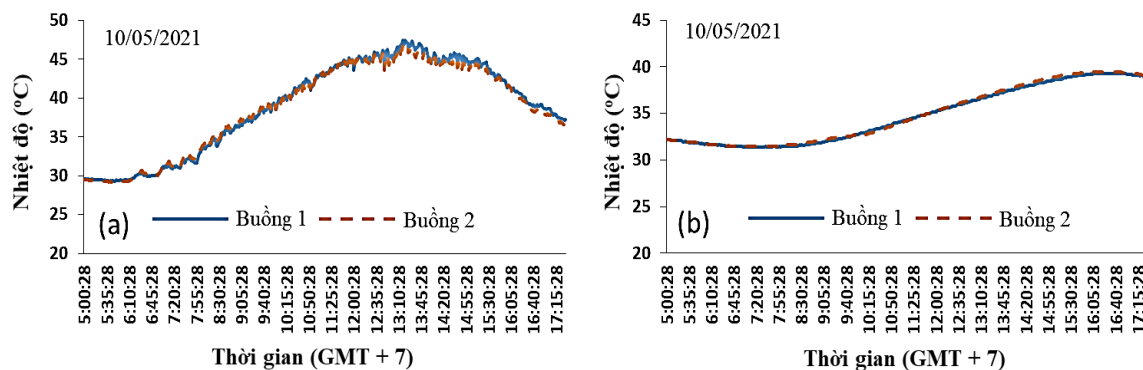
Tính năng làm mát của màng sơn được xác định bằng chênh lệch nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí bên trong buồng thử nghiệm (được phủ sơn phản xạ nhiệt mặt trời – SRP) so với buồng đối chứng (được phủ sơn chống thấm trên cơ sở kết hợp nhựa styrene acrylic nhũ tương và xi măng). Nhiệt độ được ghi tự động mỗi phút bằng thiết bị ghi nhiệt độ điện tử đa kênh với độ chính xác $\pm 0,5$ °C.

Buồng mô phỏng thử nghiệm được xây bằng gạch đỏ có lỗ, vữa gắn là xi măng/cát có mác 100, sau khi xây xong, tường được trát bằng vữa xi măng/cát có mác 100. Sau khi trát, độ dày của tường khoảng 12 cm. Nắp buồng thử nghiệm mô phỏng được đổ bằng bê tông cốt thép với độ dày sau khi hoàn thiện 5 cm. Thiết kế và hình ảnh buồng thử nghiệm tính năng làm mát được trình bày trên Hình 2.3.



Hình 2.3. Thiết kế và hình ảnh buồng thử nghiệm tính năng làm mát

Sau khi được chất (làm nhẵn bề mặt), buồng thử nghiệm được dưỡng hộ trong vòng 28 ngày rồi được để khô hoàn toàn trước khi sơn thử nghiệm. Buồng thử nghiệm được đặt trên sân thượng nhà 6 tầng - A12 (Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST) để không bị ảnh hưởng, tác động che chắn của các tòa nhà cao tầng xung quanh).



Hình 2.4. Biến đổi nhiệt độ bề mặt (a) và nhiệt độ không khí bên trong (b) của buồng thử nghiệm dưới tác động của ánh sáng mặt trời

Để kiểm tra độ tương đồng của hai buồng thử nghiệm sau khi được chế tạo và dưỡng hộ trong 28 ngày, nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí trong buồng được đo và so sánh. Hình 2.4 trình bày biến đổi nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí trong và buồng thử nghiệm vào ngày 10/5/2021.

Hình 2.4 cho thấy nhiệt độ không khí trong buồng 1 và buồng 2 không có sự chênh lệch nhiều. Dải nhiệt độ từ 5 giờ đến 6 giờ không có biến động do chưa có nhiệt từ mặt trời. Khi có ánh sáng mặt trời xuất hiện, nhiệt độ tăng dần đến theo thời gian đến khoảng 13 giờ và ngừng tăng. Sau đó, nhiệt độ bắt đầu giảm theo thời gian tương ứng với chu trình mặt trời lặn xuống. Điều này chứng tỏ điều kiện thử nghiệm trong 2 buồng thử nghiệm mô phỏng là không có sự khác biệt nhiều.

2.5.2.7. Xác định khả năng kháng vi sinh vật

- Thử nghiệm khả năng kháng khuẩn của màng sơn

Phương pháp xác định hoạt tính kháng khuẩn trên bề mặt màng sơn đã được thực hiện tuân theo tiêu chuẩn TCVN 9064:2012 tại trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội. Hoạt tính kháng khuẩn được đánh giá đối với hai chủng vi khuẩn là *S. aureus* và *E. coli*.

Vi khuẩn từ ống nghiệm gốc được chuyển sang môi trường agar nghiêng và ủ ở nhiệt độ 35 °C trong 24 giờ. Sau đó, từ ống agar nghiêng này, vi khuẩn được chuyển sang ống môi trường agar nghiêng mới và nuôi ở nhiệt độ 35 °C. Sử dụng một que cấy

vô trùng, vi khuẩn được hoạt hóa trên môi trường agar nghiêng. Vi khuẩn hoạt hóa sau đó được hoà tan và pha loãng trong dung dịch tế bào vi khuẩn 1/500 NB để đạt mật độ khoảng 10^6 tế bào/mL. Dung dịch này được sử dụng để nhiễm các mẫu thử.

Đặt từng mẫu thử đã được chuẩn bị vào các đĩa petri vô trùng, với bề mặt thử nghiệm hướng lên trên. Lấy 0,4 mL vi khuẩn đã chuẩn bị trước đó và nhỏ lên bề mặt mẫu thử. Đặt một màng mỏng polyethylene có kích thước (40x40) mm lên trên và nhẹ nhàng ấn để đảm bảo dịch vi khuẩn được phân bố đều ra các cạnh của mẫu.

Các mẫu được nhiễm vi khuẩn được ủ ở nhiệt độ 35 °C trong 24 giờ, sau đó xác định số lượng vi khuẩn sống bằng phương pháp đếm khuẩn lạc.

- Xác định hoạt tính kháng nấm mốc của màng sơn

Phương pháp xác định hoạt tính kháng nấm mốc trên bề mặt màng sơn được tiến hành theo tiêu chuẩn TCVN 7699-2-10:2007 tại trường Hóa và Khoa học sự sống – Đại học Bách khoa Hà Nội. Theo đó, hoạt tính kháng nấm mốc của màng sơn được xác định với 03 chủng nấm: *Aureobasidium pullulans*, *Aspergillus niger* và *Penicillium Sp* được thực hiện theo quy trình sau:

+ Chuẩn bị dung dịch dinh dưỡng: Dung dịch dinh dưỡng gồm các thuốc thử trong nước cất như trong Bảng 2.4.

Bảng 2.4. Dung dịch dinh dưỡng dùng nuôi cấy nấm mốc.

TT	Thuốc thử	Nồng độ (g/L)
1	KH ₂ SO ₄	0,7
2	K ₂ H ₂ SO ₄	0,3
3	MgSO ₄ . 7H ₂ O	0,5
4	NaNO ₃	2,0
5	KCl	0,5
6	FeSO ₄ . 7H ₂ O	0,01
7	Đường mía (Saccaroza)	30,0
8	pH (ở 20 °C)	6-6,5

Ngay trước khi cấy, dải băng kiểm chứng được thấm đẫm dung dịch dinh dưỡng này, lấy ra khỏi dung dịch và để ráo.

+ Chuẩn bị dung dịch nấm mốc để nuôi cấy

Phần tử nấm sau khi được nuôi cấy và phân lập được pha loãng trong dung dịch theo tỷ lệ như Bảng 2.4, nhưng không có đường mía. Nồng độ bào tử nấm được điều chỉnh từ 10^6 /mL đến 2.10^6 /mL bằng cách phân tích độ đục. Trộn lẫn các huyền phù nấm với thể tích bằng nhau để tạo thành một hỗn hợp huyền phù cuối cùng chứa bào tử nấm. Hỗn hợp huyền phù nấm phải được sử dụng ngay trong vòng 48 giờ sau khi chuẩn bị.

+ Cấy bào tử nấm:

Các mẫu và dải băng được bảo quản trong điều kiện ủ ở 29 ± 1 °C, độ ẩm 93 % ít nhất 4 giờ trước khi cấy. Sau đó, được cấy bào tử nấm bằng cách phun hỗn hợp huyền phù chứa bào tử nấm lên bề mặt mẫu bằng bình phun siêu âm.

+ Ủ mẫu:

Các mẫu thử và dải băng kiểm chứng sau khi cấy bào tử, được đưa vào trong tủ nuôi cấy. Cửa tủ phải kín để ngăn ngừa trao đổi không khí bên trong tủ và phòng thí nghiệm. Trong tủ ủ duy trì nhiệt độ 29 ± 1 °C, độ ẩm 93 %. Sau 7 ngày ủ, sự phát triển của nấm mốc phải được nhìn thấy bằng mắt thường trên mỗi dải băng kiểm chứng. Sau thời gian ủ 28 ngày (yêu cầu khắc nghiệt mức 1) các mẫu được lấy ra, và đánh giá mức độ phát triển của nấm mốc. Mẫu được kiểm tra bằng mắt thường hoặc bằng kính hiển vi có độ phóng đại 50x. Mức độ phát triển của nấm mốc được thể hiện trong Bảng 2.5.

Bảng 2.5. Đánh giá mức độ phát triển của nấm mốc

Cấp	Mô tả
0	Không có nấm mốc phát triển rõ ràng dưới kính hiển vi
1	Có dấu vết sự phát triển dưới kính hiển vi
2a	Sự phát triển nấm mốc có thể nhìn thấy bằng mắt thường rải rác hoặc tập trung ở một vài chỗ diện tích không quá 5 % bề mặt
2b	Sự phát triển nấm mốc có thể nhìn thấy bằng mắt thường rải rác hoặc tập trung ở một vài chỗ diện tích không quá 25 % bề mặt
3	Sự phát triển nấm mốc có thể nhìn thấy bằng mắt thường rải rác hoặc tập trung ở một vài chỗ diện tích quá 25 % bề mặt

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

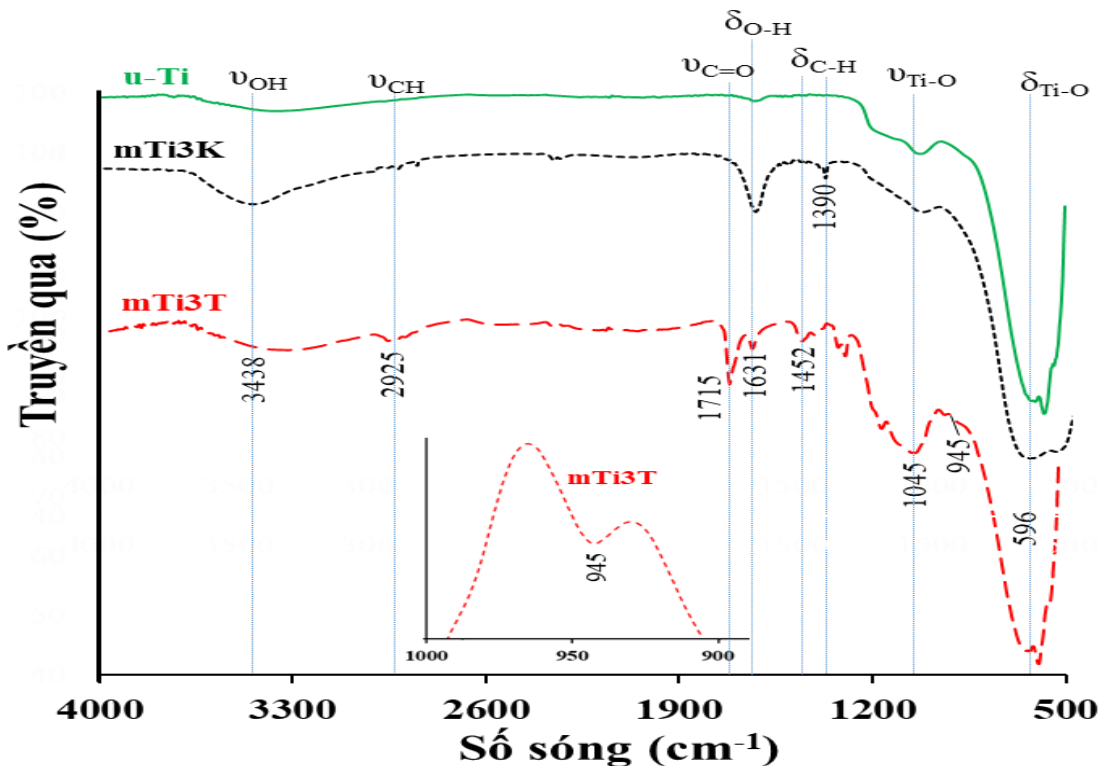
3.1. Nghiên cứu biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂

3.1.1. Đặc trưng, tính chất của các hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ

Trong nghiên cứu này, các hạt nano R-TiO₂ sẽ được biến tính với hai tác nhân ghép khác nhau là tác nhân ghép [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM) và tác nhân ghép isopropyl tri(diethylpyrophosphate)-titanate (KR-12) với hàm lượng tác nhân hữu cơ ban đầu là 3 %kl (so với khối lượng nano R-TiO₂) (Xem mục 2.2). Các đặc trưng, tính chất của hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ được xác định và trình bày trong phần dưới đây.

3.1.1.1. Phân tích phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của hạt nano R-TiO₂ biến tính với TMSPM/KR12 và hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính được trình bày trên Hình 3.1.



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của hạt nano R-TiO₂ ban đầu (u-Ti) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mTi3K) và TMSPM (mTi3T)

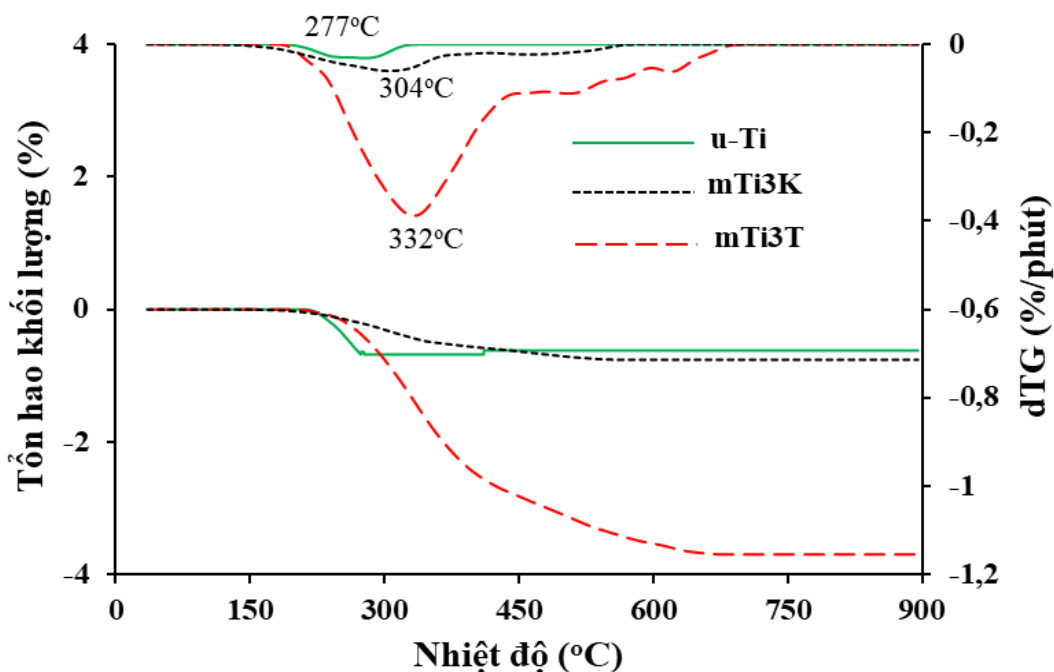
Quan sát phổ FTIR của u-Ti, có thể thấy các đỉnh hấp thụ ở các số sóng 3438, 1631 cm⁻¹ đặc trưng cho hấp thụ của dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm O-H có trên bề mặt của hạt nano R-TiO₂. Ngoài ra, còn có dao động đặc trưng của liên kết Ti-O trong nano R-TiO₂ tại các số sóng 1045 và 596 cm⁻¹ [86].

Phổ FTIR của mTi3K có đầy đủ các vân phổ với đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các liên kết như OH, Ti-O có trong hạt nano R-TiO₂. So với phổ FTIR của u-Ti, phổ FTIR của mTi3K có các vân phổ mới tại các số sóng 2925 cm⁻¹ và 1383 cm⁻¹ cho thấy sự xuất hiện của dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết C-H có trong tác nhân biến tính KR12. Đây là minh chứng về biến tính thành công hạt nano R-TiO₂ với tác nhân KR12.

So với phổ FTIR của hạt nano u-Ti, trên phổ FTIR của hạt nano mTi3T xuất hiện thêm vân phổ mới tại các số sóng 2925, 1452 và 1297 cm⁻¹. Các hấp thụ này là do dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết C-H. Ngoài ra, còn có vân phổ tại số sóng 1715 cm⁻¹ được tạo nên do dao động hóa trị của nhóm C=O trong nhóm carbonyl. Các hấp thụ đặc trưng này là của tác nhân ghép TMSPM. Đặc biệt, trên phổ FTIR của hạt nano mTi3T, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại 945 cm⁻¹, đặc trưng cho liên kết Ti – O – Si [86, 87]. Kết quả này đã chứng minh tác nhân TMSPM đã được ghép thành công lên bề mặt hạt nano R-TiO₂.

3.1.1.2. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano R-TiO₂

Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂ được xác định dựa vào giản đồ TGA và giản đồ vi phân TGA (dTG) của các hạt nano R-TiO₂ trước và sau biến tính hữu cơ (Hình 3.2).



Hình 3.2. Giản đồ TGA và giản đồ vi phân TGA (dTG) của hạt nano R-TiO₂ ban đầu (u-Ti) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mTi3K) và TMSPM (mTi3T)

Quan sát Hình 3.2 ta thấy hạt các hạt nano u-Ti bị giảm/tồn hao khối lượng trong khoảng nhiệt độ 200 – 300 °C, với nhiệt độ phân hủy cực đại ở 277 °C. Hạt nano u-Ti bị tồn hao 0,62 %kl trong giai đoạn này. Sau đó, khối lượng của hạt nano u-Ti không thay đổi khi tiếp tục tăng nhiệt độ. Tồn hao khối lượng mẫu ở giai đoạn này được giải thích bởi bốc hơi nước hấp phụ hóa học (chemisorbed water) trên bề mặt R-TiO₂ [85]. Trong khi đó, mẫu nano R-TiO₂ biến tính với 3 %kl TMSPM (mTi3T) hoặc với 3 %kl KR12 (mTi3K) lần lượt bị tồn hao tới 3,7 %kl và 0,75 %kl trong dải nhiệt độ 200 – 600 °C với nhiệt độ phân hủy cực đại lần lượt ở 332 °C và 304 °C. Tồn hao khối lượng của hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ có thể do bốc hơi nước hấp phụ trên bề mặt các hạt nano R-TiO₂ và phân hủy nhiệt tác nhân biến tính hữu cơ (TMSPM/KR12) ghép vào bề mặt các hạt nano R-TiO₂, tạo thành các hợp chất thấp phân tử, dễ bay hơi. Dựa vào tồn hao khối lượng của hạt nano R-TiO₂ trước và sau khi biến tính có thể tính được lượng tác nhân ghép trên bề mặt các hạt nano theo công thức sau [88]:

$$\text{Lượng tác nhân ghép} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\Delta m \cdot 10^3}{(100 - \Delta m) \cdot M_{\text{tác nhân}}} \quad (6)$$

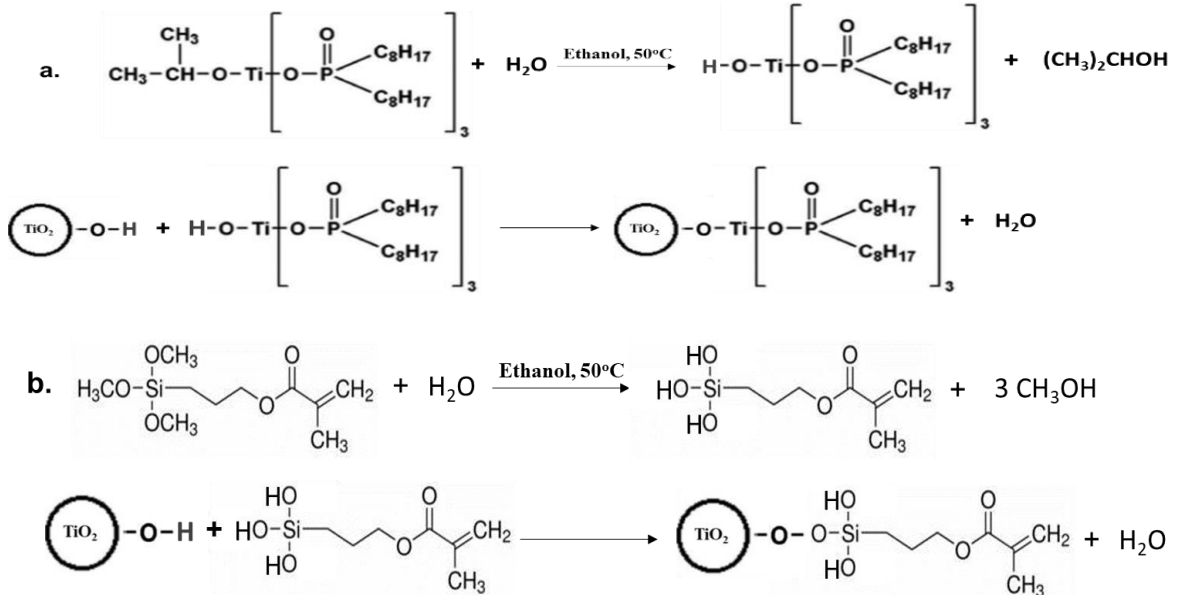
Trong đó: Δm là khối lượng mẫu bị tồn hao trong khoảng nhiệt độ 100 – 900°C, $M_{\text{tác nhân}}$ là khối lượng phân tử của tác nhân ghép. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂ được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂

Mẫu	Tồn 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 ⁻³
mTi3T	3,7	322	248	0,122

Quan sát Bảng 3.1 ta thấy hàm lượng tác nhân KR12 được ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂ khá thấp, ít hơn rất nhiều so với hàm lượng TMSPM ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂. Cùng sử dụng hàm lượng tác nhân ghép ban đầu như nhau nhưng do khối lượng phân tử của KR12 lớn (gấp hơn 5 lần) khối lượng phân tử của TMSPM nên đã làm giảm hàm lượng ghép của tác nhân (đơn vị mmol/g) lên bề mặt của hạt nano R-TiO₂. Các hạt nano R-TiO₂ được biến tính với các tác nhân ghép theo cơ chế thủy phân (đầu tiên, các tác nhân bị thủy phân tạo thành titanol và silanol).

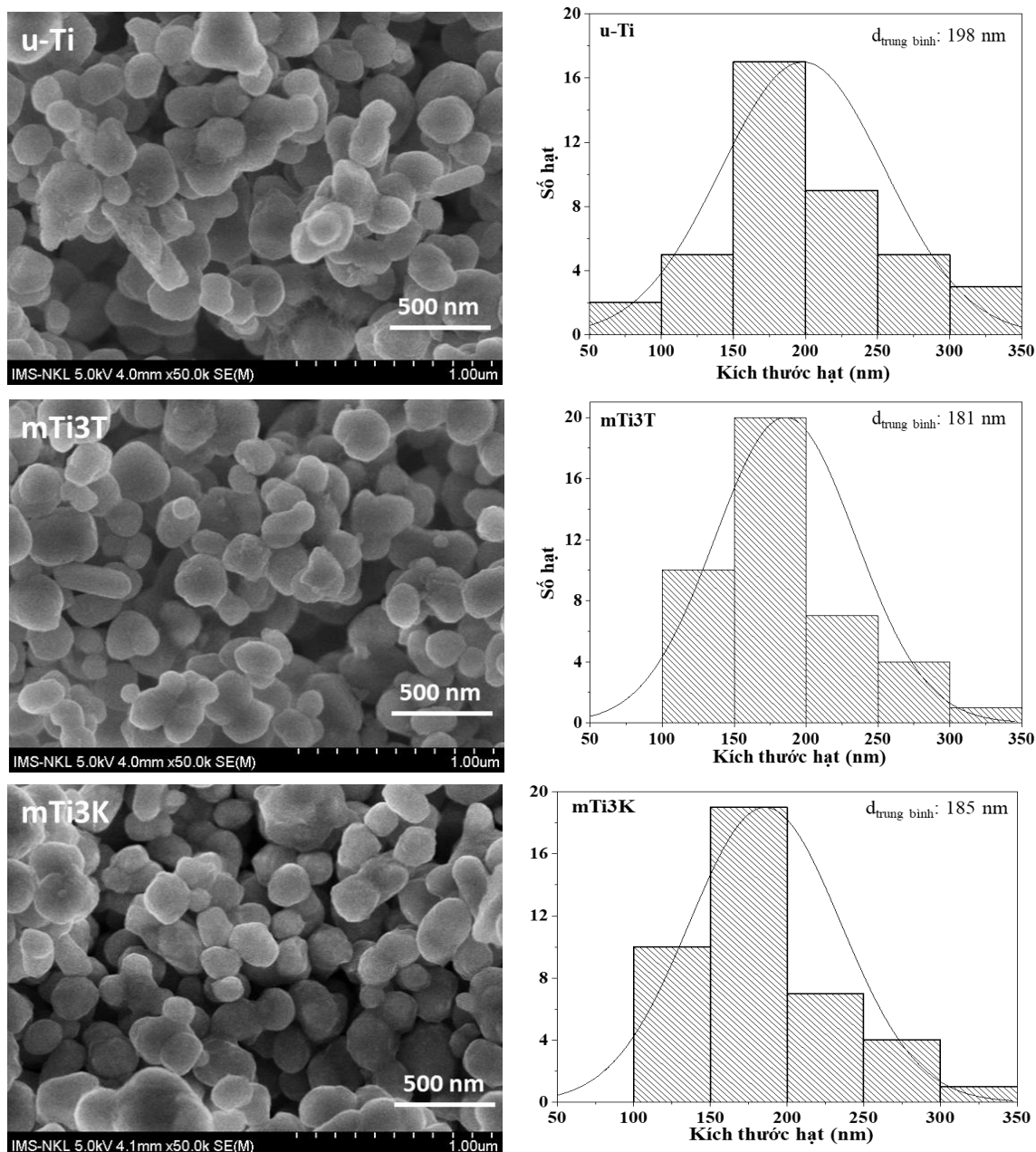
Sau đó, các hợp chất trung gian này sẽ trùng ngưng với nhóm OH có trên bề mặt của hạt nano R-TiO₂ (như đã trình bày ở phần 1.2.1) (Hình 3.3). Tuy nhiên, án ngữ không gian của nhóm chức hữu cơ trong KR12 lớn đã ảnh hưởng tới khả năng phản ứng của nhóm hydroxyl trong titanol với nhóm hydroxyl trên bề mặt hạt nano.



Hình 3.3. Sơ đồ minh họa cơ chế biến tính các hạt nano R-TiO₂ với KR-12/TMSPM

3.1.1.3. Phân tích hình thái học

Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano R-TiO₂ trước và sau khi biến tính hữu cơ với TMSPM và KR-12 được trình bày trên Hình 3.4. Quan sát Hình 3.4 cho thấy quá trình biến tính hữu cơ bề mặt của các hạt nano R-TiO₂ không có tác động đáng kể đến kích thước của chúng. Có thể thấy, hạt nano u-Ti có kích thước trung bình khoảng 198 nm với nhiều hạt có kích thước nằm trong khoảng từ 150 – 250 nm. Dễ dàng nhận thấy, hạt u-Ti có xu hướng kết tụ lại với nhau, tạo thành các hạt có kích thước lớn lên tới 350 nm. Sau khi biến tính hữu cơ, kích thước của các hạt nano đã giảm xuống, kích thước trung bình của các hạt nano R-TiO₂ sau khi biến tính hữu cơ chỉ còn khoảng 180 – 185nm. Đáng chú ý, sau khi biến tính hữu cơ, các hạt nano R-TiO₂ có kích thước trong khoảng 100 – 200 nm vẫn chiếm tỉ lệ cao, nhưng các hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm còn rất ít và số lượng các hạt nano có kích thước lớn cũng giảm đi đáng kể so với hạt u-Ti. Điều này có thể thấy, sau khi biến tính hữu cơ, kích thước của hạt nano đã tăng lên, nhưng lại làm giảm kết tụ của các hạt nano R-TiO₂.

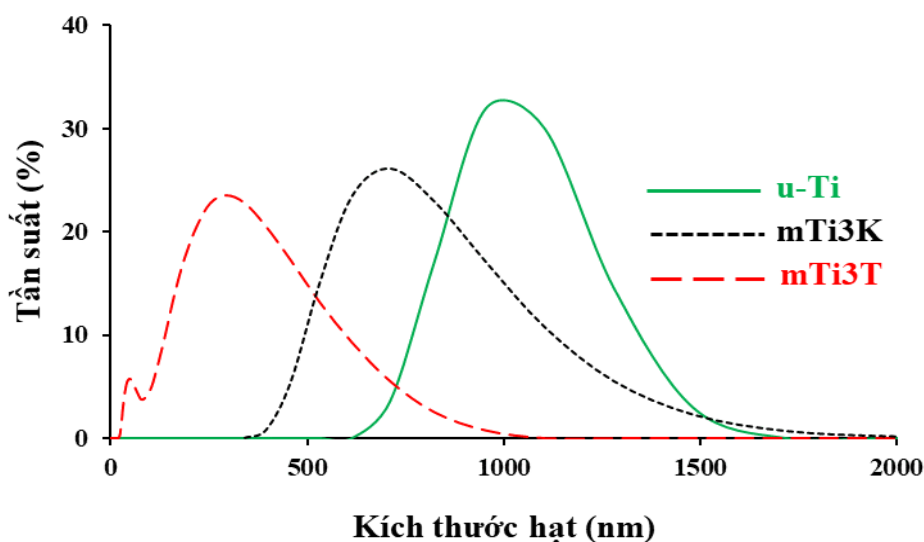


Hình 3.4. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano R-TiO₂ trước khi biến tính (u-Ti), sau khi biến tính với 3%kl TMSPM (mTi3T) và 3 %kl KR12 (mTi3K)

Như vậy, sau khi biến tính hữu cơ, kích thước của hạt nano có thể tăng thêm nhưng không đáng kể. Quá trình biến tính hữu cơ lại làm giảm sự kết tụ của các hạt nano. Do đó, đã làm giảm kích thước trung bình của hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ so với hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính.

3.1.1.4. Phân tích giản đồ phân bố kích thước hạt

Giản đồ phân bố kích thước hạt của hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính và biến tính hữu cơ được trình bày trên Hình 3.5.



Hình 3.5. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano R-TiO₂ ban đầu (u-Ti) và sau khi biến tính với TMSPM (mTi3T), KR12 (mTi3K)

Khoảng phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình của hạt nano R-TiO₂ trước và sau khi biến tính hữu cơ được trình bày trên Bảng 3.2. Dễ dàng nhận thấy, khi phân tán trong nước cất, khoảng phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Ti nằm ở khoảng 615 – 1718 nm với kích thước hạt trung bình 1032 nm. Sau khi được biến tính hữu cơ, khoảng phân bố kích thước của các hạt nano R-TiO₂ đã giảm xuống. Khoảng phân bố của các hạt nano mTi3K là 342 – 1990 nm với kích thước hạt trung bình là 788, trong khi, với các hạt nano mTi3T, kích thước hạt trung bình lần lượt là 24 – 955 nm và 284 nm.

Bảng 3.2. Kích thước hạt trung bình của các hạt nano R-TiO₂ 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-Ti	615 - 1718	1032
2	mTi3K	342 - 1990	788
3	mTi3T	24 - 955	284

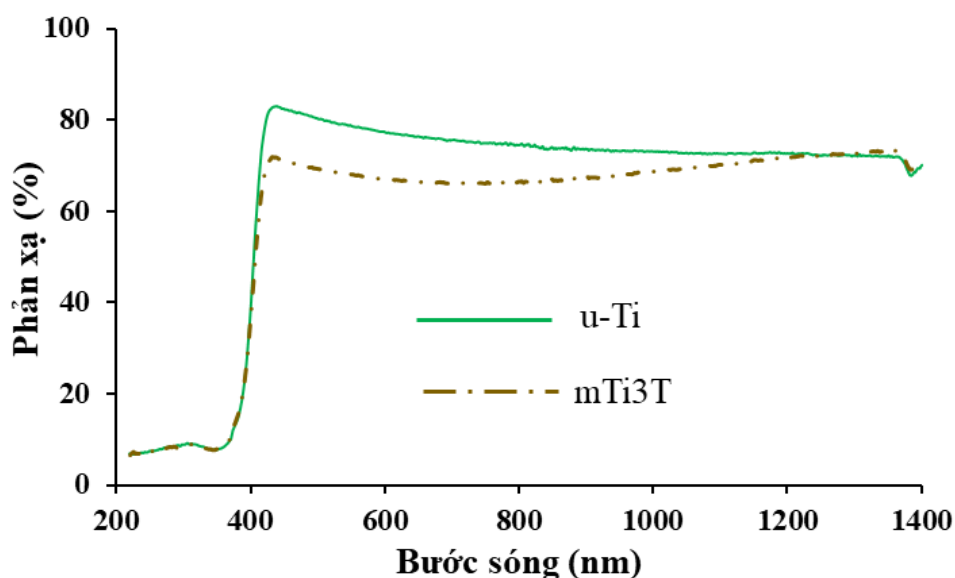
Như vậy, có thể khi phân tán trong nước, các hạt nano u-Ti bị kết tụ lại với nhau thành các hạt lớn. Kích thước trung bình của các hạt nano u-Ti phân tán tăng 6 lần so với kích thước trung bình ban đầu của hạt nano u-Ti (kích thước trung bình của hạt nano R-TiO₂ là 160 nm, khi phân tán trong nước có kích thước trung bình là 1032 nm). Sau khi biến tính hữu cơ, sự kết tụ của mTi3K và mTi3T giảm đáng kể, kích

thước trung bình của mTi3K và mTi3T trong nước chỉ lần lượt bằng 60 % và 1/3 so với các hạt u-Ti. Các hạt nano oxide kim loại nói chung và hạt nano R-TiO₂ nói riêng có năng lượng bề mặt lớn. Do đó, 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 bề mặt hạt nano giúp làm giảm năng lượng bề mặt đồng thời làm tăng tính kỵ nước của nó [44, 45, 57, 86, 87]. Mặt khác, phân tích phổ FTIR cho thấy (mục 3.1.1.1), trong mTi3K và mTi3T vẫn còn nhóm –OH (có thể là nhóm OH của tác nhân hữu cơ thủy phân chưa phản ứng) 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-TiO₂ 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-TiO₂ lớn hơn (mục 3.1.1.2). Do đó, hạt nano R-TiO₂ 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

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR (gọi tắt là phổ phản xạ khuếch tán) của các hạt nano u-Ti và mTi3T được trình bày trên Hình 3.6.



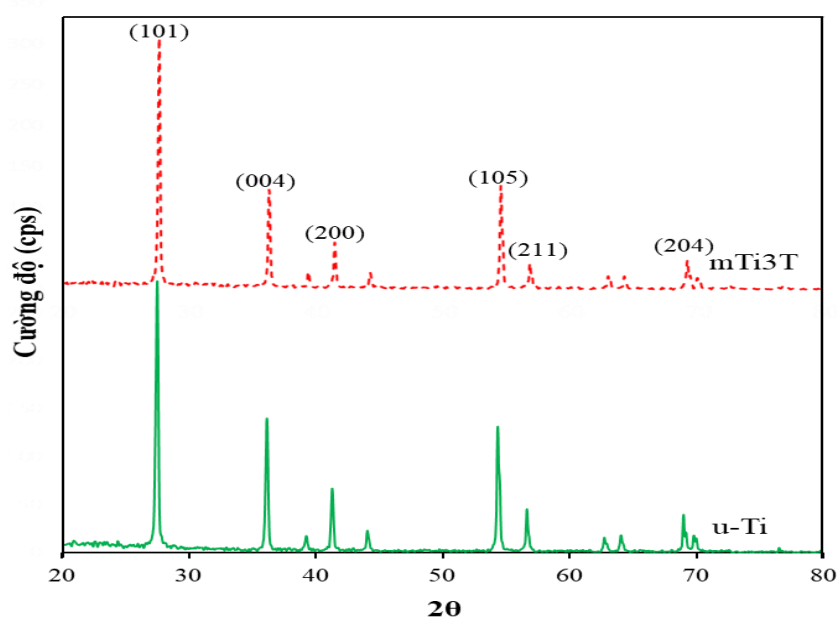
Hình 3.6. Phổ phản xạ của các hạt nano R-TiO₂ trước (u-Ti) và sau khi biến tính hữu cơ với TMSPM (mTi3T)

Có thể thấy khả năng phản xạ ánh sáng của hạt nano mTi3T thấp hơn so với hạt nano u-Ti. 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 đều được biến tính với hàm lượng tác nhân ghép silane khá thấp, chỉ với 3 %kl (so với khối lượng hạt nano). 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 giản đồ XRD

Giản đồ XRD của các hạt nano u-Ti và mTi3T được trình bày trên Hình 3.7. Rõ ràng là không có sự khác biệt giữa giản đồ XRD của hạt nano u-Ti và mTi3T. Trên giản đồ XRD của hạt nano u-Ti và mTi3T chứa các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể rutile như các mặt (101), (004), (200), (105), (211) và (204) [87]. Kết quả này cho thấy quá trình biến tính hữu cơ bề mặt hạt nano R-TiO₂ bằng tác nhân TMSPM không làm thay đổi/ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của hạt nano R-TiO₂.



Hình 3.7. Giản đồ XRD của nano R-TiO₂ chưa biến tính (u-Ti) và sau biến tính với 3%kl TMSPM (mTi3T)

Như vậy, các hạt nano R-TiO₂ đã được biến tính thành công với tác nhân ghép titanate KR12 hoặc tác nhân ghép silane TMSPM. Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, khi biến tính nano R-TiO₂ với 3 %kl tác nhân ghép (so với khối lượng nano R-TiO₂), hàm lượng tác nhân KR12 và TMSPM ghép vào bề mặt hạt nano R-TiO₂ lần lượt là 10⁻³ và 0,122 mmol/g. Quá trình biến tính hữu cơ không làm thay đổi hình thái cấu trúc, đặc trưng tinh thể cũng như khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của hạt nano nhưng làm giảm sự kết tụ và cải thiện khả năng phân tán của hạt nano trong

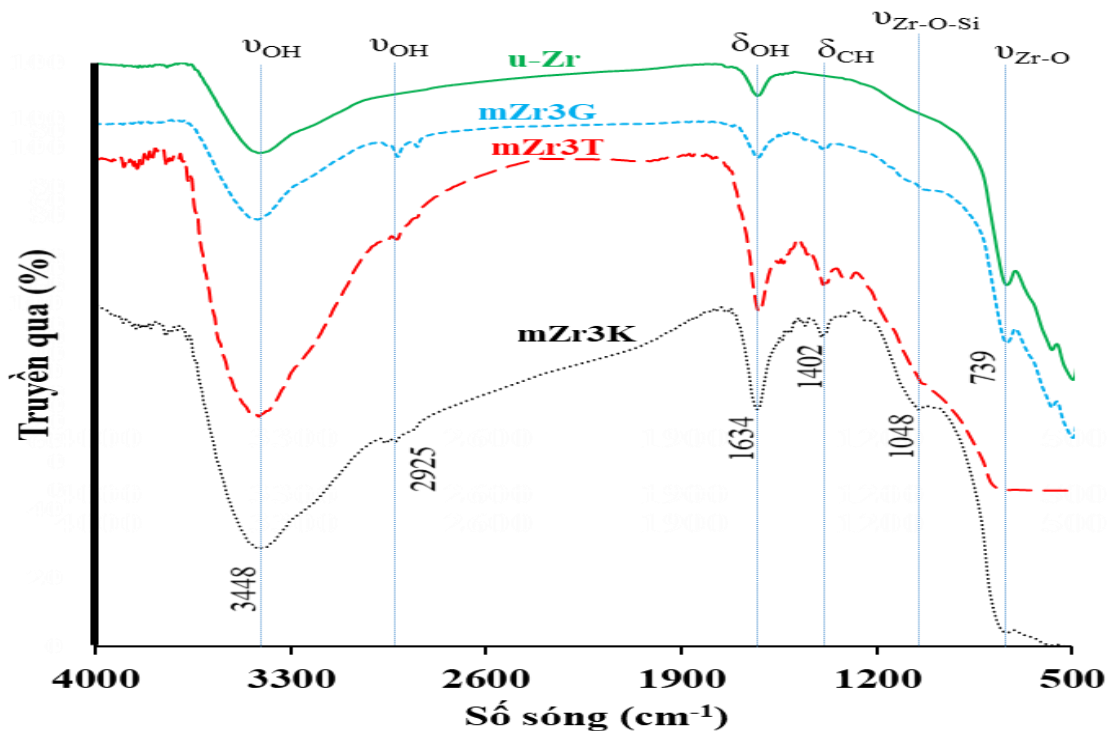
nước. Do cùng biến tính với hàm lượng tác nhân ghép như nhau nhưng tác nhân TMSPM có khả năng ghép vào bề mặt hạt nano R-TiO₂ tốt hơn so với tác nhân KR12, khả năng phân tán trong nước và ổn định của hạt nano mTi3T tốt hơn so với hạt mTi3K. Vì vậy, tác nhân ghép TMSPM được lựa chọn để biến tính hữu cơ bề mặt hạt nano R-TiO₂ cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2. Đặc trưng, tính chất của hạt nano ZrO₂ biến tính hữu cơ

Trong nghiên cứu này, các hạt nano ZrO₂ đã được biến tính với 2 loại tác nhân ghép khác nhau là tác nhân ghép silane gồm tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM), (3-glycidyoxypropyl)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 ZrO₂) (xem mục 2.2). Các đặc trưng, tính chất của hạt nano ZrO₂ biến tính hữu cơ được trình bày dưới đây.

3.1.2.1. Phân tích phổ hồng ngoại

Phổ FTIR của các hạt nano u-Zr và nano ZrO₂ biến tính với các tác nhân hữu cơ khác nhau được trình bày trên Hình 3.8.



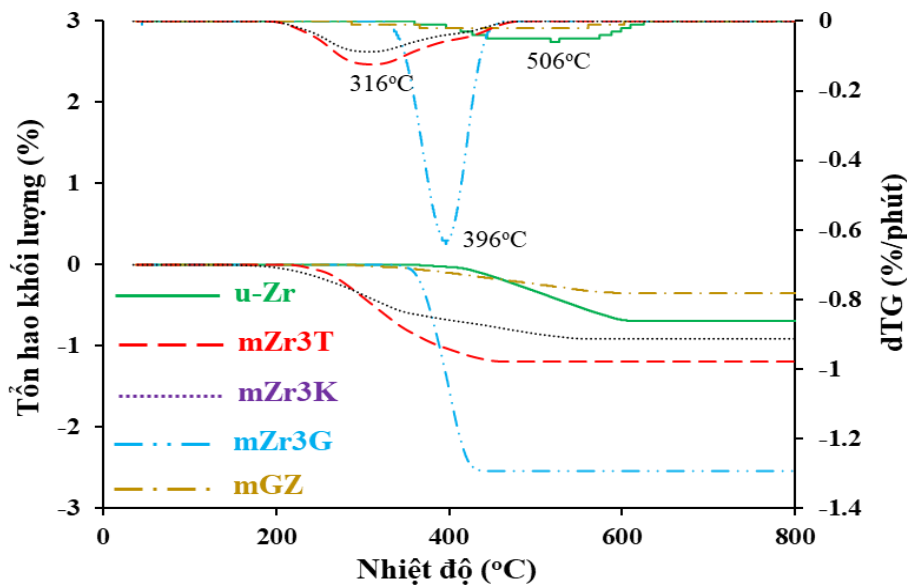
Hình 3.8. Phổ FTIR của hạt nano ZrO₂ ban đầu (u-Zr) và được biến tính hữu cơ với KR12 (mZr3K), TMSPM (mZr3T), GPTES (mZr3G)

Quan sát phổ của hạt nano u-Zr và nano ZrO₂ biến tính hữu cơ, có thể thấy trên phổ này đều có vân phổ ở số sóng 3448 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết O – H có trên bề mặt hạt nano ZrO₂ hoặc sự ngưng tụ không hoàn toàn khi biến tính hữu cơ hạt nano ZrO₂ [14]. Đỉnh hấp thụ ở 1634 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết H – O trên bề mặt hạt nano ZrO₂. Ngoài ra, trong phổ FTIR của hạt nano u-Zr và nano ZrO₂ biến tính hữu cơ đều có sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ ở các số sóng 739 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Zr – O có trong hạt nano ZrO₂ [106].

So với phổ FTIR của hạt nano u-Zr, phổ FTIR của nano ZrO₂ biến tính hữu cơ có xuất hiện các đỉnh hấp thụ mới ở 2925 và 1402 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết C – H (nhóm CH₂) có trong các tác nhân biến tính hữu cơ [90]. Mặt khác, trong phổ của mZr3T và mZr3G còn xuất hiện đỉnh hấp thụ ở 1048 cm⁻¹, đặc trưng cho liên kết Zr – O – Si [93]. Trong phổ của mZr3K cũng xuất hiện đỉnh hấp thụ ở 1045 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Ti – O [86]. Kết quả này là minh chứng cho các hạt nano ZrO₂ đã được biến tính thành công bởi các tác nhân hữu cơ.

3.1.2.2. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano ZrO₂

Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano ZrO₂ được xác định dựa vào giản đồ TGA và giản đồ vi phân đường TGA (dTG) của các hạt nano ZrO₂ trước và sau biến tính hữu cơ (Hình 3.9).



Hình 3.9. Giản đồ TGA và giản đồ dTG của các hạt nano ZrO₂ ban đầu (u-Zr), được biến tính với KR12 (mZr3K), TMSPM (mZr3T), GPTES (mZr3G) và hỗn hợp GPTES (đã thủy phân) với các hạt nano ZrO₂ (mGZ)

Quan sát Hình 3.9 ta thấy các hạt nano u-Zr khá bền nhiệt, chỉ bị tổn hao 0,69 % khối lượng ở khoảng nhiệt độ 400 – 600 °C với nhiệt độ phân hủy cực đại ở 506 °C. Tổn hao khối lượng mẫu ở giai đoạn này được giải thích bởi quá trình tách nước từ các nhóm hydroxyl (dehydroxylation) trên bề mặt các hạt nano ZrO₂ [107]. Dễ dàng nhận thấy, hình dạng của đường phân tích nhiệt khối lượng của các hạt nano mGZ cũng tương tự đối với các hạt nano ZrO₂ chưa biến tính. Tổn hao khối lượng của mGZ diễn ra ở khoảng nhiệt độ 400 – 600 °C với nhiệt độ phân hủy cực đại 506 °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.

Tổn hao khối lượng của hạt nano ZrO₂ biến tính hữu cơ có thể do bốc hơi nước hấp thụ trên bề mặt các hạt nano ZrO₂ và phân hủy nhiệt tác nhân biến tính hữu cơ (TMSPM/KR12/GPTES) ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO₂, tạo thành các hợp chất thấp phân tử, dễ bay hơi. Thời điểm bắt đầu tổn hao khối lượng của các hạt nano mZr3K và mZr3T xảy ra sớm, ở nhiệt độ thấp hơn so với các hạt nano mZr3G. Điều này có thể là do quá khả năng ghép của TMSPM và KR12 lên bề mặt của các hạt nano ZrO₂ chưa cao, còn nhiều nhóm OH tự do, dễ tạo liên kết hydro và lượng nước bị hấp thụ trên bề mặt của hạt nano biến tính hữu cơ nhiều.

Dựa vào tổn hao khối lượng của hạt nano ZrO₂ trước và sau khi biến tính có thể tính được lượng tác nhân ghép trên bề mặt các hạt nano ZrO₂ theo công thức (6) (ở mục 3.1.1.2). Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano ZrO₂ được trình bày trong Bảng 3.3.

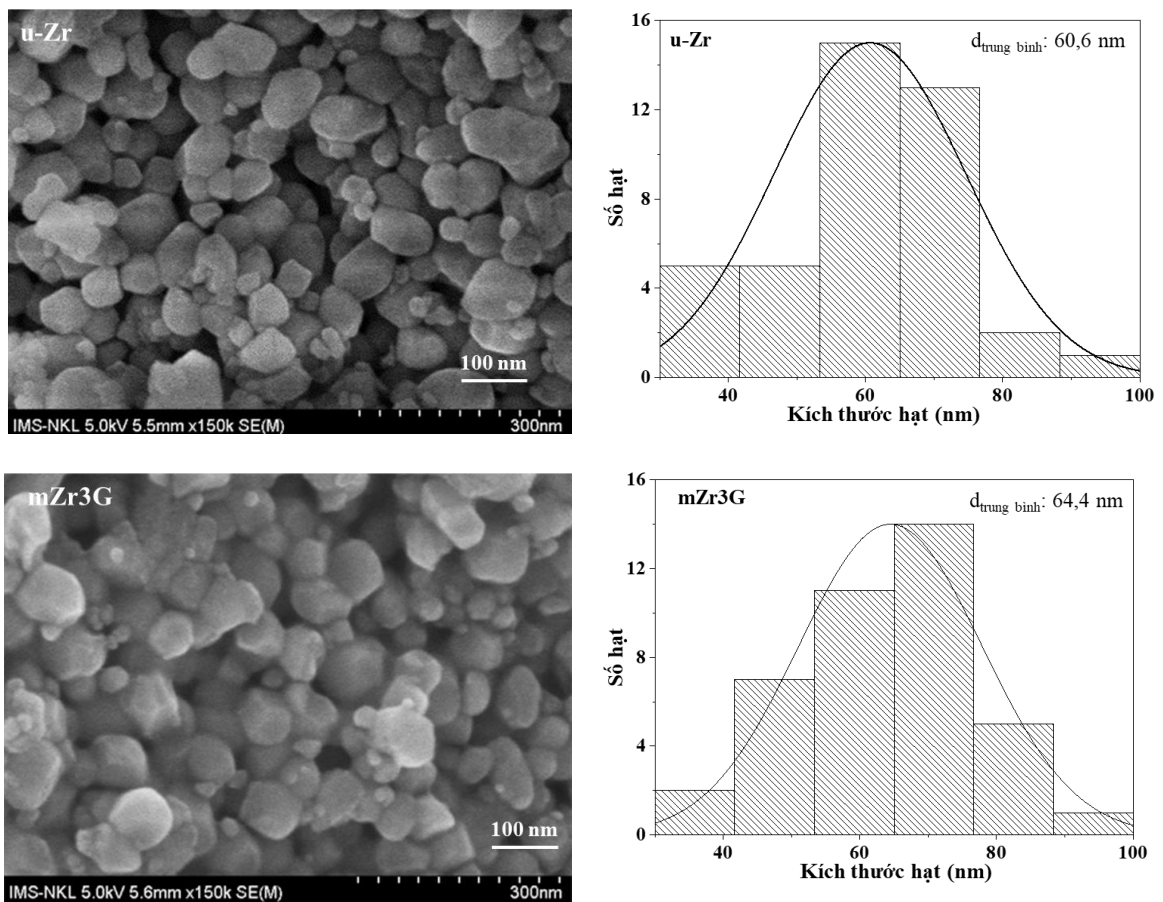
Bảng 3.3. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano ZrO₂

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-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

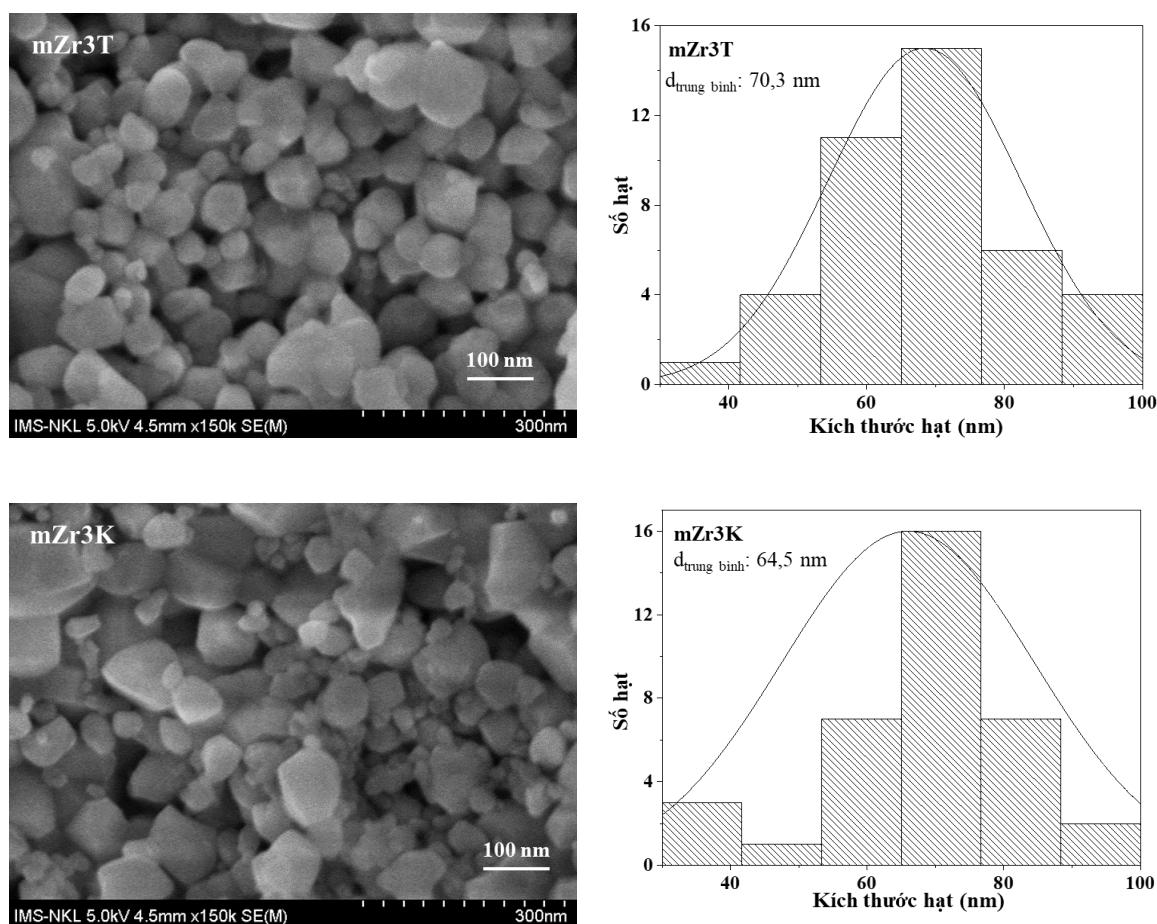
Quan sát Bảng 3.3 ta thấy hàm lượng tác nhân KR12 ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO_2 khá thấp, ít hơn rất nhiều so với hàm lượng TMSPM và GPTES ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO_2 . Điều này là do ảnh hưởng án ngữ không gian của các nhóm chức trong tác nhân ghép (đã trình bày ở mục 3.1.1.2). Với các tác nhân ghép KR12, TMSPM và GPTES, án ngữ không gian của GPTES thấp nhất, do đó, khả năng ghép của GPTES vào bề mặt hạt nano ZrO_2 lớn nhất.

3.1.2.3. Phân tích hình thái học

Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano u-Zr và nano ZrO_2 biến tính hữu cơ được trình bày trên Hình 3.10.



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)

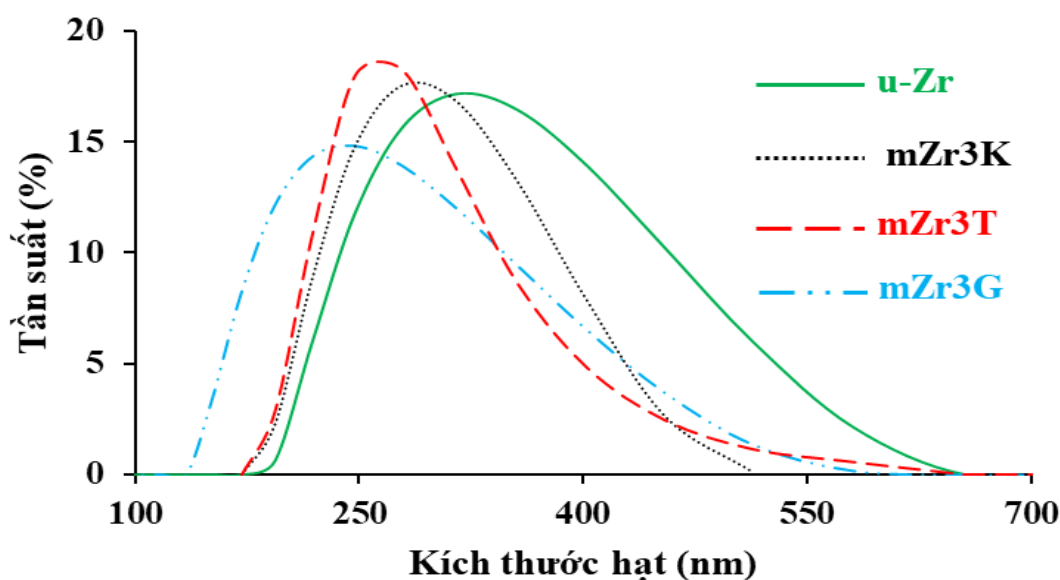


Hình 3.10 (tiếp). Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano ZrO_2 được biến tính với TMSPM (mZr3T), KR12 (mZr3K)

Có thể thấy, các hạt nano u-Zr có kích thước khá đồng đều, trong khoảng 30 – 100 nm, với kích thước trung bình là 60,6 nm. Các hạt ZrO_2 phân bố nhiều ở kích thước từ 30 – 70nm chỉ có một số ít hạt có kích thước từ 80-100nm. Sau khi biến tính hữu cơ, kích thước trung bình của hạt nano ZrO_2 tăng lên một chút 4-10nm (tùy thuộc vào bản chất của tác nhân ghép). Như vậy, có thể nói, biến tính hữu cơ có làm tăng kích thước hạt nano thêm một chút nhưng không thay đổi hình thái học của hạt nano.

3.1.2.4. Phân tích gián đồ phân bố kích thước hạt

Gián đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Zr và nano ZrO_2 biến tính hữu cơ được trình bày trên Hình 3.11. Khoảng phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình của các hạt nano u-Zr và nano ZrO_2 biến tính hữu cơ được trình bày trong Bảng 3.4.



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

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

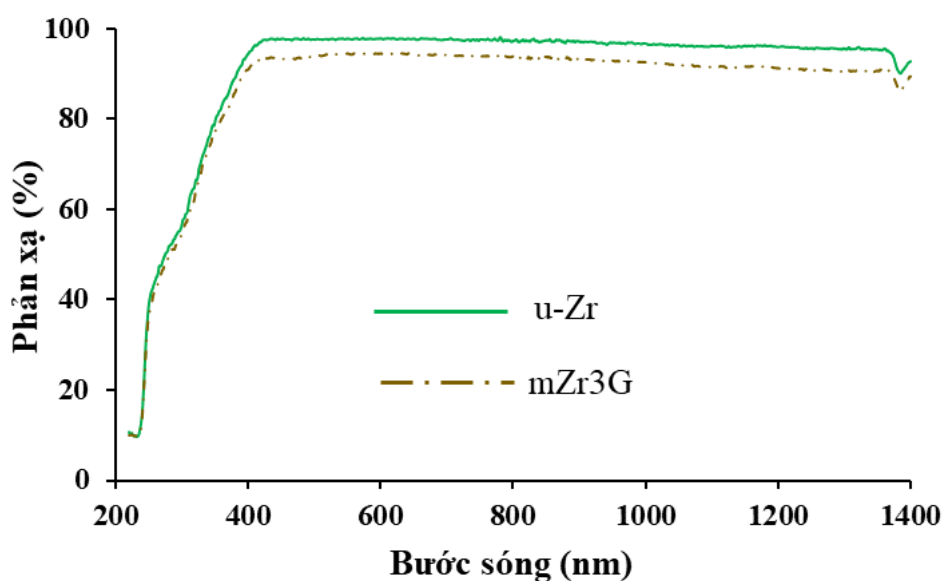
TT	Mẫu	Khoảng phân bố kích thước hạt (nm)	Kích thước hạt trung bình (nm)
1	u-Zr	193 - 655	345
2	mZr3K	171 - 513	313
3	mZr3T	171 - 655	301
4	mZr3G	134 - 585	255

Dựa vào Hình 3.11 và Bảng 3.4 ta thấy khi phân tán trong nước cất, phân bố kích thước các hạt nano u-Zr nằm trong khoảng 171 – 655 nm với kích thước hạt trung bình là 345 nm. Kết quả này cho thấy các hạt nano u-Zr khi phân tán vào trong nước cất dễ bị kết tụ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn so với kích thước hạt nano u-Zr trong ảnh FESEM. Sau khi biến tính hữu cơ, kích thước hạt trung bình của các hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ giảm so với hạt nano u-Zr. Kích thước hạt trung bình của các hạt nano được sắp xếp theo thứ tự: u-Zr > mZr3K > mZr3T > mZr3G. Điều này cho thấy, khi tác nhân biến tính hữu cơ ghép vào bề mặt hạt nano tăng đã làm tăng khả năng phân tán, làm giảm kết tụ của các hạt nano. Nguyên nhân là do biến tính hữu cơ đã làm giảm năng lượng bề mặt của hạt nano ZrO_2 và tăng khả năng phân tán, giảm kết tụ so với các hạt nano u-Zr (như đã trình bày ở mục 3.1.1.3).

Như vậy, khi dùng GPTES biến tính hạt nano ZrO_2 , hàm lượng GPTES ghép vào bề mặt hạt nano ZrO_2 tốt hơn (so với các tác nhân hữu cơ khác được khảo sát như GPTES, TMSPM và KR12), hạt nano ZrO_2 biến tính GPTES có khả năng phân tán trong nước tốt nhất. Do đó, tác nhân hữu cơ biến tính hạt nano ZrO_2 thích hợp là GPTES được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano u-Zr và mZr3G được trình bày trên Hình 3.12. Có thể thấy khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các hạt nano mZr3G thấp hơn so với hạt nano u-Zr. Nguyên nhân là do các tác nhân ghép silane lên bề mặt hạt nano đã che phủ một phần diện tích bề mặt các hạt nano, dẫn đến làm giảm khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của hạt nano mZr3G. Tuy nhiên, các hạt nano mZr3G được biến tính với hàm lượng tác nhân ghép silane khá thấp, chỉ với 3 %kl (so với khối lượng hạt nano) nên sự khác biệt khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của hạt nano u-Zr và mZr3G không cao.



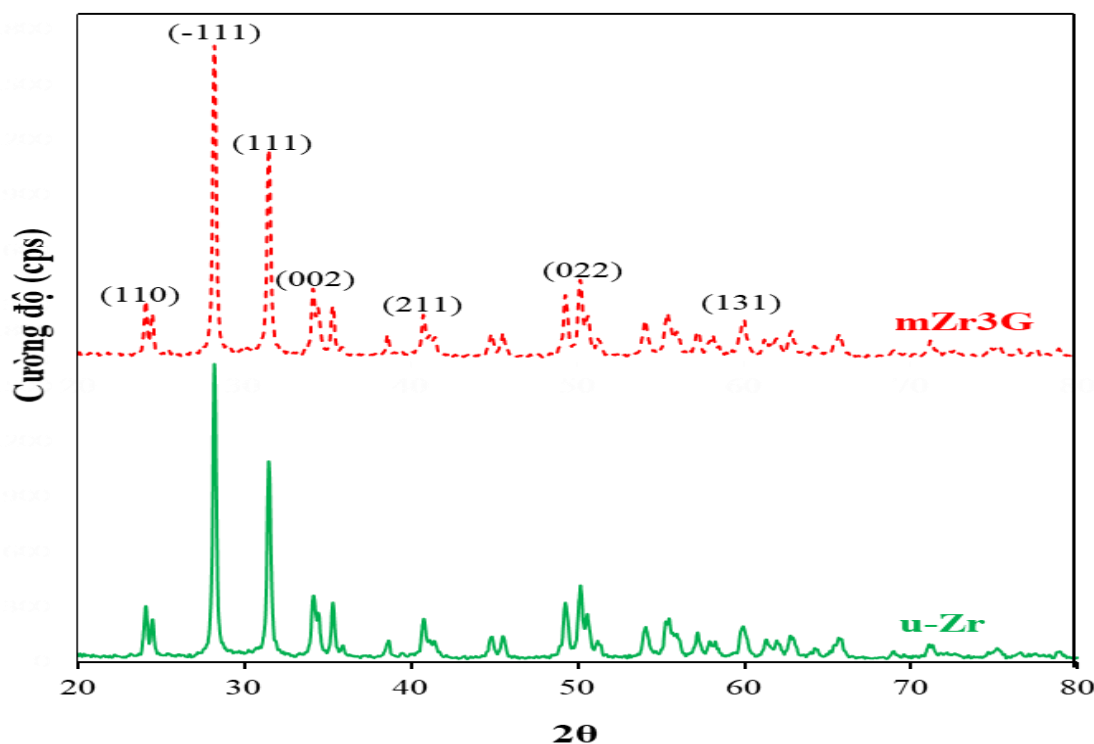
Hình 3.12. Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano ZrO_2 trước (u-Zr) và sau khi biến tính hữu cơ với GPTES (mZr3G)

So với mức độ giảm khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các hạt nano mZr3G, các hạt nano mTi3T mức độ bị giảm khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng nhiều hơn (mục 3.1.1.5). Điều này có thể do hàm lượng silane ghép trên bề mặt của hạt nano. Mặc dù cùng biến tính với 3 %kl tác nhân ghép silan, lượng TMSPM ghép vào bề mặt các hạt nano R-TiO₂ đạt 0,122 mmol/g (chiếm 97 % so với khối lượng

TMSPM ban đầu). Trong khi lượng GPTES ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO_2 là 0,068 mmol/g (chỉ đạt hơn 60% so với khối lượng GPTES ban đầu). Tuy nhiên, mức độ giảm khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các hạt nano biến tính hữu cơ không đáng kể với các hạt nano chưa biến tính hữu cơ. Biến tính hữu cơ làm giảm sự kết tụ và cải thiện khả năng phân tán của các hạt nano ZrO_2 , R- TiO_2 trong nền polymer.

3.1.2.6. Phân tích giản đồ XRD

Ảnh hưởng của quá trình biến tính hữu cơ đến cấu trúc tinh thể của các hạt nano ZrO_2 được đánh giá theo các số liệu từ giản đồ XRD của chúng. Giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G được trình bày trên Hình 3.13.



Hình 3.13. Giản đồ XRD của các nano ZrO_2 chưa biến tính (u-Zr) và sau biến tính với 3%kl GPTES (mZr3G)

Rõ ràng là không có sự khác biệt giữa giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G. Trên giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G có đầy đủ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể ZrO_2 dạng đơn tà (monoclinic) tại các góc nhiễu xạ $2\theta = 24,09^\circ, 24,50^\circ, 28,21^\circ, 31,47^\circ, 34,19^\circ, 35,30^\circ, 40,79^\circ, 41,18^\circ, 44,83^\circ, 45,54^\circ, 49,32^\circ, 50,16^\circ, 50,61^\circ, 51,25^\circ, 54,12^\circ, 55,47^\circ, 55,95^\circ, 57,20^\circ, 57,91^\circ, 58,31^\circ, 59,94^\circ, 62,02^\circ, 65,70^\circ, 71,27^\circ$ và $75,23^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể của ZrO_2 lần lượt là (011), (110), (111), (-111), (002), (200), (211), (-102), (-112), (202), (022), (220),

(122), (221), (-202), (013), (130), (-310), (131), (222), (-131), (213), (-222), (104) và (041) (JCPDS. 00-007-0343) [97]. Điều này cho thấy trong quá trình biến tính hữu cơ các hạt nano ZrO_2 , các phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt các hạt nano, do vậy không làm thay đổi cấu trúc tinh thể các hạt nano ZrO_2 .

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, sử dụng 3 %kl tác nhân ghép GPTES (so với khối lượng nano ZrO_2), hàm lượng GPTES ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO_2 là lớn nhất. Quá trình biến tính làm tăng kích thước nhưng không làm thay đổi hình thái cấu trúc, đặc trưng tinh thể, không ảnh hưởng đáng kể tới khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các hạt nano ZrO_2 nhưng làm giảm sự kết tụ và cải thiện khả năng phân tán của hạt nano trong nước. Do đó, hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ bằng GPTES được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Đặc trưng, tính chất của màng sơn acylic nhũ tương chứa các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂

3.2.1. Ảnh hưởng hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ đến tính chất màng sơn

Tính chất của màng sơn phụ thuộc nhiều vào hàm lượng, kích thước và khả năng phân tán của các hạt nano vô cơ. Để tăng cường khả năng phân tán các hạt nano trong màng sơn, các hạt nano oxide kim loại cần được biến tính hữu cơ bề mặt. Nếu hạt nano biến tính bằng lượng tác nhân biến tính phù hợp sẽ làm tăng các tính chất của màng sơn (như tính chất cơ, tính chất nhiệt...). Bởi vì, nếu sử dụng lượng tác nhân ít sẽ không đủ đảm bảo được sự phân tán của hạt nano với pha hữu cơ. Nhưng nếu sử dụng nhiều tác nhân biến tính quá, sẽ tạo thành một lớp màng hữu cơ bọc các hạt nano làm giảm tính chất của hạt nano hoặc các tác nhân bị polymer hóa tạo pha thứ ba trong màng sơn làm giảm tính chất của màng sơn. Mặt khác, để tối ưu tính chất của màng sơn cần xác định hàm lượng thích hợp các hạt nano biến tính hữu cơ đưa vào màng sơn. Ở hàm lượng thích hợp, cấu trúc của màng sơn sẽ chặt khít và liên tục, làm tăng các tính chất của màng sơn. Độ bền mài mòn cát rơi là một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện dùng đánh giá khả năng chống mài mòn của màng sơn. Mặt khác, nghiên cứu này định hướng màng sơn ứng dụng cho các công trình xây dựng kiến trúc, 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

Ảnh hưởng hàm lượng tác nhân ghép TMSPM (1, 3, 5, 10 và 20 %kl so với khối lượng nano R-TiO₂ – xem Bảng 2.1) biến tính hạt nano R-TiO₂ đến độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic nhũ tương (gọi tắt là màng sơn acrylic) chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ (xem Bảng 2.2) được trình bày trong Bảng 3.5. Phân tích thống kê ANOVA 1 chiều cho thấy giá trị thống kê $F = 180$ tương ứng với giá trị $p < 0,05$, chứng tỏ giá trị độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa hạt nano R-TiO₂ biến tính với các hàm lượng khác nhau của TMSPM có sự khác biệt với các mẫu còn lại. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD được trình bày trong Bảng 3.6. Kết hợp số liệu trong các Bảng 3.5 và Bảng 3.6 ta thấy độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic được cải thiện khi có mặt các hạt nano R-TiO₂. So với màng phủ acrylic không chứa hạt nano (A0), màng sơn acrylic chứa hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính (AuT) có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn 1,6 lần. Điều này được giải thích bởi các hạt nano R-TiO₂ là tác nhân vô cơ có độ cứng cao hơn màng acrylic. Vì vậy, khi đưa vào các hạt nano R-TiO₂, chúng sẽ làm tăng độ cứng và độ bền mài mòn của màng sơn. Mặt khác, do các hạt nano R-TiO₂ có kích thước nhỏ nên dễ dàng điền đầy vào các khuyết tật, vi lỗ trong màng sơn, dẫn đến cấu trúc của màng sơn chặt chẽ hơn, góp phần tăng tính chất cơ học như độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn [19, 20].

Bảng 3.5. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO₂ khác nhau

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

Kết hợp số liệu trong các Bảng 3.5 và Bảng 3.6 ta thấy độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic được cải thiện khi có mặt các hạt nano R-TiO₂. So với màng phủ acrylic không chứa hạt nano (A0), màng sơn acrylic chứa hạt nano R-TiO₂ chưa

biến tính (AuT) có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn 1,6 lần. Điều này được giải thích bởi các hạt nano R-TiO₂ là tác nhân vô cơ có độ cứng cao hơn màng acrylic. Vì vậy, khi đưa vào các hạt nano R-TiO₂, chúng sẽ làm tăng độ cứng và độ bền mài mòn của màng sơn. Mặt khác, do các hạt nano R-TiO₂ có kích thước nhỏ nên dễ dàng điền đầy vào các khuyết tật, vi lỗ trong màng sơn, dẫn đến cấu trúc của màng sơn chặt chẽ hơn, góp phần tăng tính chất cơ học như độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn [19, 20].

Vì sự khác nhau về bản chất và cấu trúc, các hạt nano vô cơ thường phân tán không tốt trong các chất tạo màng hữu cơ và không tối đa hóa được hiệu quả của các hạt nano đối với nâng cao tính chất màng sơn [43]. Để tăng cường khả năng tương hợp của các hạt nano với polymer nền, các hạt nano cần được hữu cơ hóa bề mặt [44, 45]. Do vậy, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn chứa hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ sẽ cao hơn so với màng sơn AuT.

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-TiO₂ 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

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
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

Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO₂ được biến tính với với các hàm lượng TMSPM khác nhau có sự khác biệt rõ rệt. Ngoại trừ độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mTi10T và A2mTi20T không có sự khác biệt rõ rệt, Bảng 3.5 cho thấy, khi tăng hàm lượng tác nhân biến tính TMSPM từ 1 %kl lên 3 %kl, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn tăng gần 10 %, từ 174 L/mil lên 187 L/mil. Khi tiếp tục tăng hàm lượng tác nhân biến tính các hạt nano R-TiO₂, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn lại giảm. Khi tăng hàm lượng tác nhân biến tính TMSPM lên 5 %kl, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mTi5T giảm hơn 30 %, đạt 142 L/mil. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn không thay đổi khi hàm lượng tác nhân TMSPM biến tính các hạt nano R-TiO₂, đạt ~ 125 L/mil, bằng 2/3 giá trị độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mTi3T.

Khi biến tính các hạt nano R-TiO₂ bằng tác nhân TMSPM, tác nhân ghép đóng vai trò là cầu nối giữa các hạt nano R-TiO₂ và polyacrylic. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng TMSPM lên cao (trên 3 %kl), độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic có xu hướng giảm. Có thể khi tăng hàm lượng tác nhân ghép TMSPM lên cao quá, tác nhân ghép dư hình thành một lớp hữu cơ trên bề mặt các hạt nano R-TiO₂ làm giảm tính chất của hạt nano R-TiO₂. Và/hoặc lượng dư TMSPM bị polymer hóa tạo thành một pha mới trong nền nhựa [86] dẫn đến tăng khuyết tật, vi lỗ trong nền nhựa, giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn. Vì vậy, các hạt nano R-TiO₂ biến tính với 3 %kl TMSPM (mTi3T) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ

Tính chất màng sơn nói chung và độ bền mài mòn của màng sơn acrylic phụ

thuộc nhiều vào hàm lượng các hạt nano R-TiO₂ biến tính. Bảng 3.7 trình bày độ bền mài mòn cát roi của màng sơn acrylic chứa 0,5 %, 1 %, 2 % và 4 % hạt nano mTi3T (lần lượt được ký hiệu là A0.5mTi3T, A1mTi3T, A2mTi3T và A4mTi3T).

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

Mẫu	Độ bền mài mòn cát roi (L/mil)	ANOVA một chiều
A0.5mTi3T	158 ± 2,88	<i>Thống kê F = 23,1</i> <i>Giá trị p = 4,6. 10⁻²⁴</i>
A1mTi3T	173 ± 5,08	
A2mTi3T	187 ± 6,62	
A4mTi3T	173 ± 4,46	

Kết quả kiểm tra phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị thống kê $F = 23,1$ và giá trị $p = 4,6. 10^{-24}$ ($< 0,05$) cho thấy độ bền mài mòn cát roi của các màng sơn acrylic là khác biệt nhau. Phân tích chuyên sâu Tukey HSD đã được sử dụng để phân biệt sự khác biệt độ bền mài mòn cát roi giữa các mẫu màng sơn acrylic có hàm lượng nano R-TiO₂ biến tính khác nhau (Bảng 3.8).

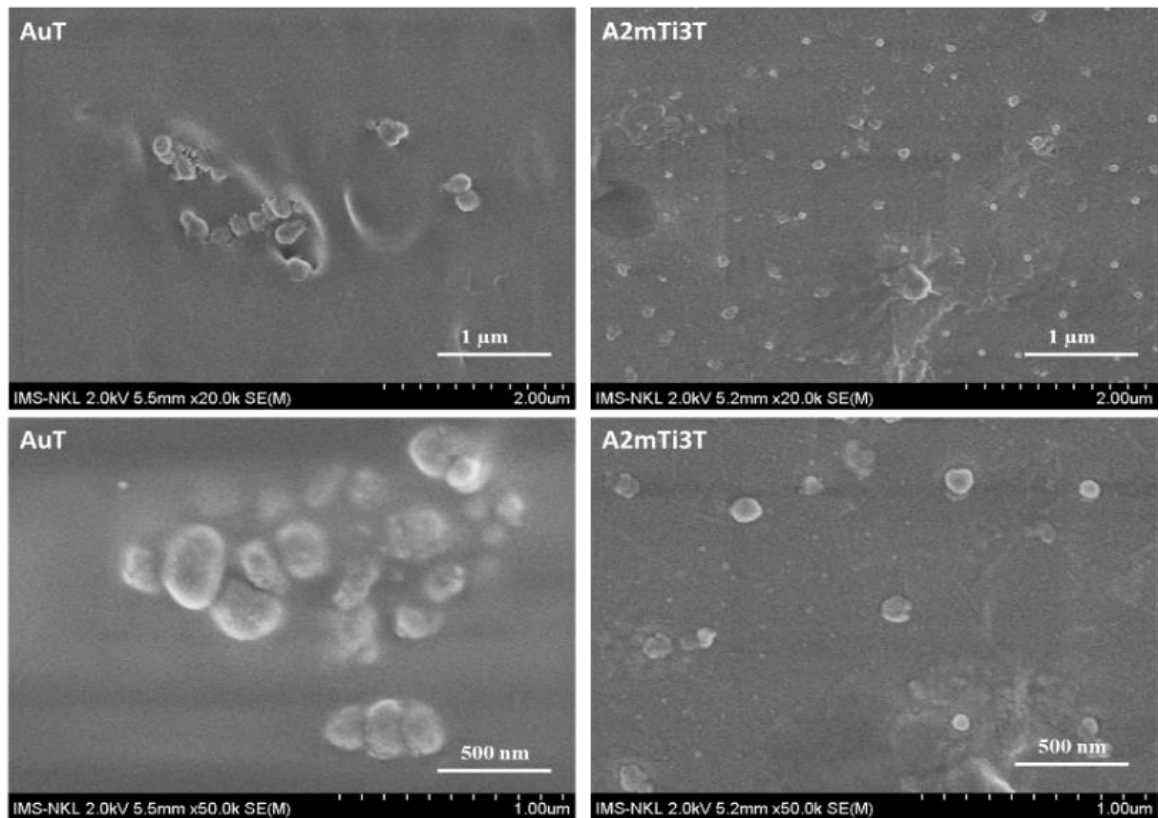
Bảng 3.8. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát roi của màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO₂ biến tính với 3%kl TMSPM ở các hàm lượng khác nhau

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 hợp Bảng 3.7 và Bảng 3.8 cho thấy, độ bền mài mòn cát roi của các màng sơn acrylic chứa các hàm lượng khác nhau hạt nano mTi3T có sự khác biệt, ngoại trừ 2 màng sơn A1mTi3T và A4mTi3T. Theo số liệu trong Bảng 3.7, độ bền mài mòn cát roi của màng sơn acrylic tăng khi tăng hàm lượng các hạt nano mTi3T. Tuy nhiên,

khi hàm lượng các hạt nano R-TiO₂ biến tính tăng lên 4 %kl, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn lại giảm 10% giá trị so với màng sơn chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ biến tính. Màng sơn A2mTi3T có độ bền mài mòn cát rơi lớn nhất, đạt 187 L/mil, cao hơn độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A0.5mTi3T và A1mTi3T lần lượt là 10 và 20 %. Khi màng sơn có hàm lượng các hạt nano R-TiO₂ biến tính nhỏ, tác nhân ghép silane TMSPM đóng vai trò tăng cường phân tán, giúp cải thiện tương tác pha vô cơ R-TiO₂ và nền poyme acrylic. Các hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ có thể điền đầy vào các khuyết tật, vi lỗ trong màng sơn acrylic, làm cho cấu trúc của màng sơn trở nên chặt chẽ, liên tục và đồng nhất hơn. Ngoài ra, hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ còn đóng vai trò là tác nhân gia cường cho màng sơn acrylic, do đó, góp phần nâng cao độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng hàm lượng các hạt nano R-TiO₂ biến tính lên 4 %kl, có thể xảy ra hiện tượng kết tụ các hạt nano R-TiO₂, dẫn đến giảm khả năng phân tán, dễ tạo ứng suất nội, khuyết tật trong màng sơn, giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic. Vì vậy, màng sơn A2mTi3T được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.1.3. Hình thái học của màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO₂



Hình 3.14. Ảnh FESEM của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính (AuT) và biến tính với 3 %kl TMSPM (A2mTi3T)

Ảnh FESEM của màng sơn acrylic AuT và A2mTi3T được trình bày trên Hình 3.14. Có thể thấy màng sơn AuT có các hạt nano R-TiO₂ bị kết tụ tạo thành các hạt R-TiO₂ với kích thước lớn hơn. Sau khi được biến tính hữu cơ, các hạt nano R-TiO₂ đã phân tán trong màng sơn khá đồng đều với kích thước hạt R-TiO₂ khoảng 100 nm và ít bị kết tụ hơn so với màng sơn AuT.

Như vậy, so với hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính, hạt nano R-TiO₂ biến tính với 3 %kl tác nhân ghép TMSPM 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 acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của hạt nano ZrO₂ biến tính hữu cơ đến tính chất của màng sơn acrylic

3.2.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân biến tính

Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic không chứa phụ gia, chứa 2 %kl hạt nano ZrO₂ không biến tính hoặc chứa 2 %kl hạt nano ZrO₂ biến tính với các hàm lượng khác nhau tác nhân ghép GPTES (1, 3, 5, 10 và 20% kl so với khối lượng của nano ZrO₂ – xem Bảng 2.1) được trình bày trong Bảng 3.9.

Bảng 3.9. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2%kl các hạt nano ZrO₂ 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 ⁻²⁴
AuZ	77 ± 2,64	
A2mZr1G	156 ± 3,4	
A2mZr3G	174 ± 3,6	
A2mZr5G	155 ± 7,1	
A2mZr10G	151 ± 5,7	
A2mZr20G	150 ± 6,9	

Kết quả phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị thống kê F = 316 và giá trị p = 2,2.10⁻²⁴ cho thấy có sự khác biệt về giá trị độ bền mài mòn cát rơi giữa các mẫu màng sơn. Kết quả phân tích chuyên sâu (post-hoc) Tukey HSD của độ bền mài mòn cát rơi màng sơn acrylic chứa các hạt nano ZrO₂ khác nhau được trình bày trong Bảng 3.10.

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 ZrO₂ khác nhau

Các cặp so sánh	Thông 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

Số liệu trong các Bảng 3.9 và Bảng 3.10 cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn AuZ (84 L/mil) và màng sơn A0 (77 L/mil) không có sự khác biệt. Theo lý thuyết, nano ZrO₂ có độ cứng cao nên khi đưa vào màng sơn acrylic sẽ góp phần nâng cao tính chất cơ học của màng sơn. Tuy nhiên, do khác biệt về bản chất và cấu

trúc, hạt nano ZrO_2 chưa biến tính kém tương hợp với polyacrylic. Các hạt nano ZrO_2 chưa biến tính có năng lượng bề mặt lớn, dễ dàng kết tụ với nhau, tạo thành khuyết tật trong màng sơn, dẫn đến giảm khả năng phân tán và bám dính giữa hạt nano ZrO_2 và nền nhựa polyacrylic. Vì vậy, khi đưa vào hạt nano ZrO_2 chưa biến tính, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic không thay đổi.

Khi biến tính hạt nano ZrO_2 bằng các tác nhân hữu cơ, năng lượng bề mặt của các hạt nano ZrO_2 giảm, dẫn đến giảm sự kết tụ của các hạt nano ZrO_2 . Mặt khác, tác nhân biến tính hữu cơ đóng vai trò là cầu nối giúp hạt nano ZrO_2 phân tán tốt, tương hợp tốt với nền nhựa acrylic, cấu trúc màng sơn trở nên chặt chẽ, đồng đều hơn. Kết quả là độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic như tương tăng đáng kể. Các màng sơn chứa hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ có độ bền mài mòn cát rơi cao gấp 2 lần so với màng sơn chứa hạt ZrO_2 chưa biến tính ở cùng hàm lượng.

Bảng 3.10 cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mZr1G không khác biệt rõ rệt với các màng sơn chứa hạt nano ZrO_2 biến tính với 5, 10 và 20% GPTES. Màng sơn A2mZr3G có độ bền mài mòn cát rơi cao nhất, đạt 174 L/mil, cao hơn 20 % so với các màng sơn chứa hạt nano ZrO_2 biến tính bằng các hàm lượng tác nhân khác. Điều này có thể do biến tính nano ZrO_2 với hàm lượng 1 %kl GPTES, lượng tác nhân GPTES không đủ để hạt nano ZrO_2 phân tán và tương tác tốt với nền nhựa acrylic. Tuy nhiên, khi dùng lượng tác nhân GPTES lớn hơn (> 3 %kl), lượng GPTES dư có thể bọc hạt nano ZrO_2 , làm giảm tác dụng của hạt nano ZrO_2 tới tính chất của nhựa acrylic. Hoặc, GPTES dư bị polymer hóa tạo thành pha phân tán thứ 03 ảnh hưởng tới cấu trúc, cũng như sự tương tác pha vô cơ – hữu cơ trong màng sơn acrylic (như đã phân tích ở mục 3.2.1). Do đó, hạt nano mZr3G (hạt nano ZrO_2 biến tính với 3 %kl GPTES) được lựa chọn đưa vào màng sơn acrylic cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa hàm lượng khác nhau (0,5; 1; 2 và 4 %kl – xem Bảng 2.2) của hạt nano mZr3G (lần lượt được ký hiệu là A0.5mZr3G, A1mZr3G, A2mZr3G và A4mZr3G) được trình bày trong Bảng 3.11. Kết quả phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị thống kê $F = 24$ và giá trị p tương ứng $= 1,66.10^{-7}$ cho thấy giá trị độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn có sự khác biệt. Bảng 3.12 trình bày kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD của độ bền

mài mòn cát rơi giữa các màng sơn. Số liệu trong Bảng 3.12 cho thấy không có sự khác biệt về độ bền mài mòn cát rơi giữa các màng sơn A0.5mZr3G và A1mZr3G nhưng có thể thấy xu hướng độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic tăng khi tăng hàm lượng hạt nano mZr3G.

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 ⁻⁷
A1mZr3G	152 ± 5,69	
A2mZr3G	174 ± 3,6	
A3mZr3G	172 ± 7,52	
A5mZr3G	156 ± 6,9	

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

Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mZr3G đạt giá trị cao nhất, đạt 174 L/mil, cao hơn độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A0.5mZr3G và A1mZr3G tương

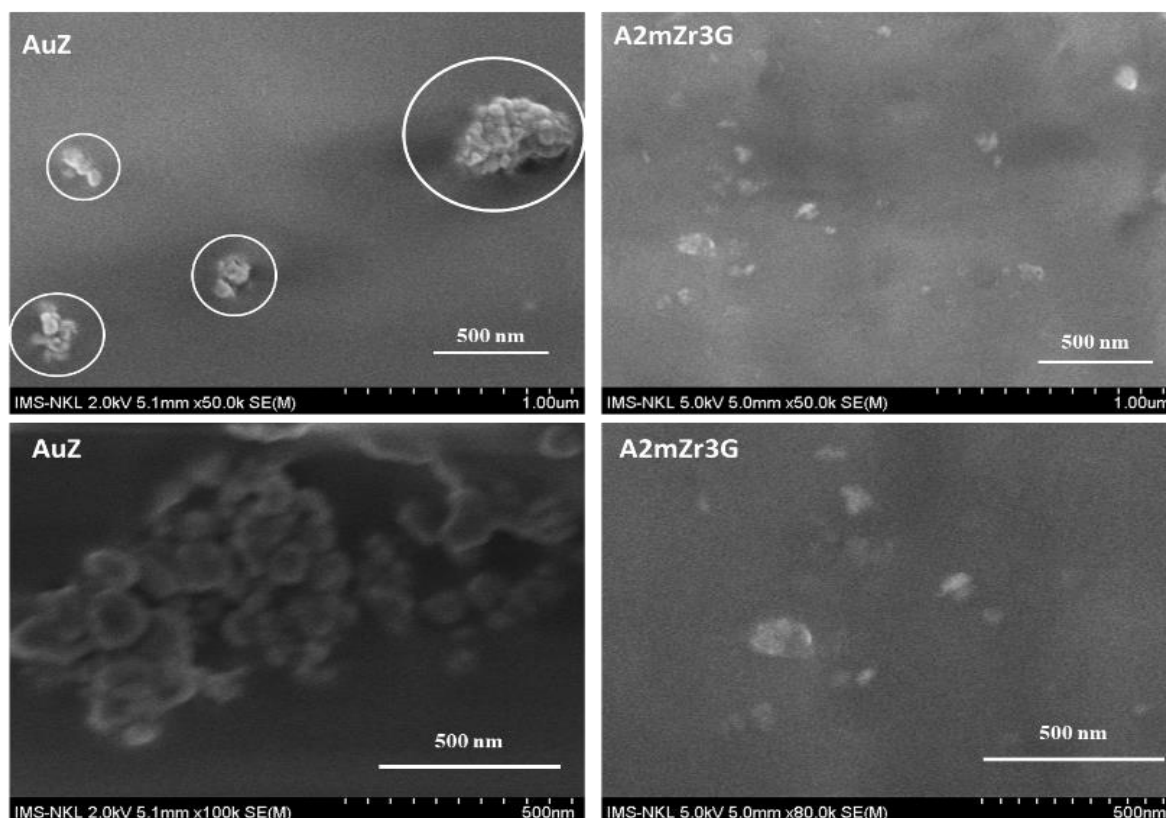
ứng là 20 % và 15 %. Tuy nhiên, khi hàm lượng hạt nano mZr3G lớn hơn 2 %kl, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn không tăng mà còn có xu hướng giảm. So với màng sơn A2mZr3G, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A5mZr3G giảm đáng kể. Màng sơn A5mZr3G có độ bền mài mòn cát rơi chỉ bằng 85% giá trị độ bền của màng sơn A2mZr3G. Điều này có thể do hạt nano mZr3G với hàm lượng 2 %kl có sự phân tán, tương hợp tốt với nền nhựa acrylic, cấu trúc của màng sơn trở nên chặt chẽ, liên tục và đồng nhất hơn. Các hạt nano ZrO₂ có tính chất cơ học tốt, với hàm lượng mZr3G thích hợp đã góp phần tăng độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic. Khi tăng hàm lượng hạt nano mZr3G (quá 2 %kl), do năng lượng bề mặt riêng lớn, các hạt nano ZrO₂ có xu hướng bị kết tụ thành các hạt có kích thước lớn trong nền polyme, hình thành các khuyết tật, vi lỗ trong màng sơn. Kết quả là độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic giảm (tương tự như màng sơn acrylic chứa hạt nano R-TiO₂ biến tính). Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mZr3G đạt giá trị cao nhất, 174 L/mil. Do đó, màng sơn chứa 2 %kl hạt nano mZr3G (A2mZr3G) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2.3. Hình thái học của màng sơn acrylic chứa các hạt nano ZrO₂

Ảnh FESEM của màng sơn acrylic chứa các hạt nano u-Zr và mZr3G được trình bày trên Hình 3.12. Có thể thấy trong màng sơn acrylic, các hạt nano ZrO₂ chưa biến tính (u-Zr) tương hợp kém với nền polyacrylic. Các hạt nano u-Zr kết tụ thành từng đám lớn với kích thước lên tới 500 – 1000 nm. Đây chính là nguyên nhân khi đưa hạt nano u-Zr vào màng sơn acrylic, độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn không thay đổi nhiều so với màng sơn không chứa hạt nano.

Khi biến tính hạt nano ZrO₂ 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 ZrO₂ 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.



Bảng 3.13. 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

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

Bảng 3.14. 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	$187 \pm 6,62$	Thống kê F = 18,03 giá trị p = 10^{-4}
A15TZ	$188 \pm 3,33$	
A1TZ	$199 \pm 3,78$	
AT15Z	$181 \pm 3,14$	
A2mZ	$174 \pm 3,6$	

Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng các hạt nano $mZr3G$ và $mTi3T$ đến độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic (xem mục 2.2) được trình bày trong Bảng 3.14. Kết

quả phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị p tương ứng với giá trị thống kê F nhỏ hơn 0,5 cho thấy sự khác biệt độ bền mài mòn cát roi của các màng sơn. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát roi của màng sơn acrylic chứa đồng thời các hạt nano mZr3G và mTi3T với các hàm lượng khác nhau được trình bày trong Bảng 3.15.

Bảng 3.15. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát roi của màng sơn acrylic với các hàm lượng các hạt nano mZr3G và mTi3T khác nhau

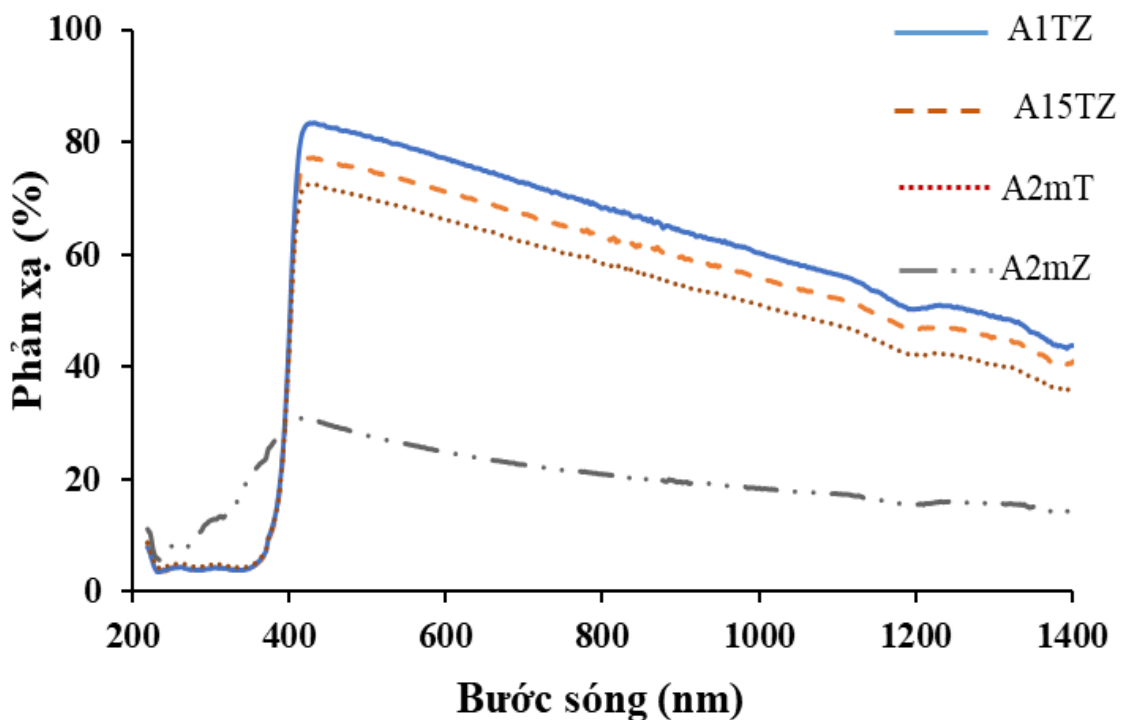
Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A2mT và A15TZ	2,479	0,449	Không có sự khác biệt
A2mT và A1TZ	6,970	0,0042	$p < 0,01$
A2mT và AT15Z	0,793	0,8999	Không có sự khác biệt
A2mT và A2mZ	4,495	0,0596	Không có sự khác biệt
A15TZ và A1TZ	4,491	0,0598	Không có sự khác 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

Dựa vào số liệu trong các Bảng 3.14 - 3.15, ta thấy không có sự khác biệt đáng kể về độ bền mài mòn cát roi giữa các màng sơn chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G ở các tỉ lệ khác nhau. Tuy nhiên, có thể thấy rằng khi kết hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G, độ bền mài mòn cát roi của màng sơn có xu hướng tăng lên so với màng sơn chỉ chứa một loại hạt nano như đã đề cập trước đó. Đặc biệt, màng sơn acrylic A1TZ được ghi nhận có độ bền mài mòn cát roi cao nhất (~ A15TZ), đạt 199 L/mil, vượt trội hơn so với độ bền mài mòn cát roi của màng sơn A2mT và A2mZ lần lượt là 6 % và 15 %. Một nguyên nhân có thể do sự khác biệt về kích thước của các hạt (hạt nano mTi3T có kích thước trung bình 160 nm, hạt mZr3G có kích thước trung bình 60 nm). Nhờ kích thước nhỏ, các hạt nano biến tính có khả năng chèn vào các khuyết tật và vi lỗ trong màng sơn, góp phần tăng tính đồng nhất và liên tục của

màng sơn. Dựa vào kết quả trên, màng sơn A1TZ và màng sơn A15TZ được lựa chọn cho các nghiên cứu sau này.

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 màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano $mZr3G$ và $mTi3T$ với tỉ lệ khối lượng $mZr3G/mTi3T$ khác nhau (xem Bảng 2.2) được trình bày trên Hình 3.15. Độ phản xạ khuếch tán trung bình trong khoảng bước sóng 400 – 1400 nm của màng sơn acrylic với các thành phần khác nhau và chiều dày trung bình của màng sơn được trình bày trong Bảng 3.16.



Hình 3.15. Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano $mZr3G$ và $mTi3T$ với tỉ lệ khối lượng $mZr3G/mTi3T$ khác nhau

Quan sát Hình 3.15 ta thấy, 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. Có thể sắp xếp khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của các màng sơn theo thứ tự như sau: $A2mZ < A2mT < A15TZ < A1TZ$. Dễ dàng nhận thấy, khả năng phản xạ ánh sáng của màng sơn chứa hỗn hợp các hạt nano $mZr3G$ và $mTi3T$ cao hơn màng sơn chỉ chứa một trong hai loại hạt nano kể trên.

Bảng 3.16. 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	$59,4 \pm 0,29$	54,45
A15TZ	$59,1 \pm 0,43$	59,41
A1TZ	$57,2 \pm 0,34$	64,12
A2mZ	$58,1 \pm 0,79$	20,65

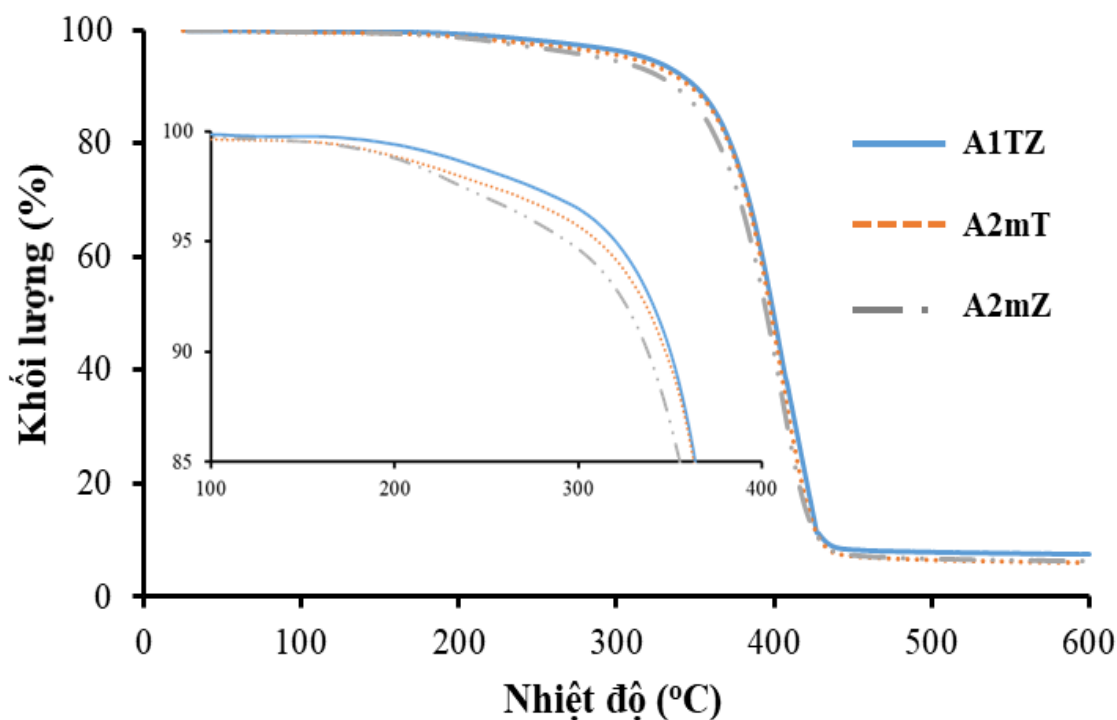
Mặt khác, Bảng 3.16 cho thấy sự khác biệt về chiều dày giữa các màng sơn là không đáng kể, do đó, ảnh hưởng của chiều dày màng sơn tới độ phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn là không đáng kể. Màng sơn A2mZ có độ phản xạ khuếch tán ánh sáng trung bình trong vùng 400-1400 nm thấp nhất trong số các màng sơn được khảo sát. Màng sơn A2mT có khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng cao hơn, đạt 54,45 %. Điều này có thể do chỉ số khúc xạ của ZrO_2 (2,12) thấp hơn so với chỉ số khúc xạ của R-TiO₂ (2,55) nên khả năng tán xạ, phản xạ khuếch tán ánh sáng của ZrO_2 thấp hơn so với R-TiO₂. Ngoài ra, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn phụ thuộc vào khả năng phân tán, tương hợp của hạt nano và chất tạo màng. Tuy các hạt nano ZrO_2 có kích thước hạt nhỏ hơn (60 nm) so với các hạt nano R-TiO₂ (có kích thước 160 nm) nhưng tương tác, phân tán của các hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính và biến tính hữu cơ với nền nhựa acrylic tốt hơn so với hạt nano ZrO_2 chưa biến tính và biến tính hữu cơ, dẫn đến cấu trúc màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T chặt chẽ, đồng nhất hơn. Do đó, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn A2mT tốt hơn so với màng sơn A2mZ [58, 109].

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. Hiệu ứng này có thể được giải thích bằng tương tác giữa các hạt nano R-TiO₂ và ZrO_2 khi chúng được kết hợp với nhau, tạo ra sự cải thiện trong khả năng phản xạ và tán xạ ánh sáng trong màng sơn. Sự kết hợp của các hạt nano ZrO_2 và R-TiO₂ cũng mở rộng phạm vi phổ phản xạ ánh sáng. Hạt nano ZrO_2 có khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng tốt

trong khoảng từ 380 đến 800 nm, trong khi hạt nano R-TiO₂ có khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng tốt trong vùng nhìn thấy và hồng ngoại gần. Kết hợp các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ cũng có thể cải thiện độ nhạy sáng của màng sơn do khi ánh sáng chiếu vào màng sơn, 2 loại hạt nano có thể tương tác với ánh sáng, làm tăng quá trình phản xạ và phân tán. Kết quả là, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng trong màng sơn được cải thiện và ánh sáng được phản xạ lại một cách hiệu quả hơn [58]. Màng sơn A1TZ có khả năng phản xạ ánh sáng tốt nhất nên được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Giản đồ phân tích nhiệt - khối lượng (TGA) của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau được trình bày trên Hình 3.16.



Hình 3.16. Giản đồ TGA của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau

Rõ ràng là dưới tác động của nhiệt độ, tổn hao khối lượng của màng sơn acrylic với các thành phần khác nhau có 3 giai đoạn. Ở giai đoạn đầu, khối lượng màng sơn acrylic khá ổn định trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng tới 200 °C. Ở khoảng nhiệt độ 200°C - 450 °C, khối lượng của màng sơn acrylic giảm mạnh, toàn bộ tổn hao khối lượng của các màng sơn (~ 95 %) diễn ra ở giai đoạn này do các phản

ứng đứt mạch đại phân tử polyacrylic ở nhiệt độ cao (trên nhiệt độ bắt đầu phân hủy polyacrylic). Ở giai đoạn cuối, trong khoảng nhiệt độ 450 °C – 600 °C, khối lượng của màng sơn acrylic hầu như không thay đổi. Khối lượng còn lại (~ 5 %) của màng sơn là của các hạt vô cơ (Màng sơn chứa hơn 50%kl là nước, nên các hạt vô cơ sẽ chiếm ~ 5% về hàm rắn).

Nhiệt độ tại đó màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau bắt đầu bị tổn hao khối lượng được sắp xếp theo thứ tự sau: A2mZ < A2mT < A1TZ. Nhiệt độ bắt đầu tổn hao khối lượng của màng sơn chứa các hạt nano R-TiO₂ biến tính (A2mT) lớn hơn so với màng sơn chứa các hạt nano ZrO₂ biến tính (A2mZ). Có thể sự khác biệt này là do bản chất của các hạt nano mTi3T và mZr3G [110]. Mặt khác, khả năng tương tác, phân tán của các hạt nano R-TiO₂ chưa biến tính và biến tính hữu cơ với nền nhựa acrylic tốt hơn so với hạt nano ZrO₂ chưa biến tính và biến tính hữu cơ (như đã đề cập ở mục 3.2.3.2). Dẫn đến cấu trúc màng sơn A2mT chặt chẽ, đồng nhất hơn, hạn chế tác động của nhiệt tốt hơn so với màng sơn A2mZ. Kết quả là độ bền nhiệt của màng sơn A2mT lớn hơn so với màng sơn acrylic A2mZ.

Màng sơn A1TZ có nhiệt độ bắt đầu tổn hao khối lượng và độ bền nhiệt lớn nhất trong các màng sơn khảo sát. Có thể đây là hiệu ứng hiệp đồng nâng cao độ bền nhiệt của các hạt nano mTi3T và mZr3G với màng sơn acrylic. Nguyên nhân có thể là do các hạt nano mTi3T và mZr3G có khả năng tương tác, tương hợp, chèn vào các khuyết tật, vi lỗ bên trong trong toàn bộ màng sơn (do khác biệt về kích thước). Nhờ đó cấu trúc của màng sơn trở nên chặt chẽ hơn, đồng nhất và liên tục hơn, hạn chế sự tác động của nhiệt độ cao và sự thâm nhập của oxy vào màng sơn. Do đó, khả năng ổn định nhiệt của màng sơn chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G (A1TZ) cao nhất trong các màng sơn acrylic được khảo sát.

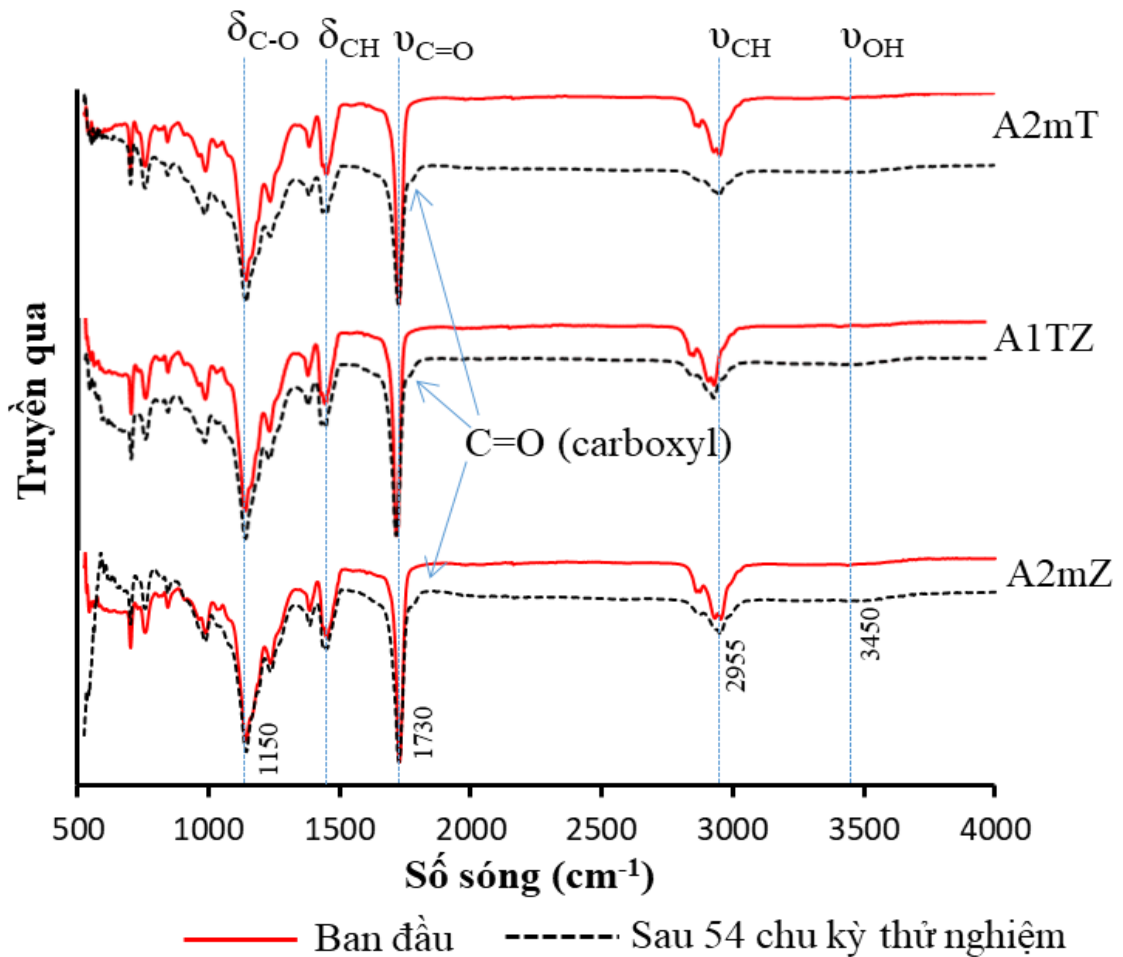
3.2.3.4. Ảnh hưởng các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ bền thời tiết của màng sơn

Dưới tác động của các yếu tố môi trường như nhiệt độ, bức xạ UV, độ ẩm, vi sinh vật và các yếu tố khác, một số đặc trưng và tính chất của màng sơn sẽ trải qua sự thay đổi. Điều này bao gồm hàm lượng các nhóm chức, khối lượng/chiều dày, độ bền cơ học, độ bền nhiệt, độ bền điện, độ bóng, độ phân hóa, nứt gãy, bong tróc. 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, bao gồm cả màng sơn chứa các hạt nano biến tính hữu cơ và phụ gia kháng khuẩn, có thể được đánh giá thông qua các thay đổi trong hàm lượng các nhóm chức (thông qua phương pháp phổ chủ yếu), khối lượng phân tử polymer, tổn hao khối lượng và biến đổi màu sắc của màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết.

- Phân tích phổ FTIR

Phổ FTIR của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau trước và sau 54 chu kỳ (tương đương 648 giờ) thử nghiệm gia tốc thời tiết trình bày trên Hình 3.17.

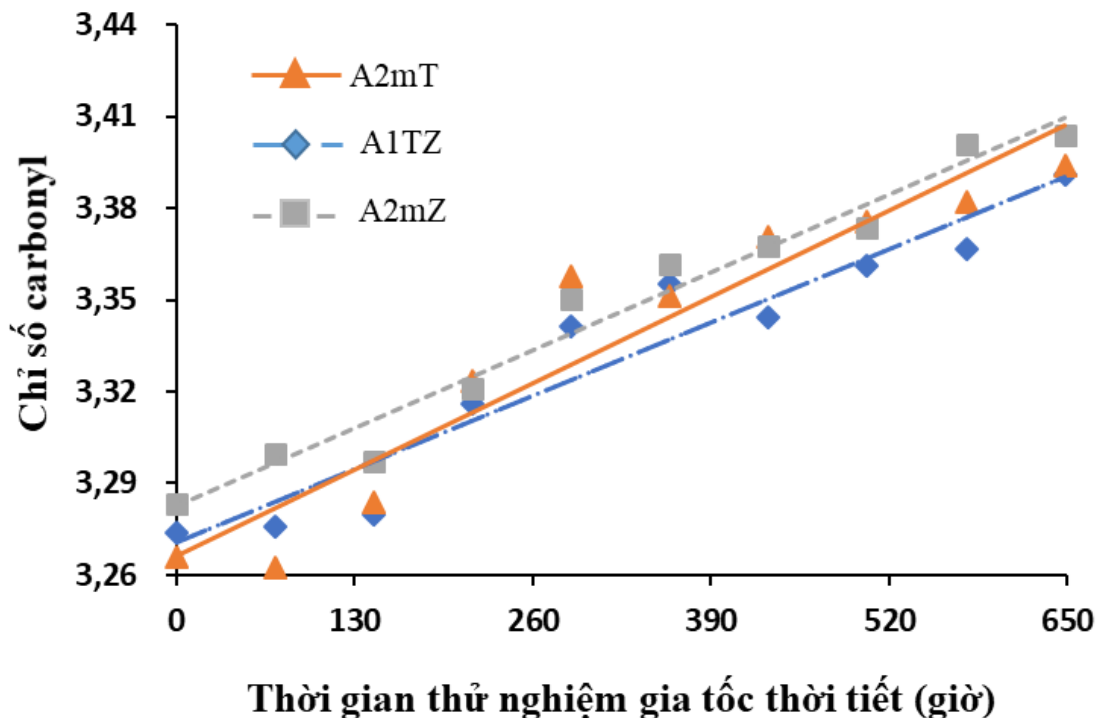


Hình 3.17. Phổ FTIR của các màng sơn chứa các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau ở thời điểm ban đầu và sau 54 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết

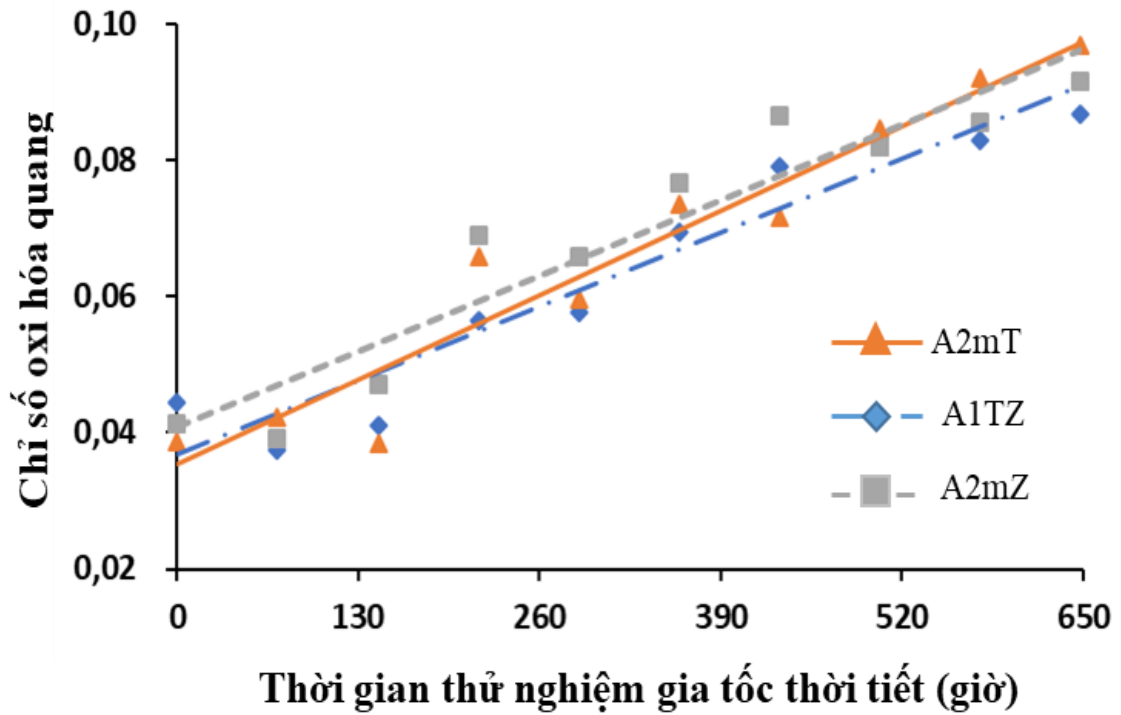
Hình 3.17 trình bày phổ FTIR của màng sơn sau quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết. Phổ FTIR này cho thấy sự hấp thụ đặc trưng tại các số sóng sau: 3450 cm^{-1}

(dao động hóa trị liên kết nhóm OH), 2925 cm^{-1} (dao động hóa trị liên kết C-H - alkane), 1730 cm^{-1} (dao động hóa trị liên kết C=O trong nhóm carbonyl), 1150 cm^{-1} (dao động liên kết C-O trong nhóm ester), tương tự như phổ FTIR của màng sơn trước quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết. Tuy nhiên, phổ FTIR của màng sơn sau thử nghiệm gia tốc thời tiết đã xuất hiện một đỉnh hấp thụ mới tại 1780 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C = O trong nhóm acid carboxylic. Đây là kết quả của phản ứng phân hủy oxy hóa màng sơn acrylic trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết [17, 43, 66]. 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 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm 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.

Mức độ suy giảm/già hóa của các màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết được đánh giá bởi biến đổi chỉ số carbonyl (CI) và chỉ số oxy hóa quang (PI) (như đã đề cập ở mục 2.6.2.5). Xu hướng biến đổi chỉ số CI và chỉ số PI của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau được trình bày trên các Hình 3.18 và 3.19.



Hình 3.18. Biến đổi chỉ số carbonyl của màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết



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

Quan sát Hình 3.18 và 3.19 ta thấy trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết, chỉ số CI và chỉ số PI của các màng sơn acrylic có xu hướng tăng nhẹ. Chỉ số CI của màng sơn sau 54 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết chỉ tăng từ 3,29 đến 3,41, trong khi chỉ số PI cũng chỉ tăng từ 0,04 lên gần 0,1. Điều này có nghĩa là các màng sơn acrylic chứa các hạt nano biến tính hữu cơ có khả năng chịu thời tiết tốt. Để đánh giá sự khác biệt về độ bền thời tiết giữa các màng sơn, sử dụng độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số CI và PI. Đường xu hướng và độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số CI và chỉ số PI của các màng sơn acrylic nêu trên (xác định bằng phần mềm Microsoft Excel) được trình bày trong Bảng 3.17.

Bảng 3.17 cho thấy xu hướng tăng chỉ số CI và chỉ số PI của các màng sơn acrylic xếp theo thứ tự sau: A1TZ < A2mZ < A2mT. Đường xu hướng biến đổi chỉ số CI và chỉ số PI của màng sơn chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ biến tính có độ dốc cao nhất rồi đến màng sơn chứa 2 %kl hạt nano ZrO₂ biến tính. Nói cách khác, màng sơn acrylic chứa nano R-TiO₂ biến tính kém bền thời tiết hơn so với màng sơn chứa nano ZrO₂ biến tính. Trên thực tế, nano TiO₂ có thể đóng vai trò chất xúc tác phân hủy quang hoặc chất ổn định quang polymer [42, 112] và quá trình phân hủy quang hoặc

ổn định quang polymer là 2 quá trình xảy ra song song. Do đó, độ bền thời tiết của màng sơn acrylic chứa mTi3T có thể nhỏ hơn so với màng sơn acrylic chứa mZr3G. Mặt khác, màng sơn A2mZ phản xạ khuếch tán ánh sáng tử ngoại (200 – 400nm) mạnh hơn màng sơn A2mT (Hình 3.15). Kết quả là lượng bức xạ UV mà màng sơn A2mZ hấp thụ nhỏ hơn so với màng sơn A2mT.

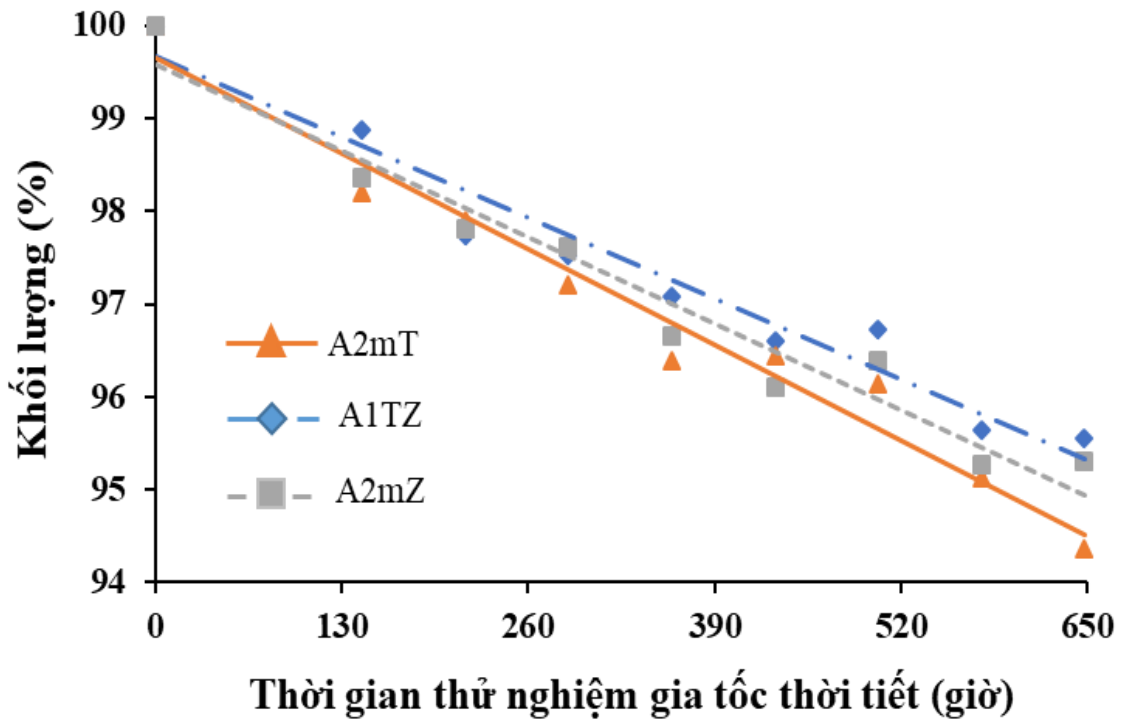
Bảng 3.17. Độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số carbonyl và chỉ số oxy hóa quang của các màng sơn acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

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

Độ dốc của đường xu hướng biến đổi chỉ số CI và chỉ số PI của màng sơn A1TZ là thấp nhất. Nghĩa là, màng sơn này có độ bền thời tiết lớn nhất trong các màng sơn acrylic được khảo sát. Kết quả này được giải thích bởi các hạt nano ZrO_2 có khả năng phản xạ khuếch tán tốt ánh sáng trong vùng tử ngoại (200 – 400nm), trong khi, các hạt nano R- TiO_2 lại có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng này do có vùng cấm thích hợp (E_g của R- $TiO_2 = 3,0$ eV [112], E_g của $ZrO_2 = 3,6$ eV [113]). Mặt khác, khả năng xúc tác quang của nano R- TiO_2 trở nên êm dịu hơn khi kết hợp với nano oxide kim loại khác [114]. Do đó, kết hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G sẽ tạo ra hiệu ứng hiệp đồng ức chế quá trình phân hủy oxy hóa quang các mạch đại phân tử polyacrylic.

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

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 mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết được trình bày trên Hình 3.20.



Hình 3.20. 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 mTi3T/mZr3G khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

Rõ ràng là thay đổi khối lượng/tổn hao khối lượng của màng sơn (phương pháp xác định được trình bày ở mục 2.6.2.5) trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết khá nhỏ. Sau gần 650 giờ (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. Để so sánh sự khác biệt của xu hướng tổn thất khối lượng của các màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết dùng phần mềm Microsoft Excel tính độ dốc của đường xu hướng tổn hao khối lượng của các màng sơn trong thử nghiệm gia tốc thời tiết. Kết quả thu được cho thấy, độ dốc đường xu hướng tổn hao khối lượng của màng sơn A2mT là lớn nhất, $76,85 \cdot 10^{-4}$, tiếp theo là màng sơn A2mZ (độ dốc $71,32 \cdot 10^{-4}$). Độ dốc đường xu hướng tổn hao khối lượng của màng sơn A1TZ là thấp nhất ($65,92 \cdot 10^{-4}$). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát biến đổi chỉ số carbonyl và chỉ số oxy hóa quang của các màng sơn acrylic như đã trình bày ở phần trên (phân tích phổ FTIR).

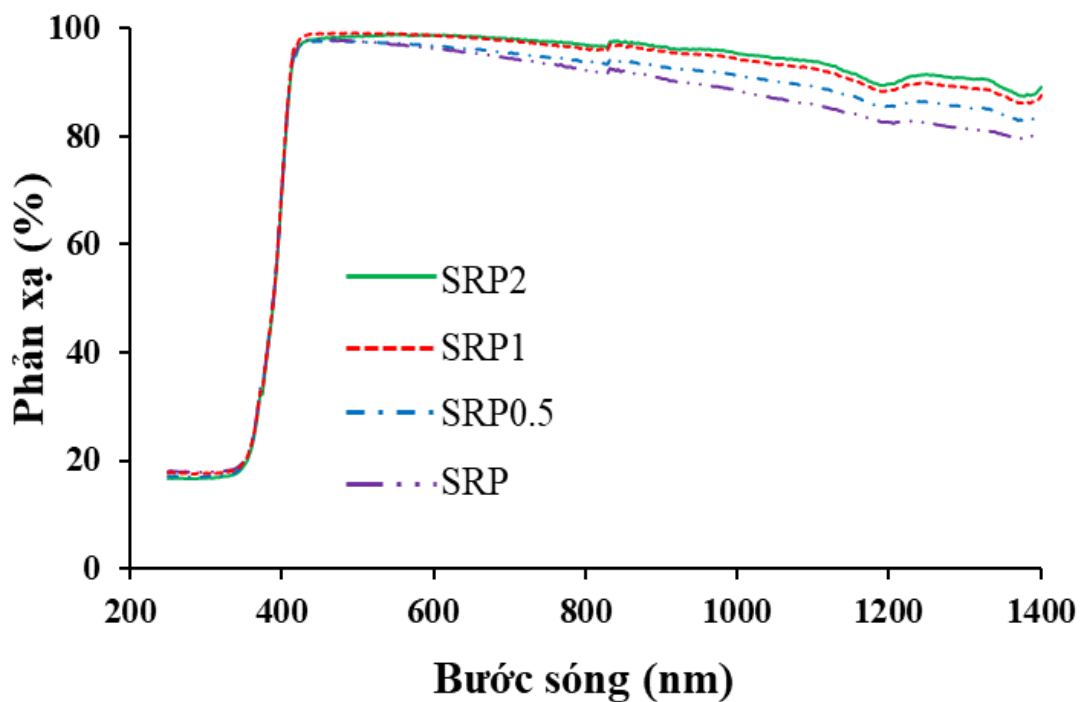
Như vậy, kết hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng nâng cao các tính chất của màng sơn acrylic (độ bền mài mòn cát rơi, độ bền

hiệu, 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

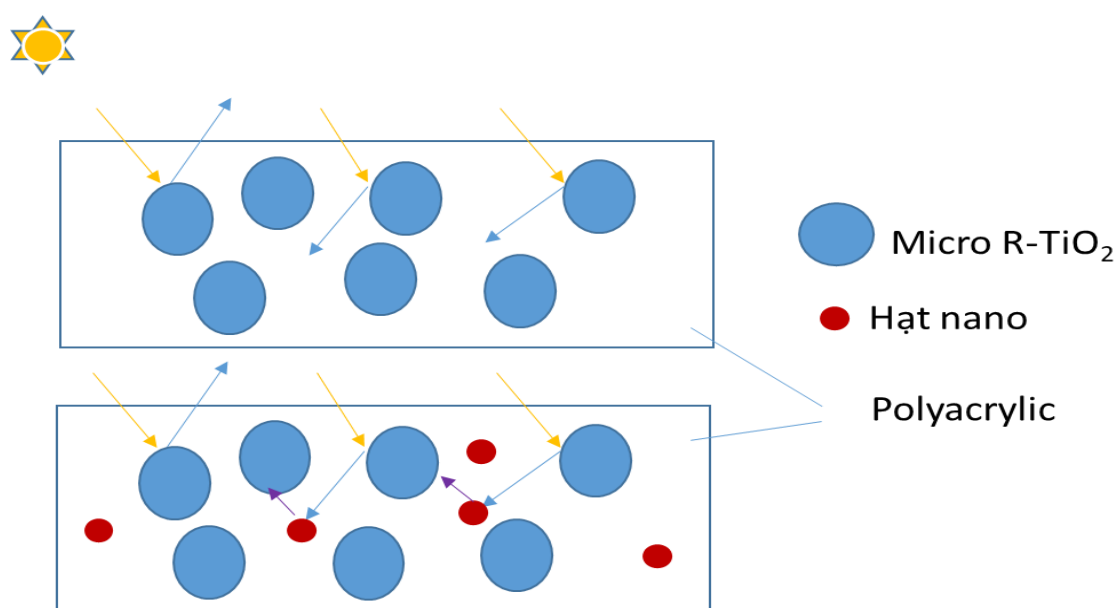
3.3.1. Ảnh hưởng hạt nano biến tính hữu cơ đến khả năng phản xạ của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

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-TiO₂ 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 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-TiO₂, lần lượt là 0 %, 0,5 %, 1 % và 2 % (xem Bảng 2.3). Chi tiết về sự biến đổi này có thể được quan sát dựa trên phổ phản xạ khuếch tán của các màng sơn (Hình 3.21) cũng như chiều dày, độ khuếch tán phản xạ của các màng sơn (Bảng 3.18).



Hình 3.21. 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-TiO₂

Có thể nhận thấy thay thế hạt micro R-TiO₂ 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-TiO₂ 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 3.22).



Hình 3.22. 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

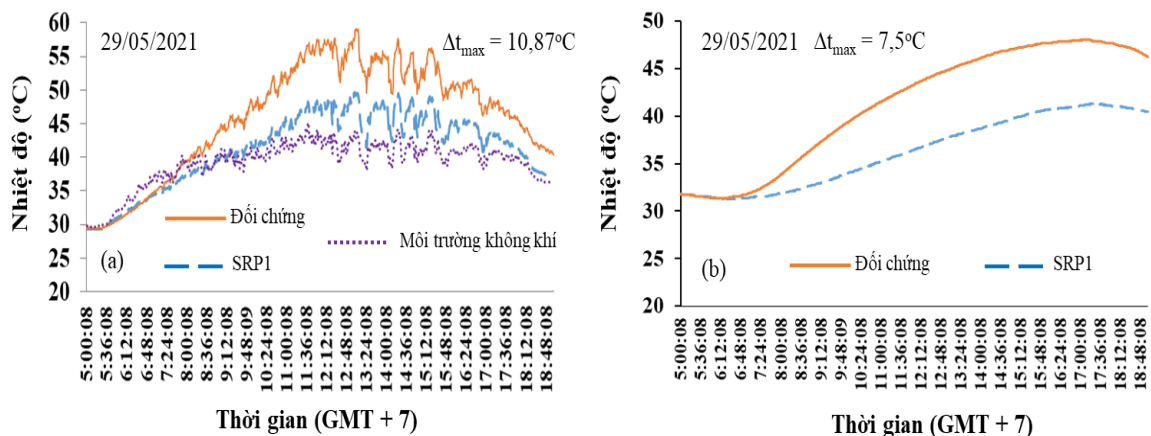
Bảng 3.18. Hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời (SRP) chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G dùng thay thế hạt micro R-TiO₂

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

Dữ liệu trong Bảng 3.18 cho thấy khi tăng tỷ lệ hỗn hợp hạt mTi3T + mZr3G thay thế cho hạt micro R-TiO₂ trong công thức sơn phản xạ nhiệt mặt trời, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng trung bình (trong khoảng từ 400 đến 1400 nm) của màng sơn tăng lên. Tuy nhiên, khi tổng hàm lượng hỗn hợp hạt nano biến tính đạt 2 %kl, khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời không tăng đáng kể so với màng sơn chứa 1 %kl tổng hàm lượng hạt nano biến tính thay thế. Do đó, công thức sơn chứa 1 %kl tổng hàm lượng các hạt nano mTi3T + mZr3G được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

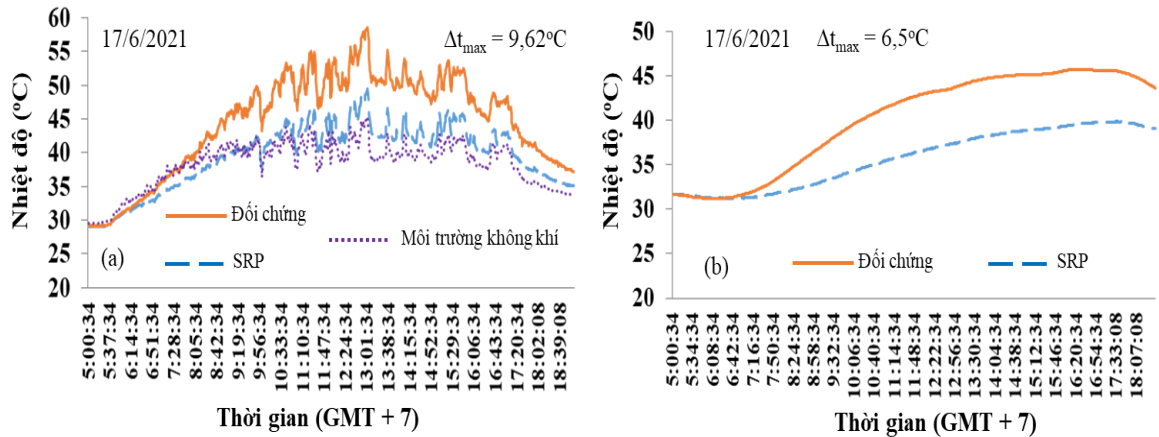
Hiệu năng chống nóng/làm mát của hệ sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa (SRP1) và không chứa (SRP) hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G so với hệ sơn chống thấm (trên cơ sở nhựa acrylic kết hợp với xi măng) đã được xác định. Biến đổi nhiệt độ bề mặt buồng thử nghiệm và nhiệt độ không khí trong buồng thử nghiệm của các hệ sơn được trình bày lần lượt trên các Hình 3.23 - Hình 3.25.



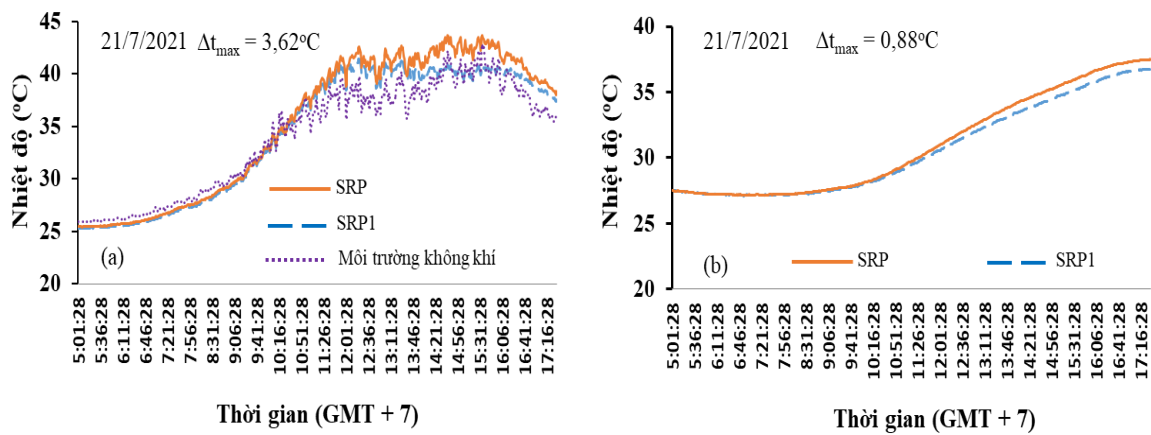
Hình 3.23. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a), nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP1 so với buồng đối chứng

Khi 1 %kl hạt micro R-TiO₂ được thay thế bằng hàm lượng tương ứng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G, hiệu năng chống nóng/làm mát của SRP1 đã được cải thiện. So với buồng thử nghiệm đối chứng, nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí của buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP1 tương ứng lên tới 10,87 °C và 7,5 °C (Hình 3.23). Dễ dàng nhận thấy sơn SRP có tác dụng làm giảm nhiệt độ bề mặt cũng như nhiệt độ không khí bên trong buồng thử nghiệm. So với buồng thử nghiệm đối chứng, nhiệt độ bề mặt của buồng sơn thử nghiệm thấp hơn. Tương tự, nhiệt độ không khí

bên trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP thấp hơn nhiệt độ không khí trong buồng đối chứng lên tới 6,5 °C (Hình 3.24).



Hình 3.24. 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 3.25. 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

So với hệ sơn SRP, hệ sơn SRP1 có thể làm giảm nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí trong buồng thử nghiệm tương ứng lên tới 3,62 °C và 0,88 °C (Hình 3.25). Điều này được giải thích tương tự như đã nêu ở mục 3.3.1.

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

Sơn phản xạ nhiệt mặt trời được sử dụng rộng rãi trong các công trình xây dựng và kiến trúc với yêu cầu phải có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời và chống thấm nước từ mưa. Bảng 3.19 trình bày độ thấm nước của hai loại màng sơn SRP và SRP1. Rõ ràng, độ thấm nước của màng sơn SRP1 thấp hơn đáng kể so với màng sơn SRP. Điều này có nghĩa là màng sơn chứa hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G

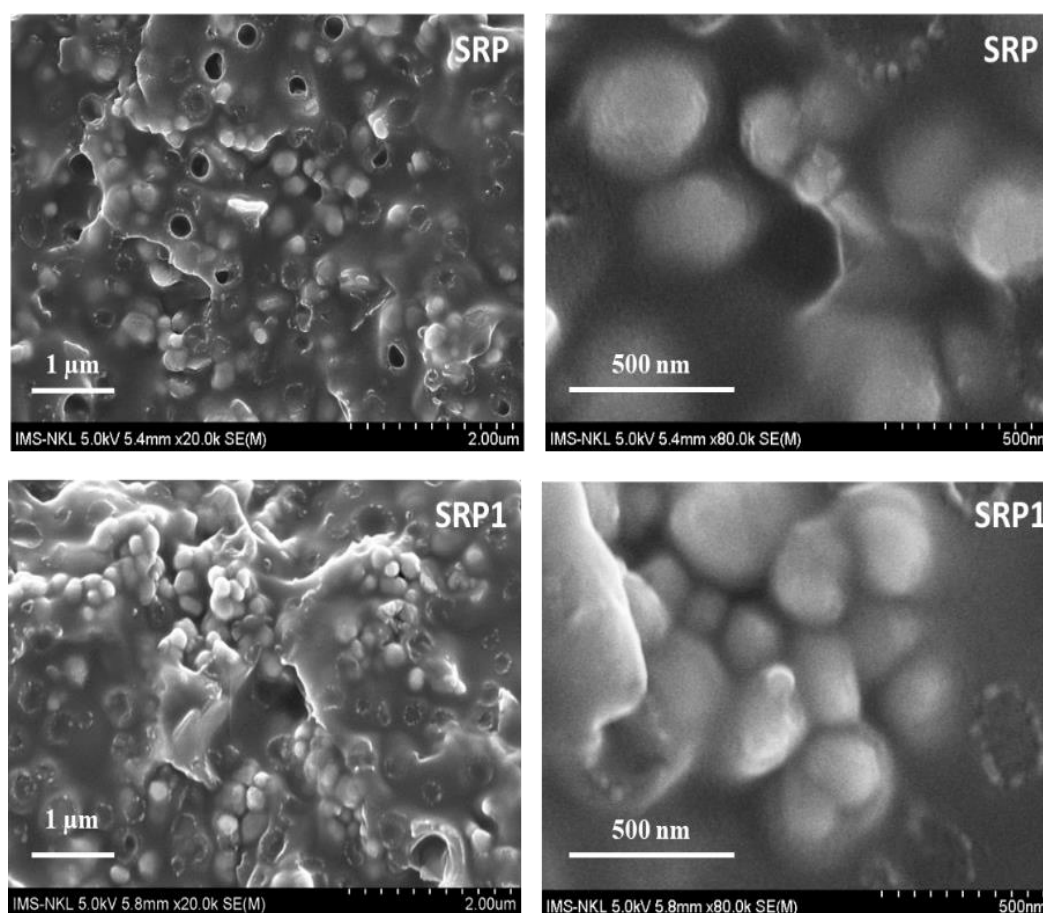
có khả năng chống thấm nước cao hơn so với màng sơn không chứa hỗn hợp hạt nano biến tính. Nguyên nhân có thể được giải thích bởi tính chất biến tính hữu cơ của các hạt nano, giúp cải thiện khả năng chống thấm nước của chúng và tương thích tốt với nền nhựa acrylic. Ngoài ra, kích thước nhỏ của các hạt nano cho phép chúng điền đầy vào các khe, lỗ hổng và khuyết tật trong cấu trúc màng sơn, làm cho màng sơn trở nên chặt chẽ, đồng nhất và liên tục hơn, hạn chế thẩm thấu của nước và hơi ẩm vào bên trong màng sơn.

Bảng 3.19. Độ thấm nước của các màng sơn SRP và SRP1

Mẫu màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	Độ thấm nước ($\text{g. m}^{-2}\text{h}^{-0.5}$)
SRP	$0,0113 \pm 0,0005$
SRP1	$0,0058 \pm 0,0004$

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

Ảnh SEM mặt cắt của các màng sơn SRP và SRP1 được trình bày trên Hình 3.26.



Hình 3.26. Ảnh FESEM bề mặt cắt của màng sơn SRP và SRP1

Có thể thấy màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời không chứa hỗn hợp hạt nano biến tính không đồng nhất, có nhiều các khuyết tật là các khe, các vi lỗ rỗng. Các hạt vô cơ phân tán không đồng đều trong màng sơn với kích thước hạt phân tán khoảng 500 nm (Hình 3.26). Đối với màng sơn SRP1, chứa hạt nano biến tính hữu cơ $mTi_3T + mZr_3G$, cấu trúc màng sơn chặt chẽ, đồng nhất hơn, các vi lỗ có kích thước nhỏ hơn và màng sơn ít khuyết tật hơn so với màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời không chứa các hạt nano biến tính (Hình 3.26). Do đó, hiệu năng chống nóng/làm mát, khả năng kháng thấm nước của màng sơn SRP1 lớn hơn so với màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời SRP không chứa các hạt nano biến tính.

Như vậy, sử dụng các hạt nano biến tính hữu cơ ($mTi_3T + mZr_3G$) thay thế các hạt micro $R-TiO_2$ trong công thức sơn phản xạ nhiệt mặt trời đã cải thiện các tính chất của màng sơn: khả năng phản xạ khuếch tán ánh sáng, hiệu năng chống nóng và khả năng chống thấm nước của màng sơn.

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

Màng sơn hữu cơ ngoại trừ việc chịu ảnh hưởng từ các yếu tố thời tiết như nhiệt độ, tia UV, không khí ô nhiễm và độ ẩm, còn phải đương đầu với tác động của vi sinh vật. Để tăng thời gian sử dụng của màng sơn, khả năng chống vi sinh vật cần được cải thiện, nhằm ngăn chặn sự lây lan của các vi khuẩn gây bệnh, đặc biệt là những vi khuẩn có kháng thuốc [2]. Công thức sơn thông thường bao gồm ba thành phần chính: chất tạo màng, bột màu và các phụ gia. Trong các công thức sơn, hạt $R-TiO_2$ thường được sử dụng làm bột màu do khả năng phủ bề mặt tốt. Đặc biệt là $R-TiO_2$ ở dạng nano với một lượng nhỏ có thể cải thiện các tính chất của màng sơn như tính chất cơ học, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ ánh sáng mặt trời và độ bền thời tiết [16, 43-45]. 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 sơn A2mT.

3.4.1. Nghiên cứu màng sơn 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 sơn acrylic

Ảnh hưởng của hàm lượng Ag-Zn/zeolite (0,5 %, 1 % và 2 % - xem Bảng 2.2) tới độ bền mài mòn của màng sơn acrylic chứa 2 % các hạt nano $R-TiO_2$ biến tính

hữu cơ được trình bày trong Bảng 3.20.

Bảng 3.20. Độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO₂ 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	<i>Thống kê F = 12,4</i> <i>Giá trị p = 2,9.10⁻⁵</i>
A2mT	187 ± 6,62	
AmT0.5Ze	179 ± 3,77	
AmT1Ze	175 ± 4,34	
AmT2Ze	169 ± 3,64	

Bảng 3.21. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn 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

Có thể thấy màng sơn AZe (166 L/mil) có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn gần 2 lần so với màng sơn không chứa phụ gia (A0) (84 L/mil). Điều này cho thấy phụ

gia kháng khuẩn vô cơ Ag-Zn/zeolite ở dạng hạt, có độ cứng cao hơn polyacrylic đã phân tán khá tốt vào nền nhựa acrylic và có thể đóng vai trò như tác nhân gia cường cho màng sơn acrylic, góp phần cải thiện tính chất cơ học của màng sơn acrylic [98]. Tuy nhiên, tác nhân Ag-Zn/zeolite lại làm giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mTi3T. Điều này có thể giải thích bởi màng sơn A2mTi3T có cấu trúc chặt chẽ, liên tục và đồng nhất nên tính chất cơ học (độ bền mài mòn cát rơi) của màng sơn acrylic đạt tới giá trị lớn nhất (như đã trình bày ở mục 3.2.1). Khi đưa phụ gia Ag-Zn/zeolite vào màng sơn, sự trộn lẫn Ag-Zn/zeolite với các hạt nano mTi3T sẽ dẫn đến sự phân tán không đồng đều của 2 phụ gia này trong màng sơn acrylic, giảm tương tác pha vô cơ – hữu cơ trong màng sơn. Kết quả là tính chất cơ học của màng sơn có đồng thời phụ gia Ag-Zn/zeolite, các hạt nano mTi3T nhỏ hơn so với màng sơn acrylic chỉ dùng riêng 2 %kl mTi3T [98].

Kết quả phân tích thống kê ANOVA một chiều của độ bền mài mòn cát rơi của các màng sơn có thống kê $F = 12,4$ và giá trị p tương ứng $= 2,9 \cdot 10^{-5}$ cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của các màng sơn acrylic có sự khác biệt. Phân tích chuyên sâu Tukey HSD của độ bền mài mòn cát rơi giữa các màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ với các hàm lượng khác nhau Ag-Zn/zeolite được trình bày trong Bảng 3.21. Có thể thấy sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi giữa các màng sơn A2mT, AmT1Ze và AmT2Ze. Tuy nhiên, không có sự khác biệt giữa độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn A2mT và màng sơn AmT0.5Ze cũng như giữa 2 màng sơn AmT1Ze và AmT2Ze. Kết quả này đã khẳng định hàm lượng Ag-Zn/zeolite được khảo sát ảnh hưởng không đáng kể đến độ bền mài mòn cát rơi của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano mTi3T.

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

Hoạt tính kháng các vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* của màng sơn acrylic nhuộm chứa 2 %kl hạt nano mTi3T với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite được trình bày lần lượt trong các Bảng 3.22 và 3.23. Có thể thấy màng sơn A2mT không diệt được vi khuẩn *E. coli* (Bảng 3.22). Kết quả này có vẻ mâu thuẫn với công trình khác đã công bố trong tài liệu [99]. Vì khả năng diệt vi khuẩn của nano TiO₂ là dựa vào cơ chế oxy hóa quang: dưới tác động của tia UV, nano TiO₂ sẽ thể hiện tính chất xúc tác quang và tạo ra các gốc hoạt hóa mang oxy như ^{*}OH, hydroperoxide. . .

[67]. Sau khi được hình thành, các gốc hoạt hóa sẽ tấn công và tiêu diệt các vi khuẩn. Điều này có nghĩa là các hạt nano TiO₂ chỉ thể hiện khả năng kháng khuẩn dưới tác động của ánh sáng UV. Ngoài ra, chỉ các hạt nano TiO₂ ở dạng anatase mới thể hiện khả năng xúc tác quang mạnh [42]. Do trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ sử dụng 2 %kl hạt nano TiO₂ ở dạng rutil (R-TiO₂) biến tính để gia cường tính chất cơ học, tăng độ bền nhiệt, độ bền thời tiết của màng sơn acrylic nên hiệu quả diệt vi khuẩn của nano mTi3T đưa vào màng sơn không có hoặc rất yếu. Ashrafi và các cộng sự cũng đã báo cáo kết quả khảo sát tương tự, công bố trong tài liệu [100].

Bảng 3.22. Hoạt tính kháng vi khuẩn *E. coli* của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ 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 ²)	Log (trung bình CFU/cm ²)		
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

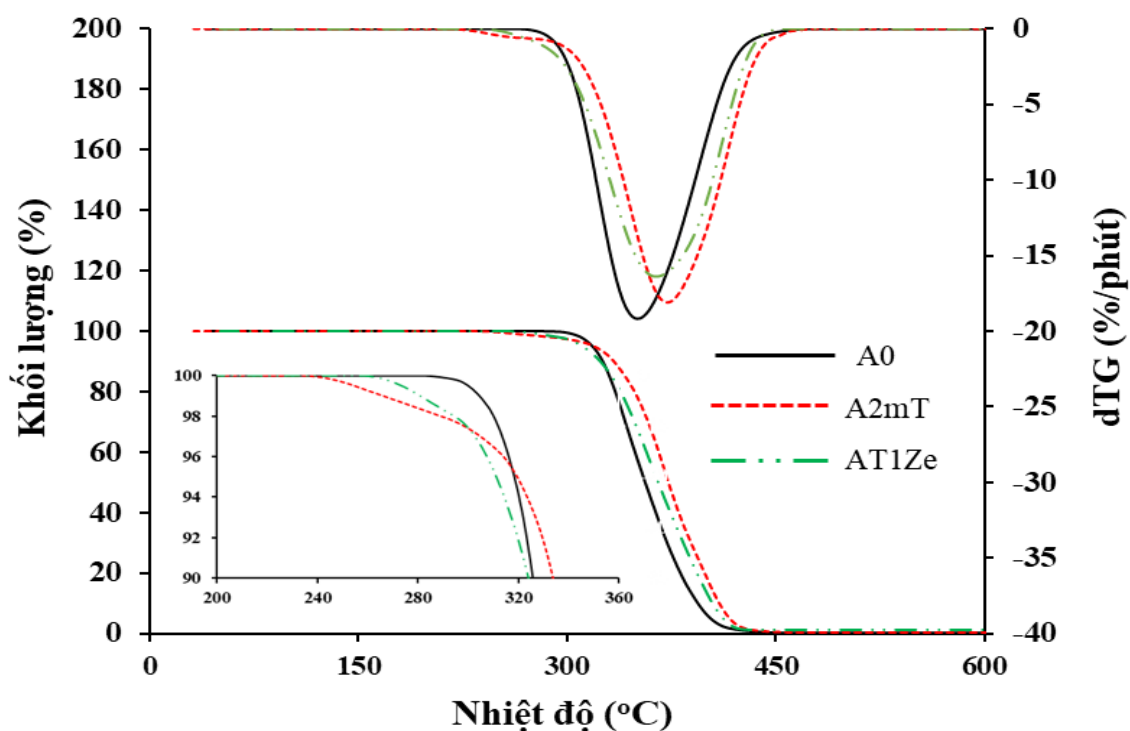
Trong khi đó, màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T được bổ sung phụ gia kháng khuẩn Ag-Zn/zeolite thể hiện khả năng diệt các vi khuẩn khá mạnh. Màng sơn AmT1Ze có khả năng tiêu diệt được hơn 99 % 2 chủng vi khuẩn thử nghiệm là *E. coli* và *S. aureus*. Hiệu quả diệt vi khuẩn của Ag-Zn/zeolite đưa vào màng sơn acrylic là do bản chất các kim loại như Ag, Zn: các ion kim loại tạo thành do quá trình tương tác của kim loại với môi trường và các gốc hoạt hóa chứa oxy (sinh ra do quá trình oxy hóa-khử). Các ion kim loại và các gốc hoạt hóa chứa oxy có khả năng diệt vi khuẩn tốt [67]. 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 3.23. Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng sơn acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO₂ 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 ²)	Log (trung bình CFU/cm ²)		
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

Các giản đồ TGA và dTG của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite với tỷ lệ khối lượng khác nhau được trình bày trên Hình 3.27.



Hình 3.27. Các giản đồ TGA và dTG của màng sơn chứa các thành phần khác nhau

Bảng 3.24. Các đặc trưng TGA của màng sơn chứa nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite

Mẫu	T _{onset} (°C)	T _{offset} (°C)	T _{max} (°C)
A0	321	391	350
A2mT	338	406	372
AT1Ze	324	404	364

Các đặc trưng TGA của màng sơn acrylic như nhiệt độ bắt đầu phân hủy nhiệt (T_{onset}), nhiệt độ kết thúc phân hủy nhiệt (T_{offset}) và nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}) được liệt kê trong Bảng 3.24.

Hình 3.27 cho thấy tổn hao khối lượng của các màng sơn acrylic trong quá trình gia nhiệt được chia thành 03 giai đoạn. Ở giai đoạn đầu tiên, từ nhiệt độ phòng tới 240 °C, khối lượng của tất cả các màng sơn đều ổn định (tổn hao khối lượng của màng sơn là 0 %). Ở giai đoạn hai, từ 240 °C đến 410 °C, khối lượng của màng sơn bắt đầu bị tổn hao và tiếp tục giảm mạnh khi nhiệt độ tăng. Toàn bộ tổn hao khối lượng của màng sơn diễn ra tại giai đoạn này. Nhiệt độ phân hủy cực đại của màng sơn lần lượt được xếp theo thứ tự A2mT (372 °C) > AT1Ze (364 °C) > A0 (350 °C). Ở giai đoạn cuối cùng từ 410 °C đến 600 °C, khối lượng của các màng sơn acrylic không đổi.

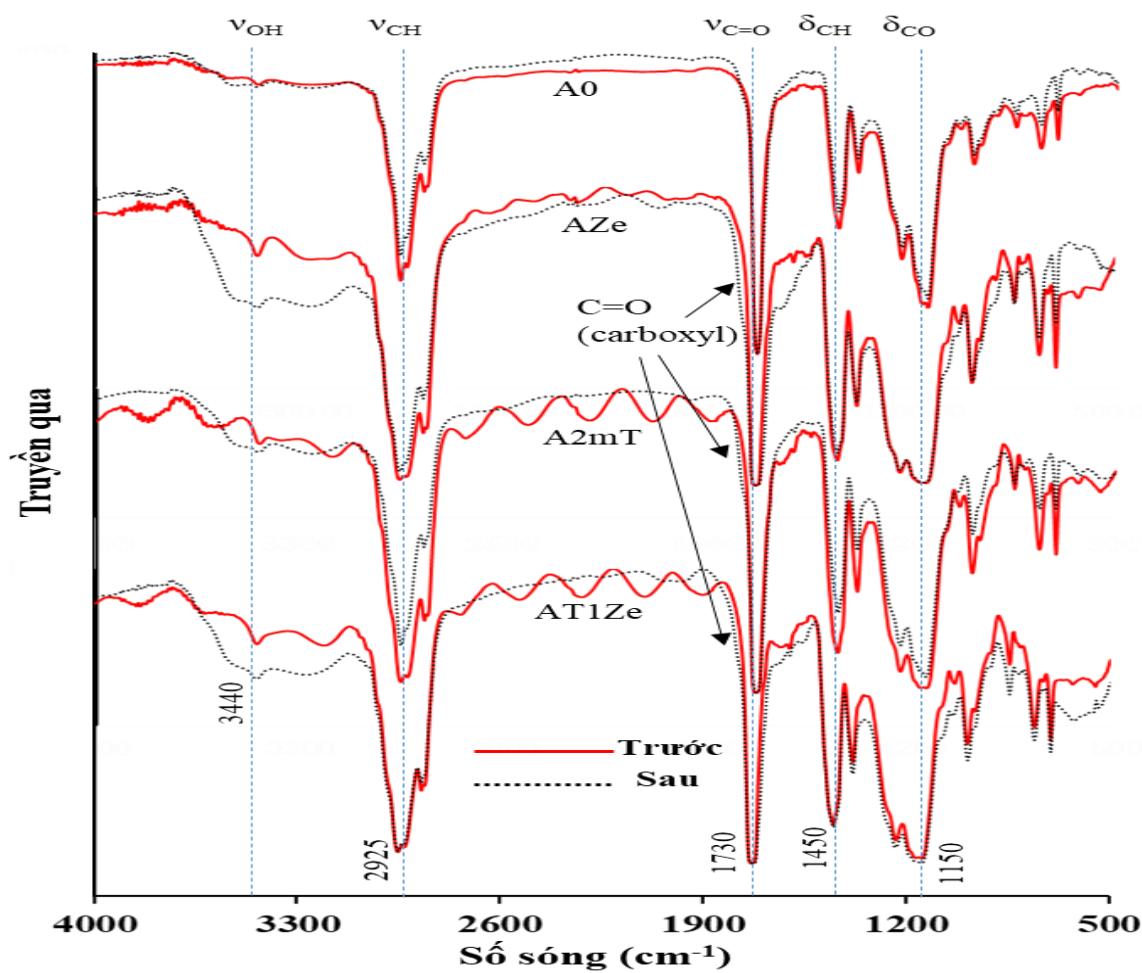
Hình 3.27 cho thấy nhiệt độ bắt đầu xảy ra tổn hao khối lượng của các màng sơn acrylic với thành phần khác nhau là khác nhau và được xếp theo thứ tự sau: A2mT (240 °C) < AT1Ze (260°C) < A0 (280°C). Điều này có thể do nhiều nguyên nhân như màng sơn A2mT chưa khô hoàn toàn, vẫn còn chứa một phần nhỏ nước ở trong màng sơn. Hoặc, theo một số tác giả cho rằng các hạt nano có thể thúc đẩy quá trình tổn hao khối lượng của màng sơn diễn ra sớm hơn do sự truyền tải nhiệt của các hạt nano vô cơ tốt hơn so với polymer hữu cơ [101, 102, 110]. Mặt khác, trên giản đồ dTG của màng sơn A2mT, ngoài pic cực đại tại 372 °C ứng với quá trình phân hủy liên kết hữu cơ có trong màng sơn, còn xuất hiện 1 vai pic nhỏ, trong khoảng 240 – 300 °C, tương ứng với quá trình phân hủy nhiệt của màng sơn A2mT. Màng sơn A2mT bị tổn hao khối lượng sớm là do quá trình bốc hơi nước bị hấp thụ trong hạt mTi3T đưa vào màng sơn. Mặc dù, quá trình tổn hao khối lượng của màng sơn acrylic chứa nano mTi3T bắt đầu ở nhiệt độ thấp nhất nhưng các đặc trưng TGA còn lại của màng sơn acrylic chứa nano mTi3T lại tốt nhất (xem Bảng 3.23). Nhiệt độ bắt đầu

phân hủy nhiệt (T_{onset}) của màng sơn acrylic được sắp xếp theo thứ tự như sau: A0 (321 °C) < AT1Ze (324 °C) < A2mT (338 °C). Dễ dàng nhận thấy, màng sơn có mặt hạt nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ đã làm tăng nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_{onset}) của màng sơn. Điều này được giải thích là do trong màng sơn chứa nano mTi3T khả năng liên kết tốt giữa pha vô cơ và nhựa nền đã làm chậm quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu [111]. Mặt khác, cấu trúc màng sơn A2mTi khá chặt chẽ, ít khuyết tật (như đã đề cập ở mục 3.2.1). Do đó, đã hạn chế tác động của nhiệt độ cao và sự xâm nhập của oxy vào bên trong màng sơn [103]. Đây cũng là lý do giúp A2mT có nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}) và nhiệt độ kết thúc phân hủy (T_{offset}) cao nhất trong các màng sơn acrylic được nghiên cứu. Khi đưa phụ gia Ag-Zn/zeolite vào màng sơn acrylic chứa 2 %kl R-TiO₂ biến tính có thể làm giảm sự phân tán, sự tương tác pha vô cơ – hữu cơ trong màng sơn (như trình bày ở ở mục 3.2.1), dẫn đến làm giảm các đặc trưng, tính chất của màng sơn. Ngoài ra, do cấu trúc rỗng của Ag-Zn/zeolite, màng sơn dễ xuất hiện các vi lỗ, kém chặt chẽ, oxy dễ dàng xâm nhập vào bên trong màng sơn [104] sẽ làm giảm nhiệt độ bắt đầu phân hủy, nhiệt độ phân hủy cực đại của màng sơn và quá trình phân hủy nhiệt màng sơn kết thúc sớm hơn.

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

- Phân tích phổ FTIR

Phương pháp phổ FTIR là một phương pháp phân tích hóa lý hiện đại, được sử dụng để đánh giá định tính và định lượng sự biến đổi các nhóm chức đặc trưng của polymer trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết. Hình 3.28 trình bày phổ FTIR của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và phụ gia kháng khuẩn (Ag-Zn/zeolite) trước và sau 36 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết. Hình 3.28 cho thấy sự thay đổi khác biệt trong các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức trong màng sơn acrylic so với trước khi thử nghiệm. Ví dụ, đỉnh hấp thụ tại số sóng 3440 cm⁻¹ (đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết – O – H) tăng về diện tích và cường độ so với phổ của màng sơn trước thử nghiệm. Đồng thời, trên phổ của màng sơn acrylic sau quá trình già hóa, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng 1780 cm⁻¹ (đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C = O trong nhóm carboxylic). Tuy nhiên, đỉnh hấp thụ tại 2925 và 1450 cm⁻¹ (đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết C-H trong nhóm alkane) và đỉnh hấp thụ tại 1150 cm⁻¹ (đặc trưng cho liên kết C – O trong nhóm este) đã giảm về cường độ (Xem Bảng 3.25).



Hình 3.28. 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

Bảng 3.25. 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

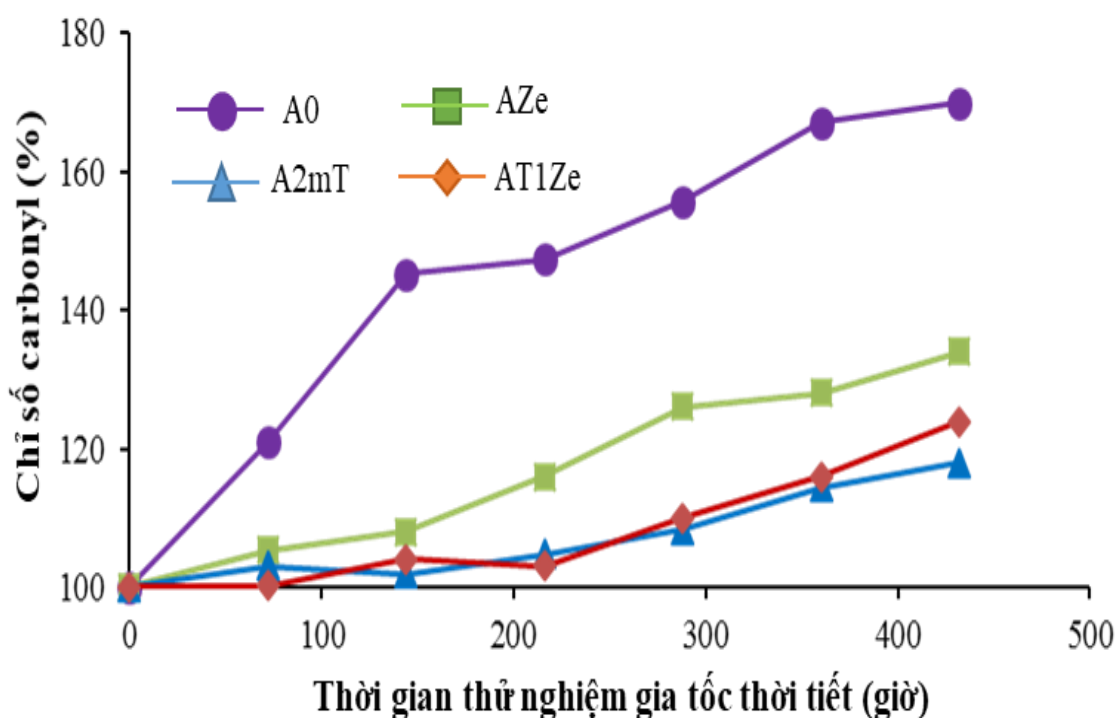
Vân phổ (cm ⁻¹)	Đặc trưng của nhóm định chức	Trước	Sau	Ghi nhận
3440	Dao động hóa trị của liên kết O-H	+	+	Tăng
2925	Dao động hóa trị của liên kết C-H	+	+	Giảm
1780	Dao động hóa trị của liên kết C=O (trong nhóm acid)	-	+	Mới xuất hiện
1730	Dao động hóa trị của liên kết C=O (nhóm carbonyl)	+	+	Thay đổi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

Vân phổ (cm^{-1})	Đặc trưng của nhóm định chức	Trước	Sau	Ghi nhận
1450	Dao động biến dạng của liên kết C-H	+	+	Giảm
1150	Dao động hóa trị của liên kết C-O	+	+	Giảm

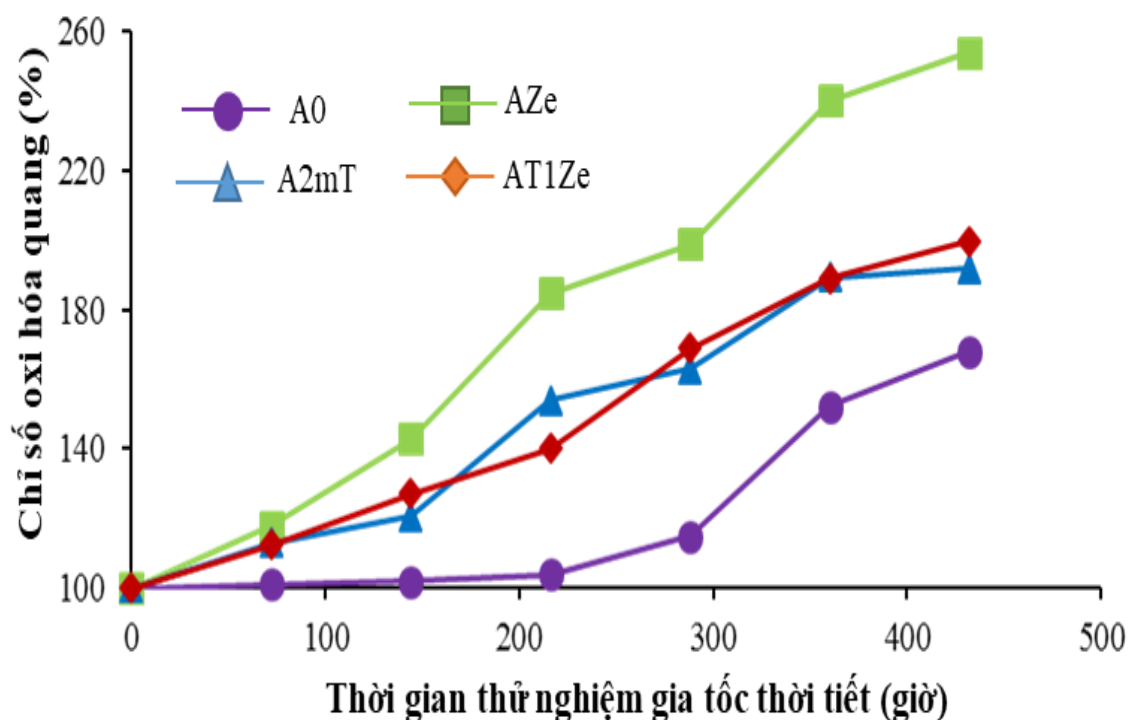
Chú thích: “+” có hấp thụ; “-” Không có hấp thụ

Dựa vào biến đổi cường độ các nhóm định chức của màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết, có thể tính được sự thay đổi chỉ số nhóm carbonyl (CI) và chỉ số oxy hóa quang (PI) (mục 2.6.2.5). Các chỉ số CI, PI của các màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết được trình bày trên các Hình 3.29, 3.30.

Hình 3.29 cho thấy chỉ số CI của các màng sơn acrylic đều tăng trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết. Màng sơn acrylic không chứa phụ gia có chỉ số CI tăng mạnh nhất trong các màng sơn acrylic thử nghiệm. Thứ tự tăng chỉ số CI của các màng sơn được sắp xếp theo thứ tự sau: A0 > AZe > AT1Ze > A2mT. Màng sơn A2mT có biến đổi chỉ số CI nhỏ nhất. Nói cách khác, sử dụng 2 %kl hạt nano mTi3T có hiệu quả tốt để nâng cao độ bền thời tiết của màng sơn acrylic.



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.



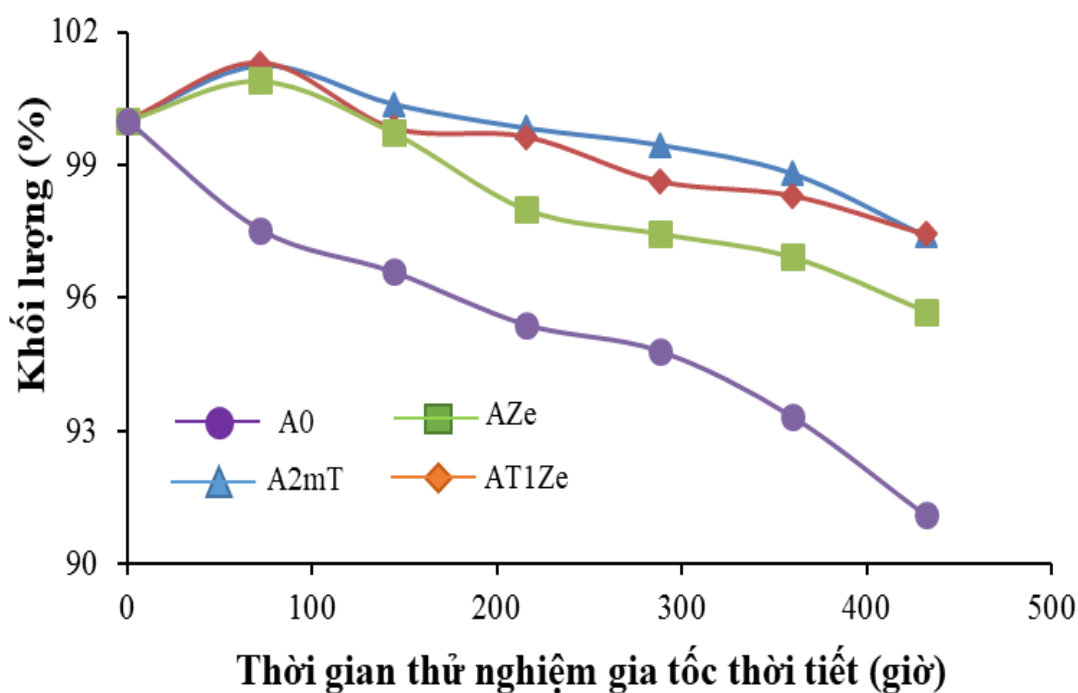
Hình 3.30. Biến đổi chỉ số oxy hóa quang của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết

Hình 3.30 cho thấy chỉ số PI của các màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite đều có xu hướng tăng trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết. Trong đó, màng sơn AZe có chỉ số PI lớn nhất. Màng sơn acrylic không chứa phụ gia có chỉ số PI tăng nhẹ trong thời gian đầu thử nghiệm gia tốc thời tiết. Sau 36 chu kỳ thử nghiệm (tương đương 432 giờ), thứ tự tăng chỉ số PI của các màng sơn acrylic như sau: AZe > AT1Ze ~ A2mT > A0. Rõ ràng là xu hướng tăng chỉ số PI của các màng sơn acrylic chứa các thành phần khác nhau ngược với xu thế tăng chỉ số CI. Điều này có thể do sự khác biệt về cơ chế suy giảm của màng sơn acrylic không chứa phụ gia khác với cơ chế suy giảm của màng sơn acrylic chứa các phụ gia khác nhau. Đối với màng sơn acrylic không chứa các chất phụ gia, do tác động của tia tử ngoại, mạch polyacrylic bị phân huỷ quang hoá tạo thành các gốc tự do. Sau đó, các gốc tự do này sẽ tương tác với oxygen trong không khí tạo thành hợp chất peroxide COO*, gốc tự do peroxide COO* tiếp tục tấn công vào mạch polyacrylic tạo ra phản ứng dây chuyền [105, 108] gây cắt mạch polyacrylic, hình thành nhóm carbonyl. Do hiệu ứng che chắn tia UV của các hạt nano vô cơ trong nền nhựa acrylic đã hạn chế tác động của các tia UV với các phản ứng cắt mạch đại phân tử polymer. Thay vào đó, các tia UV sẽ kích hoạt các phân tử oxy tấn công vào các mạch polymer tạo thành các nhóm hoạt động

hydroperoxide, peroxide [66]. Quá trình này ưu tiên tạo thành nhóm O – H. Kết quả là chỉ số PI của màng sơn acrylic có xu hướng tăng mạnh hơn so với chỉ số nhóm carbonyl.

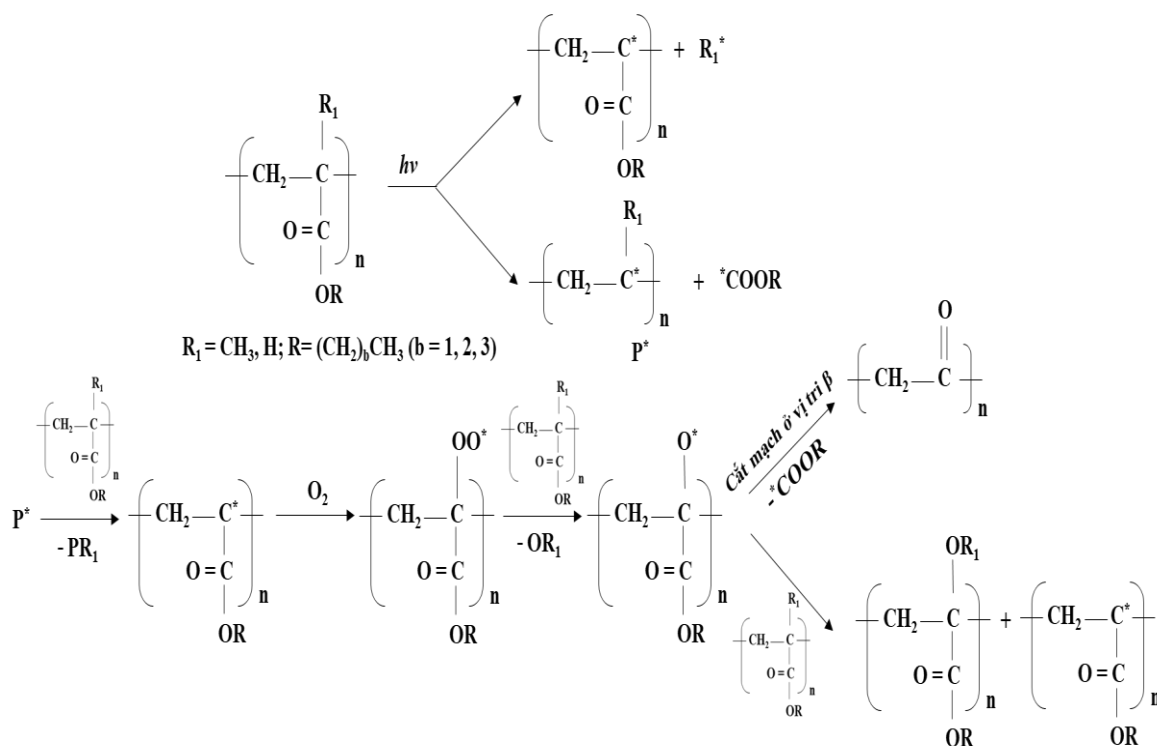
- *Biến đổi khối lượng của màng sơn acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite*

Trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết hoặc thử nghiệm tự nhiên, các nhóm chức của các polymer hữu cơ sẽ bị biến đổi đầu tiên thông qua các phản ứng phân hủy quang, oxy hóa quang, thủy phân và các quá trình tương tự. Điều này dẫn đến cắt mạch polymer, tạo thành các hợp chất có khối lượng phân tử thấp hơn. Do đó, trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết, khối lượng của màng sơn sẽ giảm đi. Các kết quả nghiên cứu đã công bố [107] cho thấy trong quá trình thử nghiệm tự nhiên, chiều dày của màng sơn hữu cơ giảm 5-25 $\mu\text{m}/\text{năm}$. Vì vậy, xác định tổn hao khối lượng của màng sơn trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết là một trong các phương pháp đơn giản và hiệu quả để đánh giá mức độ suy giảm của màng sơn [16, 17, 43, 99]. 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 được trình bày trên Hình 3.31. Rõ ràng là khối lượng của màng sơn acrylic không chứa các chất phụ gia có xu hướng giảm mạnh nhất trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết.



Hình 3.31. 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

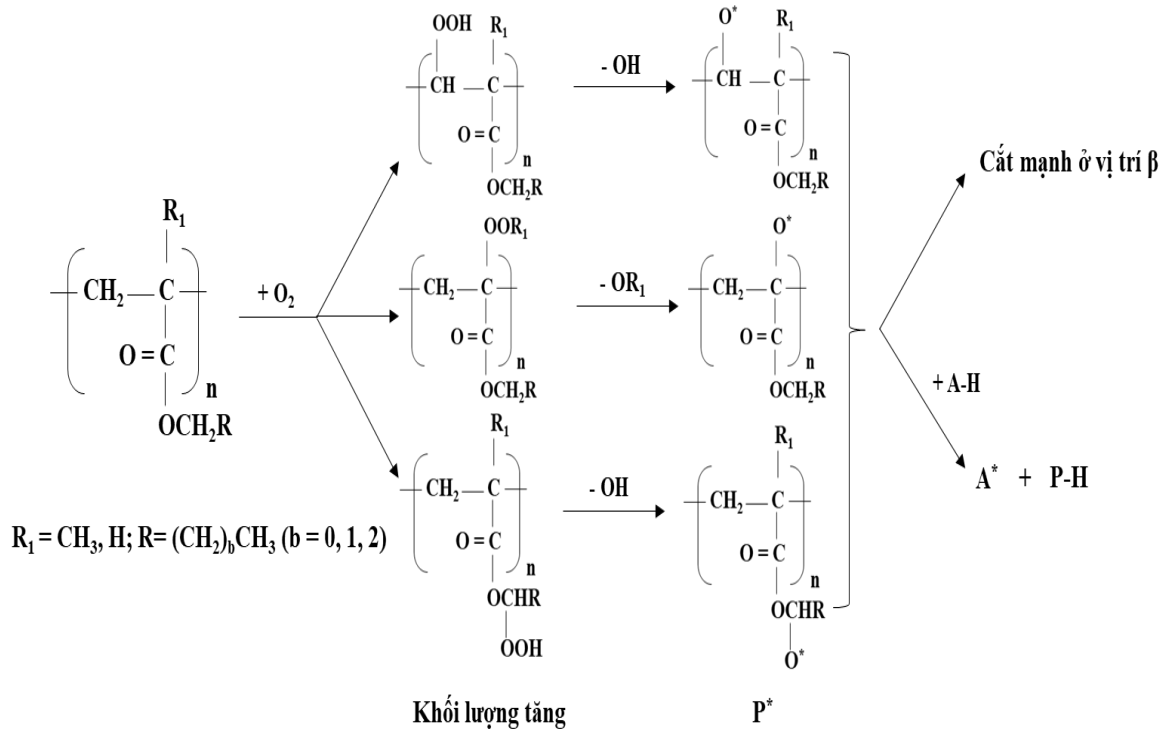
Trong khi đó, khối lượng của các màng sơn acrylic chứa phụ gia có xu hướng tăng trong 72 giờ đầu thử nghiệm gia tốc thời tiết, sau đó, khối lượng của các màng sơn này mới có xu hướng giảm. Sau 36 chu kỳ thử nghiệm gia tốc thời tiết, xu hướng giảm khối lượng của các màng sơn acrylic chứa các thành phần khác nhau theo thứ tự sau: $A0 > AZe > AT1Ze \sim A2mT$. 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. Đối với màng sơn acrylic không chứa các chất phụ gia, do tác động của tia UV, mạch polyacrylic bị phân huỷ quang hoá tạo thành các gốc tự do (giả thiết cơ chế phản ứng phân huỷ quang hoá màng acrylic trên Hình 3.32).



Hình 3.32. Giả thiết cơ chế phản ứng phân huỷ quang hoá màng sơn acrylic trong quá trình thử nghiệm gia tốc thời tiết [105, 108]

Sau đó, các gốc tự do này sẽ tiếp tục tấn công vào mạch polyacrylic tạo ra phản ứng dây chuyền [105, 108] gây cắt mạch polyacrylic, tạo thành các hợp chất có khối lượng phân tử thấp [99]. Hơn nữa, polyacrylic còn có thể bị thủy phân trong giai đoạn ngưng ẩm [17, 43], dẫn đến tổn hao khối lượng của màng sơn acrylic tăng. Đối với màng sơn acrylic chứa phụ gia nano TiO_2 , cơ chế suy giảm của polyacrylic có khác biệt so với màng sơn polyacrylic không chứa phụ gia. Do hiệu ứng che chắn tia UV của các hạt nano mTi3T trong nền nhựa acrylic đã hạn chế tác động của các tia UV với các phản ứng cắt mạch đại phân tử polymer. Thay vào đó, các tia UV sẽ kích hoạt các

phân tử oxy tấn công vào các mạch polymer tạo thành các nhóm hoạt động hydroperoxide, peroxide (giả thiết cơ chế kích hoạt các phân tử oxy tấn công vào các mạch polymer trên Hình 3.33). Đây chính nguyên nhân làm cho khối lượng của các màng sơn acrylic tăng trong giai đoạn đầu tiên của thử nghiệm gia tốc thời tiết - 72 giờ. Do các mạch polymer chứa các nhóm hoạt động không bền nên các mạch polymer tiếp tục bị phân huỷ cắt mạch tạo thành các hợp chất có khối lượng phân tử thấp (Hình 3.33) sau giai đoạn đầu tiên thử nghiệm gia tốc thời tiết, từ 72 giờ trở đi [66].



Hình 3.33. 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 [66, 99]

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.

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

Tác nhân kháng vi sinh vật nguồn gốc hữu cơ 2-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT) đã được chứng minh có khả năng ức chế sự phát triển của vi sinh vật trong các

vật liệu hữu cơ như màng phủ [37], vật liệu polymer tổ hợp [68]. 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)) [62]. Vì vậy, trong đề tài luận án này, nghiên cứu sinh lựa chọn 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 mà không khảo sát ảnh hưởng hàm lượng OIT tới tính chất cơ học (độ bền mài mòn cát roi) và độ bền nhiệt của màng sơn. Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với 2 chủng vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* được trình bày trong các Bảng 3.26 và 3.27.

Bảng 3.26. 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/cm²)	Log (trung bình CFU/cm²)		
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

Có thể thấy, với các hàm lượng OIT được khảo sát (0,1 – 0,5 %), OIT không có khả năng diệt khuẩn *E. coli* và *S. aureus* cho màng sơn khi so sánh với mẫu đối chứng có giá trị trung bình logarit chung của số vi khuẩn sống. Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng OIT đến khả năng diệt khuẩn của màng sơn, ta thấy với hàm lượng OIT 0,1 – 0,5 %kl, màng sơn không có khả năng diệt 2 chủng vi khuẩn thử nghiệm (*E. coli* và *S. aureus*).

Các phụ gia kháng vi sinh vật nguồn gốc hữu cơ sẽ tác động, ức chế quá trình tổng hợp ergosterol (thành phần sterol chính của vi sinh vật), polyene và tạo nên các “ống dẫn” làm rò rỉ các ion và các phân tử nhỏ từ trong tế bào ra ngoài, gây chết tế

bào [71]. Thực tế, mỗi loại phụ gia hữu cơ chỉ có thể ức chế được một số loại vi sinh vật nhất định. OIT không thể hiện tính kháng khuẩn cho màng sơn acrylic ở các hàm lượng nghiên cứu, có thể do OIT không phù hợp với cấu trúc màng tế bào của *E. coli* và *S. aureus*.

Bảng 3.27. Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn E. 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/cm²)	Log (trung bình CFU/cm²)		
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

Kết quả đánh giá khả năng chống nấm mốc của màng sơn acrylic có hàm lượng OIT khác nhau và màng sơn sử dụng kết hợp OIT với 1% Ag-Zn/zeolite được trình bày trong Bảng 3.28.

Bảng 3.28. 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

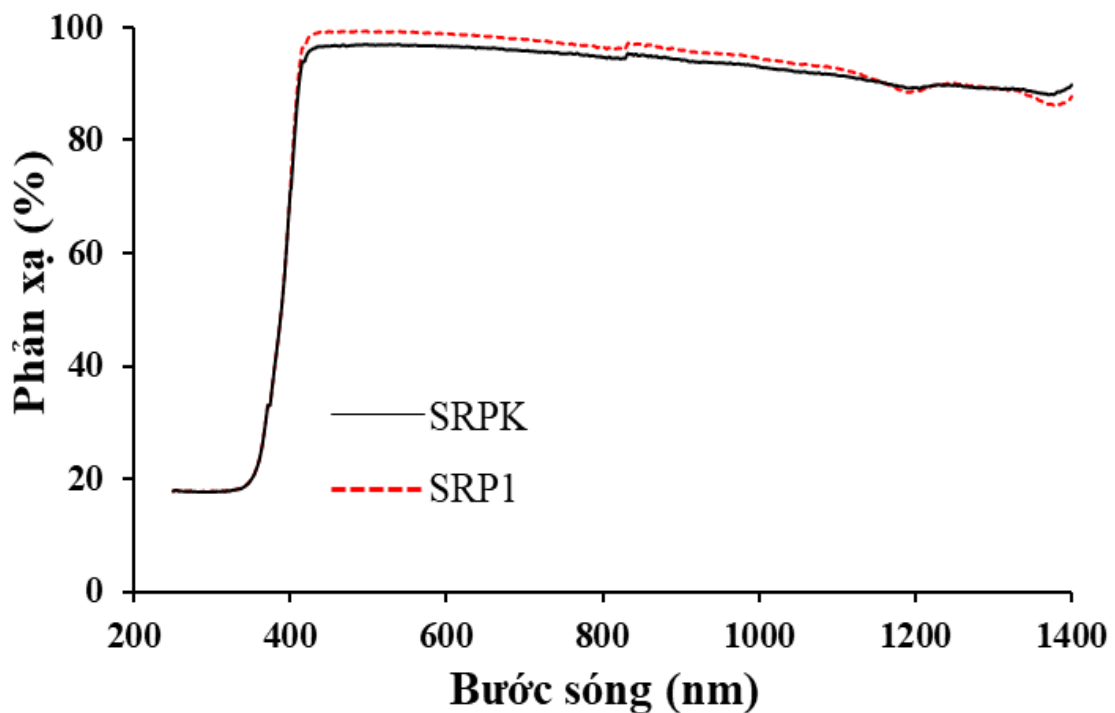
Bảng 3.28 cho thấy, mẫu màng sơn có hàm lượng OIT 0,1 % có khả năng chống nấm mốc khá tốt, diện tích bề mặt nhiễm nấm mốc là 0 %. Tuy nhiên, khi quan sát dưới kính hiển vi, màng sơn có hàm lượng OIT 0,1 % vẫn còn xuất hiện lác đác các vết nấm, chỉ có màng sơn chứa 0,2 % và 0,5 % OIT là không có vết nấm. Màng sơn chứa OIT không có khả năng kháng 2 chủng vi khuẩn thử nghiệm là *E. coli* và *S. aureus* (như đã trình bày ở mục 3.4.2.1). Màng sơn AT1Ze lại có khả năng tiêu diệt đến 99 % 2 chủng vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* nhưng khả năng kháng nấm của Ag-Zn/zeolite lại không tốt như khả năng kháng khuẩn. Sau 28 ngày thử nghiệm, 1/10 bề mặt màng sơn bị mọc nấm mốc. Sự khác biệt về hoạt tính kháng vi sinh vật của OIT so với Ag-Zn/zeolite là ở cơ chế tác động OIT khác với Ag-Zn/zeolite. Phụ gia Ag-Zn/zeolite kháng vi sinh vật dựa vào khả năng Ag và Zn trong Ag-Zn/zeolite tương tác với môi trường tạo ra các ion Ag^+ và ion Zn^{2+} . Trong thử nghiệm kháng khuẩn, màng sơn được tiếp xúc với dịch chứa vi khuẩn, do đó, dễ dàng hình thành các ion Ag^+ và ion Zn^{2+} . Mặt khác, cơ chế diệt khuẩn của các nano kim loại là phá vỡ màng tế bào và tạo thành các phức bất hoạt enzyme. Màng tế bào của nấm là lớp chitin vững chắc nên cần lượng Ag-Zn/zeolite nhiều hơn (1 %) để diệt nấm (so với chỉ diệt 99 % vi khuẩn, chỉ cần lượng Ag-Zn/zeolite ít hơn (0,5 %), xem mục 3.4.1.2). Còn với OIT, cơ chế tác động của OIT với vi sinh vật dựa vào quá trình ức chế tổng hợp sterols và đại phân tử. Như vậy, khi kết hợp OIT với Ag-Zn/zeolite ở các hàm lượng tương ứng 0,1 % và 1 % đưa vào màng sơn, khả năng kháng nấm màng sơn đã tăng lên rõ rệt và tốt hơn so với sử dụng từng phụ gia riêng rẽ. Sau 28 ngày thử nghiệm, màng sơn không bị nhiễm nấm. Kết quả này có thể giải thích bởi hiệu ứng hiệp đồng, tăng cường hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm của màng sơn acrylic chứa đồng thời OIT và Ag-Zn/zeolite.

Như vậy, màng sơn acrylic chứa các hạt nano R-TiO₂ 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. Sau 28 ngày thử nghiệm, màng sơn chứa OIT không bị nhiễm nấm. 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

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) (Xem Bảng 2.3). Ảnh hưởng của phụ gia kháng vi sinh vật (Ag-Zn/zeolite và OIT) đến khả năng phản xạ khuếch tán của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời được trình bày trên Hình 3.35. Có thể thấy phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn phản xạ nhiệt chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau không có sự khác biệt nhiều về khả năng phản xạ ánh sáng giữa màng sơn chứa và không chứa hỗn hợp phụ gia kháng vi sinh vật (Ag-Zn/zeolite và OIT). Phụ gia vô cơ kháng khuẩn Ag-Zn/zeolite không ảnh hưởng tới khả năng phản xạ của màng sơn.



Hình 3.34. Phổ phản xạ khuếch tán của màng sơn phản xạ nhiệt chứa phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

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

Hoạt tính kháng các vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau được trình bày lần lượt trong

các Bảng 3.29 và 3.30.

Bảng 3.29. 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 ²)	Log (trung bình CFU/cm ²)		
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 3.30. 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 ²)	Log (trung bình CFU/cm ²)		
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 3.29 và Bảng 3.20 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

Kết quả đánh giá khả năng chống nấm mốc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các loại phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau được trình bày trong Bảng 3.31. Theo đó, mẫu màng sơn SRP1 có khả năng chống nấm mốc khá tốt, diện tích bề mặt nhiễm nấm mốc là 0 %. Tuy nhiên, khi quan sát dưới kính hiển vi, màng sơn SRP1 vẫn còn xuất hiện lác đác các vết nấm. Trong khi đó, màng sơn SRPK không ghi nhận sự phát triển của nấm trên bề mặt kể cả dưới kính hiển vi.

Bảng 3.31. 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. Do đó, Ag-Zn/zeolite kết hợp OIT có thể dùng làm phụ gia kháng vi sinh vật cho màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời.*

KẾT LUẬN

1. Đã biến tính hữu cơ bề mặt của hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ 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 lớn nhất của các hợp chất silane TMSPM và GPTES được ghép vào bề mặt của các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ lần lượt là 0,122 mmol/g 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-TiO₂ và ZrO₂ 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-TiO₂ bằng hỗn hợp hạt nano biến tính hữu cơ (R-TiO₂ và ZrO₂) 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*. Trong khi 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 mốc tốt (sau 28 ngày, không có sự phát triển của nấm).

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 TiO₂ 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, 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).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. Hernández-Pérez - Influence of Traditional and Solar Reflective Coatings on the Heat Transfer of Building Roofs in Mexico - *Applied Sciences*, 11 (2021), 3263.
2. S. S. Dunne, M. Ahonen, M. Modic, *et al.* - Specialized cleaning associated with antimicrobial coatings for reduction of hospital-acquired infection: opinion of the COST Action Network AMiCI (CA15114) - *Journal of Hospital Infection*, 99 (2018), 250-255.
3. J. Liu, J. Zhang, J. Tang, *et al.* - Polydimethylsiloxane resin nanocomposite coating with alternating multilayer structure for corrosion protection performance - *ES Materials & Manufacturing*, 10 (2020), 29–38.
4. D. Zhang, B. L. Williams, V. H. Santos, *et al.* - Self-assembled intumescent flame retardant coatings: influence of pH on the flammability of cotton fabrics - *Engineered Science*, 12 (2020), 106–112.
5. T. Li, Y. Gao, K. Zheng, *et al.* - Achieving better greenhouse effect than glass: visibly transparent and low emissivity metal-polymer hybrid metamaterials - *ES Energy & Environment*, 5 (2019), 102–107.
6. M. Chen, Y. Zhang, J. Zhang, *et al.* - Facile lotus-leaf-templated synthesis and enhanced xylene gas sensing properties of Ag-LaFeO₃ nanoparticles - *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (23) (2018), 6138–6145.
7. S. Karami, S. Motahari, M. Pishvaei, *et al.* - Improvement of thermal properties of pigmented acrylic resin using silica aerogel – *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (1) (2018), 45640.
8. B. Du, F. Chen, R. Luo, *et al.* - Synthesis and characterization of nano-TiO₂/SiO₂-acrylic composite resin - *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 6318623.
9. S. Zhong, J. Li, Y. Cai, *et al.* - Novel surfactant-free waterborne acrylic-silicone modified alkyd hybrid resin coatings containing nanosilica for the corrosion protection of carbon steel - *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58 (8) (2019), 866–878.

10. <https://www.globenewswire.com/news-release/2023/01/13/2588560/0/en/Waterborne-Coatings-Market-Size-Share-to-Surpass-119-3-Billion-by-2028-Vantage-Market-Research.html> (13/01/2023).
11. K. Xiong, L. Wang, A. Zhang - The mechanical properties, compatibility, and thermal stabilities of POE-graft-methyl methacrylate and acrylonitrile(POE-g-MAN)/styrene-acrylonitrile copolymer (SAN resin) blends - *Journal Of Macromolecular Science Part B-Physics*, 50 (2011), 1350.
12. J. Bi, Y. Liu, F. Gao, *et al.* - Improving water resistance and mechanical properties of waterborne acrylic resin modified by 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenyl diglycidyl ether - *Surfaces and Interfaces* 35 (2022) 102426.
13. C. Jiao, Q. Shao, M. Wu, *et al.* - 2-(3,4-Epoxy) ethyltriethoxysilane-modified waterborne acrylic resin: Preparation and property analysis - *Polymer*, 190 (2020), 122196.
14. Z. Yu, Z. Yan, F. Zhang, *et al.* - Waterborne acrylic resin co-modified by itaconic acid and γ -methacryloxypropyl triisopropoxidesilane for improved mechanical properties, thermal stability, and corrosion resistance - *Progress in Organic Coatings*, 168 (2022), 106875.
15. Y. Duan, Y. Huo, L. Duan - Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film. *Colloids and Surfaces A* 535 (2017) 225–231.
16. Thien Vuong Nguyen, Phi Hung Dao, Khanh Linh Duong, *et al.* - Effect of R-TiO₂ and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating - *Progress in Organic Coatings*, 110 (2017) 114–121.
17. Thien Vuong Nguyen, Phi Hung Dao, Tuan Anh Nguyen, *et al.* - Photocatalytic degradation and heat reflectance recovery of waterborne acrylic polymer/ZnO nanocomposite coating – *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (37) (2020), e49116. (<https://doi.org/10.1002/app.49116>).
18. Tien Viet Vu, Thien Vuong Nguyen, M. Tabish, *et al.* - Water-Borne ZnO/Acrylic Nanocoating: Fabrication, Characterization, and Properties - *Polymers*, 13 (5) (2021) 717.

19. Phi Hung Dao, Thien Vuong Nguyen, Manh Hieu Dang, *et al.* - Effect of Silica Nanoparticles on Properties of Coatings Based on Acrylic Emulsion Resin - Vietnam Journal of Science and Technology, 56 (3B) (2018), 117-125.
20. Dao Phi Hung, Vo An Quan, Trinh Van Thanh, *et al.* - Mechanical, thermal properties and morphology of composite coating based on acrylic emulsion polymer and graphene oxide - Vietnam Journal of Science and Technology, 58 (2) (2020), 228-236.
21. X. Fan, Y. Xia, S. Wu, *et al.* - Covalently immobilization of modified graphene oxide with waterborne hydroxyl acrylic resin for anticorrosive reinforcement of its coatings - Progress in Organic Coatings 163 (2022) 106685.
22. M. Z. Rong, M. Q. Zhang & W. H. Ruan - Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review - Materials Science and Technology, 22 (7) (2006), 787 – 796.
23. U. Baig, M. Faizan, M.A. Dastageer, *et al.* - Customization of surface wettability of nano-SiO₂ by coating Trimethoxy (vinyl)silane modifier for oil-water separation: Fabrication of metal-based functional superwetting nanomaterial, characterizations and performance evaluation – Chemosphere, 308 (2022), 136405.
24. N. Shimpi, A. Mali, D.P. Hansora, *et al.* - Synthesis and surface modification of calcium carbonate nanoparticles using ultrasound cavitation technique - Nanoscience and Nanoengineering, 3(1) (2015), 8-12.
25. Q. Liu, J. Ding, D. E. Chambers, *et al.* - Filler-coupling agentmatrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites - Journal of Biomedical Materials Research, 57(3) (2001), 384–393.
26. W Posthumus, P. C. M. M. Magusin, J. C. M. Brokken-Zijp, *et al.* - Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane - Journal of Colloid and Interface Science, 269(1) (2004), 109–116.
27. H. Azizi, R. E. Farsani - Study of mechanical properties of basalt fibers/epoxy composites containing silane-modified nanozirconia - Journal of Industrial Textiles (2019). (doi.org/10.1177/1528083719887530).
28. To Thi Xuan Hang, Ngo Thanh Dung, Trinh Anh Truc, *et al.* - Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings - Progress in Organic Coatings, 79 (2015), 68-74.

29. Ngoc Minh Ho, Thuy Chinh Nguyen, Thi Thanh Van Tran, *et al.* - Enhancement of dynamic mechanical properties and flame resistance of nanocomposites based on epoxy and nanosilica modified with KR-12 coupling agent - *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (29), (2021) 50685.
30. Dương Thị Hồng Phấn, luận án tiến sĩ “Nghiên cứu nâng cao khả năng chống ăn mòn của màng epoxy biến tính trên nền kim loại biến tính”, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng (2019).
31. H. Shen, H. Tan, A. Tzempelikos - The effect of reflective coatings on building surface temperatures, indoor environment and energy consumption-An experimental study - *Energy and Buildings*, 43 (2-3) (2011), 573-580.
32. S. Garshasbi, J. Feng, R. Paolini, *et al.* -Koc, Samaneh Arasteh, Ansar Khan, Mat Santamouris - On the energy impact of cool roofs in Australia - *Energy & Buildings*, 278 (2023) 112577.
33. H. Yazdani, M. Baneshi - Building energy comparison for dynamic cool roofs and green roofs under various climates - *Solar Energy*, 230 (2021) 764–778.
34. J. Chen, L. Lu, Q. Gong, *et al.* - Techno-economic and environmental performance assessment of radiative sky cooling-based super-cool roof applications in China - *Energy Conversion and Management*, 245 (2021) 114621.
35. J. J. Baik, H. Lim, B. S. Han, *et al.* - Cool-roof effects on thermal and wind environments during heat waves: A case modeling study in Seoul, South Korea - *Urban Climate*, 41 (2022) 101044.
36. Y. Gao, J. Xu, S. Yang, *et al.* - Cool roofs in China: Policy review, building simulations, and proof-of-concept experiments - *Energy Policy*, 74 (2014) 190–214.
37. Thái Hoàng, Ổn định chống phân hủy và nâng cao độ bền thời tiết của polyme, Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội (2011).
38. Mai Văn Thanh, Báo cáo khoa học đề mục “Sơn phản nhiệt mặt trời” thuộc đề tài “Nghiên cứu sử dụng dầu trẩu để chế tạo sơn cách điện cấp F và sơn tĩnh điện, sơn phản nhiệt bền nhiệt ẩm” (1998-1999).
39. Báo cáo đề tài Bộ Công thương năm 2011: “Công nghiệp Việt Nam nghiên cứu công nghệ sản xuất sơn cao cấp có khả năng cách nhiệt, cách âm, tiết kiệm năng lượng”. Chủ nhiệm đề tài: PGS. TS. Phạm Thế Trinh; Cơ quan chủ trì đề tài: Viện Hóa học Công nghiệp.

40. Báo cáo tổng kết đề tài khoa học công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam giai đoạn 2014-2015: “Nghiên cứu ứng dụng hạt nano chế tạo hệ sơn nước cách nhiệt phản xạ ánh sáng mặt trời, bền thời tiết”. Chủ nhiệm đề tài: TS. Nguyễn Thiên Vương; Cơ quan chủ trì đề tài: Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2016).
41. A. K. Bendiganavale, V. C. Malshe - Infrared Reflective Inorganic Pigments - Recent Patents on Chemical Engineering, 1 (2008), 67-79.
42. X. D. Chen, Z. Wang, Z. Fu Liao, *et al.* - Roles of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in photooxidation of polyurethane- Polymer Testing 26 (2007), 202–208.
43. Thien Vuong Nguyen, Phuong Nguyen Tri, Tuan Dung Nguyen, *et al.* - Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings - Polymer Degradation and Stability 128 (2016) 65-76.
44. L. Xuan, G. Han, D. Wang, *et al.* - Effect of Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles on the Anti-Ultraviolet Aging Performance of Foamed Wheat Straw Fiber/Polypropylene Composites - Materials, 10 (2017) e456 (doi:10.3390/ma10050456).
45. L. Ying, Y. Wu, C. Nie, *et al.* - Improvement of the Tribological Properties and Corrosion Resistance of Epoxy-PTFE Composite Coating by Nanoparticle Modification - Coatings 2021, 11, 10. ([https://dx. doi. org/10.3390/coatings11010010](https://dx.doi.org/10.3390/coatings11010010))
46. H. Wang, J. Zhong, D. Feng, *et al.* -Nanoparticles-modified polymer-based solar-reflective coating as a cooling overlay for asphalt pavement - International Journal of Smart and Nano Materials, 4(2) (2013), 102–111.
47. B. Sukhummek, S. Angkaew, W. Chonkaew, *et al.* - The Effect of Titanium Dioxide and Additives on Heat Reflection and Thermal Reduction of Paint- Key Engineering Materials, 545 (2013), 95-100.
48. Q. Gao, X. Wu, Y. Fan- Solar spectral optical properties of rutile TiO₂ coated mica-titania pigments - Dyes and Pigments, 109 (2014), 90-95.
49. H. J. Lee, D. s. Kim, S. H. Lee, *et al.* - Solar Reflective Pigment of TiO₂ Nanoparticle Coated on Mica And Thermal Property of Its Isolation-Heat Paint - Advanced Materials Research, 1105 (2015), 117-122.

50. J. Long, C. Jiang, J. Zhu, *et al.* - Controlled TiO₂ coating on hollow glass microspheres and their reflective thermal insulation properties - *Particuology*, 49 (2020), 33-39.
51. H. J. Kim, H. J. Lee, D. S. Kim - Hollow TiO₂ flake prepared from TiO₂ coated glass flake for solar heat protection and their thermal performance - *Materials and Design*, 150 (2018), 188–192.
52. W. Q. Wang, C. K. Sha, D. Q. Sun, *et al.* - Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating - *Materials Science and Engineering A*, 424 (2006), 1–5.
53. M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri, *et al.* - Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution - *Corrosion Science*, 53 (2011), 89–98.
54. U. Eduok, J. Szpunar, E. Ebenso - Synthesis and characterization of anticorrosion zirconia/acrylic nanocomposite resin coatings for steel - *Progress in Organic Coatings*, 137 (2019), 105337.
55. S. A. Haddadi, M. Mahdavian & E. Karimi - Evaluation of the corrosion protection properties of an epoxy coating containing sol–gel surface modified nano-zirconia on mild steel - *RSC Advances*, 5(36) (2015), 28769–28777.
56. K. Xu, S. Zhou, L. Wu - Effect of highly dispersible zirconia nanoparticles on the properties of UV-curable poly(urethane-acrylate) coatings - *Journal of Materials Science* 44 (2009), 1613–1621.
57. H. Yan, R. Ning, G. Liang, *et al.* - The effect of silane coupling agent on the sliding wear behavior of nanometer ZrO₂/bismaleimide composites - *Journal of Materials Science* 42 (2007), 958–965.
58. P. Tao, Y. Li, R. W. Siegel, *et al.* - Transparent Dispensible High-Refractive Index ZrO₂/Epoxy Nanocomposites for LED Encapsulation – *Journal of Applied Polymer Sciences*, 130 (5) (2013), 3785-3793.
59. S. Kumar - Design of high reflective and antireflective mirrors using ZrO₂ and SiO₂ materials in IR region - *International Journal of Applied Research*, 1(13) (2015) 611-613.
60. Q. Zhang, J. Shen, J. Wang, *et al.* - Sol–gel derived ZrO₂/SiO₂ highly reflective coatings- *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000) 319–323.

61. S. Bhattacharyya, S. Manna, S. K. Medda - ZrO₂ incorporated TiO₂ based solar reflective nanocomposite coatings on glass to be used as energy saving building components - *SN Applied Sciences*, 1 (2019) 1464.
62. B. Zhao, M. Hu, X. Ao, *et al.* - Radiative cooling: A review of fundamentals, materials, applications, and prospects - *Applied Energy*, 236 (2019), 489–513.
63. B. Zhao, M. Hu, X. Ao, *et al.* - Performance evaluation of daytime radiative cooling under different clear sky conditions - *Applied Thermal Engineering*, 155 (2019), 660–666.
64. J. Fan, C. Fu, T. Fu - Ytria-stabilized zirconia coating for passive daytime radiative cooling in humid environment - *Applied Thermal Engineering*, 165 (2020), 114585.
65. M. Zhang, S. Feng, L. Wang, *et al.* - Lotus effect in wetting and self-cleaning - *Biotribology*, 5 (2016), 31–43.
66. Phi Hung Dao, Thien Vuong Nguyen, Tuan Anh Nguyen, *et al.* - Acrylic polymer/TiO₂ nanocomposite coatings: Mechanism for photo-degradation and solar heat reflective recovery - *Materials Chemistry and Physics*, 272 (2021), 124984.
67. A. Singh, A. Tiwari, J. Bajpai, *et al.* - Polymer-Based Antimicrobial Coatings as Potential Biomaterials - *Handbook of Antimicrobial Coatings*, (2018) 27–61.
68. S. Gupta, Y. M. Puttaiahgowda, A. Nagaraja, *et al.* - Antimicrobial polymeric paints: An up-to-date review – *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 1–21 (Doi: 10.1002/pat.5485).
69. F. Pietsch, A. J. O'Neill, A. Ivask, *et al.* – Review: Selection of resistance by antimicrobial coatings in the healthcare setting - *Journal of Hospital Infection* 106 (2020) 115-125.
70. S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, *et al.* - Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles - *Nanotechnology*, 18 (22) (2007), 225103.
71. I. Schönrrath, V. B. Tsvetkov, T. S. Zatsepin, *et al.* - Silver(I)-mediated base pairing in parallel-stranded DNA involving the luminescent cytosine analog 1,3-diaza-2-oxophenoxazine - *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 24 (2019), 693–702.

72. L. Guo, W. Yuan, Z. Lu, *et al.* - Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications - *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439 (2013), 69–83.
73. B. Feng, S. Zhang, D. Wang, *et al.* - Study on antibacterial wood coatings with soybean protein isolate nano-silver hydrosol - *Progress in Organic Coatings* 165 (2022) 106766.
74. The Tam Le, Thien Vuong Nguyen, Tuan Anh Nguyen, *et al.* -Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic polymer/SiO₂-Ag nanocomposite coating - *Materials Chemistry and Physics*, 232 (2019), 362-366.
75. Thi Ngoc Linh Nguyen, Truc Vy Do, Thien Vuong Nguyen, *et al.* - Antimicrobial activity of acrylic polyurethane/Fe₃O₄-Ag nanocomposite coating - *Progress in Organic Coatings*, 132 (2019), 15–20.
76. Tien Viet Vu, M. Tabish, S. Ibrahim, *et al.* – Water based acrylic polymer/ZnO-Ag nanocomposite coating for antibacterial application – *Surface review and letter*, 29 (8) (2022). (<https://doi.org/10.1142/S0218625X22501098>).
77. P. Dutta, B. Wang - Zeolite-supported silver as antimicrobial agents: Review - *Coordination Chemistry Reviews*, 383 (2019), 1–29.
78. Q. Du, H. Xu, H. Yu *et al.* - Antibacterial Application of Ag-Loaded Zn-Hybrid NaA Zeolite with High Ag Loading Amount - *Transactions of the Indian Institute of Metals* (2022). (<https://doi.org/10.1007/s12666-022-02781-5>)
79. L. Ferreira, J. F. Guedes, C. Almeida-Aguiar, *et al.* - Microbial growth inhibition caused by Zn/Ag-Y zeolite materials with different amounts of silver - *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 142 (2016), 141–147.
80. A. M. Aljafery, O. M. Al-Jubouri, Z. J. Wally, *et al.* - The Effects of Incorporating Ag-Zn Zeolite on the Surface Roughness and Hardness of Heat and Cold Cure Acrylic Resins - *Journal of Composites Science*, 6 (2022), 85. (<https://doi.org/10.3390/jcs6030085>)
81. M. Samiei, N. Ghasemi, N. Asl-Aminabadi, *et al.* - Zeolite-silver-zinc nanoparticles: Biocompatibility and their effect on the compressive strength of mineral trioxide aggregate - *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, 9 (3) (2017), e356-60.

82. M. Hotta, H. Nakajima, K. Yamamoto, *et al.* - Antibacterial temporary filling materials: the effect of adding various ratios of Ag-Zn-Zeolite - *Journal of Oral Rehabilitation*, 25(7) (1998), 485–489.
83. H. Dogan, M. Koral, T. Y. İnan - Ag/Zn Zeolite Containing Antibacterial Coating for Food-Packaging Substrates - *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 25 (3-4) (2009), 207–220.
84. A. M. Pereyra, M. R. Gonzalez, T. A. Rodrigues, *et al.* - Enhancement of biocorrosion resistance of epoxy coating by addition of Ag/Zn exchanged a zeolite - *Surface and Coatings Technology*, 270 (2015), 284–289.
85. S. V. Kite, D. J. Sathe, A. N. Kadam, *et al.* - Highly efficient photodegradation of 4-nitrophenol over the nano-TiO₂ obtained from chemical bath deposition technique - *Research on Chemical Intermediates* (2019) (doi:10.1007/s11164-019-04032-7).
86. I. A. Siddiquey, E. Ukaji, T. Furusawa, *et al.* - The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂ - *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2-3) (2007), 162–168.
87. P. Hui, W. XiaoDong, X. ShaSha, *et al.* - Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles surface-modified by octadecyltrimethoxysilane - *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 20 (6) (2013), 561–567.
88. W. He, D. Wu, J. Li, *et al.* - Surface modification of colloidal silica nanoparticles: controlling the size and grafting process - *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34 (9) (2013) 2747.
89. H. S. Lee, J. M. Park, K. H. Hwang *et al.* - Surface Functionalization of Zirconia Nanocrystals with Silane Coupling Agent and its Dispersion Behavior in O-Phenylphenoxyethyl Acrylate - *Materials Science Forum*, 922 (2018), pp 20-25.
90. F. Garibay-Martínez, M. G. Syamala Rao, O. Cortazar-Martínez, *et al.* - Optical, mechanical and dielectric properties of sol-gel PMMA-GPTMS-ZrO₂ hybrid thin films with variable GPTMS content - *Journal of Non-Crystalline Solids*, 563 (2021) 120803.
91. J. Meza-Arroyo, M. G. Syamala Rao, I. Mejia, *et al.* - Low temperature processing of Al₂O₃-GPTMS-PMMA hybrid films with applications to high-

performance ZnO thin-film transistors - *Applied Surface Science*, 467–468 (2019), 456-461.

92. F. Sayılkan, M. Asiltürk, E. Burunkaya, *et al.* - Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline ZrO₂ and surface modification with 2-acetoacetoxyethyl methacrylate - *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51 (2009) 182–189.

93. L. Bao, X. Li, Z. Wang, *et al.* - Fabrication and characterization of functionalized zirconia microparticles and zirconia-containing bone cement, *Materials Research Express*, 5 (7) (2018), 075404.

94. A. H. Zapi'en, J. M. H. Enríquez, R. G. Alamilla, *et al.* - Influence of molybdenum content and MoOxy-species on the textural and structural ZrO₂ properties - *Advances in Materials Science and Engineering 2014* (2014) 1–8.

95. S. A. Haddadi, M. Mahdavian, E. Karimi - Evaluation of the corrosion protection properties of an epoxy coating containing sol–gel surface modified nano-zirconia on mild steel - *RSC Advances* 5 (36) (2015) 28769–28777.

96. T. Ji, C. Ma, L. Brisbin, L. Mu, *et al.* - Organosilane grafted silica: quantitative correlation of microscopic surface characters and macroscopic surface properties - *Applied Surface Science* 399 (2017) 565–572.

97. O. Mangla, S. Roy - Monoclinic zirconium oxide nanostructures having tunable band gap synthesized under extremely non-equilibrium plasma conditions - *Proceedings*, 3 (1) (2018) 10 (https://doi.org/10.3390/iocn_2018-1-05486).

98. B. P. Chang, H. M. Akila, R. Md. Nasir - Mechanical and tribological properties of zeolite-reinforced UHMWPE composite for implant application - *Procedia Engineering*, 68 (2013) 88–94.

99. Thien Vuong Nguyen, Tuan Anh Nguyen, Phi Hung Dao, *et al.* - Effect of rutile titania dioxide nanoparticles on the mechanical property, thermal stability, weathering resistance and antibacterial property of styrene acrylic polyurethane coating - *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2016), 045015.

100. M. Ashrafi, M. Hamadian, A. R. Ghasemi - Epoxy/Polyethylene Glycol/TiO₂: design, fabrication and investigation of mechanical properties, thermal

cycling fatigue and antibacterial activity - *Journal of Polymers and the Environment* 29 (2021), 2867-3877.

101. Y. N. Baghdadi, L. Youssef, K. Bouhadir, *et al.* - The effects of modified zinc oxide nanoparticles on the mechanical/thermal properties of epoxy resin - *Journal of Applied Polymer Science* 137 (43) (2020), 49330.

102. P. M. Reddy, C. J. Chang, C. F. Lai, *et al.* - Improved organic-inorganic/graphene hybrid composite as encapsulant for white LEDs: role of graphene, titanium (IV) isopropoxide and diphenylsilanediol - *Composites Science and Technology*, 165 (2018) 95–105.

103. Z. Wang, E. Han, F. Liu, *et al.* - Thermal behavior of nano-TiO₂ in fire-resistant coating - *Journal of Materials Science and Technology*, 23 (2007) 547–550.

104. Y. S. Murashkina, D. V. Martemyanov, O. B. Nazarenko - Influence of modified natural zeolite on the thermal stability of epoxy based composites - *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1019 (2021), 012030.

105. T. Zaharescu, E. M. Lungulescu - Weathering degradation of polymers, in: D. Rosu, P. M. Visakh (Eds.), *Photochemical Behavior of Multicomponent Polymeric-based Materials - Advanced Structured Materials* 26, Springer, Cham, 2016.

106. H. Wang, Y. Wang, D. Liu, *et al.* - Effects of additives on weather-resistance properties of polyurethane films exposed to ultraviolet radiation and ozone atmosphere - *Journal of Nanomaterials* (2014), 487343.

107. B. W. Johnson, R. McIntyre - Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings - *Progress in Organic Coatings* 27 (1996) 95–106.

108. O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari - Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers - *Polymer* 41 (2000) 1657–1668.

109. S. Kudo, K. Nagase, S. Kubo, *et al.* - Optically Transparent and Refractive Index-Tunable ZrO₂/Photopolymer Composites Designed for Ultraviolet Nanoimprinting - *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(6) (2011), 06GK12. (doi:10.1143/jjap.50.06gk12)

110. Tuan Anh Nguyen, Thien Vuong Nguyen, Hoang Thai, *et al.* - Effect of nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy coatings - *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (9) (2016), 9874-9881.

111. Y. N. Baghdadi, L. Youssef, K. Bouhadir, *et al.* - The effects of modified zinc oxide nanoparticles on the mechanical/thermal properties of epoxy resin - *Journal of Applied Polymer Science*, 137(43) (2020), 49330.
112. L. Qi, Y. Ding, Q. Dong, *et al.* - Photostabilization of polypropylene by surface modified rutile-type TiO₂ nanorods - *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16) (2014), 40601.
113. J. LI, S. MENG, J. NIU, *et al.* - Electronic structures and optical properties of monoclinic ZrO₂ studied by first-principles local density approximation + U approach - *Journal of Advanced Ceramics*, 6(1) (2017) 43–49.
114. E. Pakdel, W. A. Daoud, S. Seyedin, *et al.* -Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effect of silica and isolation approach - *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 552 (2018), 130–141.