

**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**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỮU CƠ**

**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 NHŨ TƯƠNG VÀ CÁC PHỤ GIA NANO

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỮU CƠ

Mã số: 9 44 01 14

Xác nhận của  
Học viện Khoa học và công nghệ

**KT. GIÁM ĐỐC**  
**PHÓ GIÁM ĐỐC**



**Nguyễn Thị Trung**

Người hướng dẫn

**GS. TS. Thái Hoàng**

Hà Nội, năm 2023

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "*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*" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Hà Nội, ngày 22 tháng 12 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 22 tháng 12 năm 2023

Nghiên cứu sinh



Đào Phi Hùng

# MỤC LỤC

<b>DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT</b> .....	<b>i</b>
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH</b> .....	<b>ii</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG</b> .....	<b>v</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1. Tình hình nghiên cứu và phát triển nhựa acrylic nhũ tương</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. Nguyên tắc phương pháp tổng hợp nhựa acrylic nhũ tương.....	5
1.1.2. Một số phương pháp biến tính nhựa acrylic nhũ tương.....	6
<b>1.2. Biến tính hữu cơ MONPs bằng tác nhân ghép</b> .....	<b>8</b>
1.2.1. Cơ chế biến tính bằng tác nhân ghép silane/titanate.....	9
1.2.2. Ứng dụng của MONPs biến tính hữu cơ trong màng phủ hữu cơ.....	11
<b>1.3. Tình hình nghiên cứu SRP</b> .....	<b>12</b>
1.3.1. Hiệu quả làm mát và tiết kiệm năng lượng của SRP.....	12
1.3.2. Nâng cao khả năng phản xạ, chống nóng của màng sơn.....	16
<b>1.4. Tình hình nghiên cứu màng phủ hữu cơ kháng khuẩn</b> .....	<b>21</b>
1.4.1. Màng phủ chứa tác nhân kháng khuẩn hoạt động theo cơ chế oxy hóa quang.....	22
1.4.2. Màng phủ hữu cơ chứa chất diệt khuẩn hữu cơ.....	22
1.4.3. Màng sơn kháng khuẩn chứa nano Ag.....	25
<b>CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM</b> .....	<b>32</b>
<b>2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất</b> .....	<b>32</b>
<b>2.2. Biến tính hữu cơ các hạt nano</b> .....	<b>33</b>
<b>2.3. Chế tạo màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương</b> .....	<b>34</b>
<b>2.4. Chế tạo màng SRP</b> .....	<b>36</b>
<b>2.5. Phương pháp phân tích thử nghiệm</b> .....	<b>37</b>
2.5.1. Xác định các đặc trưng, tính chất của hạt nano biến tính hữu cơ.....	37
2.5.2. Xác định đặc trưng, tính chất của màng phủ.....	39
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b> .....	<b>46</b>
<b>3.1. Nghiên cứu biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>46</b>
3.1.1. Đặc trưng, tính chất của các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> biến tính hữu cơ.....	46
3.1.2. Đặc trưng, tính chất của hạt nano ZrO <sub>2</sub> biến tính hữu cơ.....	54

<b>3.2. Đặc trưng, tính chất của màng nanocomposite acrylic nhũ tương.....</b>	<b>62</b>
3.2.1. Ảnh hưởng của hạt nano R-TiO <sub>2</sub> biến tính hữu cơ đến tính chất màng phủ .....	62
3.2.2. Ảnh hưởng của hạt nano ZrO <sub>2</sub> biến tính hữu cơ đến tính chất màng phủ....	67
3.2.3. Ảnh hưởng của hỗn hợp mZr3G và mTi3T đến tính chất của màng phủ acrylic.....	73
<b>3.3. Nghiên cứu nâng cao tính chất màng SRP .....</b>	<b>83</b>
3.3.1. Ảnh hưởng hạt nano biến tính hữu cơ đến khả năng phản xạ của màng SRP .....	83
3.3.2. Hiệu năng chống nóng của màng SRP .....	85
3.3.3. Khả năng thấm nước của màng SRP .....	86
3.3.4. Hình thái cấu trúc của màng SRP .....	87
<b>3.4. Nghiên cứu nâng cao khả năng kháng vi sinh vật của màng sơn .....</b>	<b>88</b>
3.4.1. Nghiên cứu màng phủ acrylic chứa phụ gia Ag-Zn/zeolite .....	88
3.4.2. Nghiên cứu màng phủ acrylic chứa OIT .....	100
3.4.3. Ảnh hưởng của OIT và Ag-Zn/zeolite tới tính chất của màng SRP .....	104
<b>KẾT LUẬN.....</b>	<b>107</b>
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ .....</b>	<b>108</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>110</b>
<b>PHỤ LỤC.....</b>	<b>A-1</b>

**DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT**

% kl	Phần trăm khối lượng
CI	Chỉ số carbonyl
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
GTTT	Gia tốc thời tiết
KR12	Isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate
MONPs	Hạt nano oxide kim loại (Metal oxide nanoparticles)
mTi	Hạt nano R-TiO <sub>2</sub> biến tính hữu cơ
mZr	Hạt nano ZrO <sub>2</sub> biến tính hữu cơ
OIT	2-n-octyl-4-izothiazolin-3-one
PI	Chỉ số oxy hóa quang
R-TiO <sub>2</sub>	Rutile TiO <sub>2</sub>
SRP	Sơn phản xạ nhiệt mặt trời
TGA	Phân tích nhiệt - khối lượng
TMSPM	[3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane
USD	Đô la Mỹ
u-Ti	Hạt nano R-TiO <sub>2</sub> chưa biến tính hữu cơ
UV	Tia cực tím/tia tử ngoại
UV-Vis-NIR	Tử ngoại – khả kiến – hồng ngoại gần
VAST	Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
VOC	Các chất hữu cơ dễ bay hơi
XRD	Nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC CÁC HÌNH

<i>Hình 1.1.</i> Cấu trúc của nhựa acrylic nhũ tương và các monomer của nó .....	5
<i>Hình 1.2.</i> Phản ứng biến tính nhựa acrylic bằng 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenyl diglycidyl ether.....	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.....	10
<i>Hình 1.5.</i> Quá trình silane hóa MONPs theo cơ chế ngưng tụ .....	10
<i>Hình 1.6.</i> Sự giảm nhiệt độ bề mặt ngoài (a, b) và trong (c, d) của các bức tường được SRP so với sơn thông thường vào mùa hè (a, c) và mùa đông (b, d) .....	13
<i>Hình 1.7.</i> Nhu cầu tiêu thụ điện làm mát các tòa nhà văn phòng thấp tầng ở các thành phố của Úc: So sánh SRP và sơn thông thường trong tháng 1 và tháng 2 (giai đoạn 2016-2017) .....	13
<i>Hình 1.8.</i> Sự thay đổi nhiệt độ bề mặt các tấm bê tông không sơn và được sơn hệ sơn SHR khi thử nghiệm ngoài trời .....	16
<i>Hình 1.9.</i> Cấu tạo và chức năng của SRP.....	17
<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.....	19
<i>Hình 1.11.</i> Ion Ag <sup>+</sup> liên kết với các base của DNA .....	26
<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 .....	28
<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> .....	29
<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 .....	30
<i>Hình 2.1.</i> Quy trình biến tính hữu cơ hạt nano R-TiO <sub>2</sub> và ZrO <sub>2</sub> .....	33
<i>Hình 2.2.</i> Quy trình chế tạo màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương .....	35
<i>Hình 2.3.</i> Thiết kế và hình ảnh buồng thử nghiệm tính năng làm mát .....	42



<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 bức xạ mặt trời.....	42
<i>Hình 3.1.</i> Phổ FTIR của các hạt nano u-Ti và mTi3K và mTi3T .....	46
<i>Hình 3.2.</i> Giảm đồ TGA và giảm đồ dTG của hạt nano u-Ti, mTi3K và mTi3T .....	47
<i>Hình 3.3.</i> Sơ đồ minh họa cơ chế biến tính các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> với KR12 (a)/TMSPM (b) .....	49
<i>Hình 3.4.</i> Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano u-Ti, mTi3T và mTi3K.....	50
<i>Hình 3.5.</i> Giảm đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Ti, mTi3T và mTi3K ..	51
<i>Hình 3.6.</i> Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của các hạt nano u-Ti và mTi3T .....	52
<i>Hình 3.7.</i> Giảm đồ XRD của nano u-Ti và mTi3T .....	53
<i>Hình 3.8.</i> Phổ FTIR của hạt nano u-Zr, mZr3K, mZr3T và mZr3G .....	54
<i>Hình 3.9.</i> Giảm đồ TGA và giảm đồ dTG của các hạt nano u-Zr, mZr3K, mZr3T, mZr3G và mGZ .....	55
<i>Hình 3.10.</i> Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano u-Zr, mZr3T, mZr3K và mZr3G .....	57
<i>Hình 3.11.</i> Giảm đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Zr, mZr3T, mZr3K và mZr3G.....	58
<i>Hình 3.12.</i> Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của các hạt nano u-Zr và mZr3G ...	60
<i>Hình 3.15.</i> Giảm đồ XRD của các nano u-Zr và mZr3G .....	61
<i>Hình 3.14.</i> Ảnh FESEM của màng phủ AuT và A2mTi3T.....	67
<i>Hình 3.15.</i> Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng khác nhau .....	75
<i>Hình 3.16.</i> Giảm đồ TGA của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau .....	77
<i>Hình 3.17.</i> Phổ FTIR của các màng phủ acrylic chứa hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau ở thời điểm ban đầu và sau 54 chu kỳ (648 giờ) thử nghiệm GTTT .....	79
<i>Hình 3.18.</i> Biến đổi CI của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT.....	80
<i>Hình 3.19.</i> Biến đổi PI của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT.....	80

<i>Hình 3.20.</i> Biến đổi khối lượng của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT.....	82
<i>Hình 3.21.</i> Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của màng SRP chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G dùng thay thế các hạt micro R-TiO <sub>2</sub> .....	83
<i>Hình 3.22.</i> Cấu trúc mô phỏng màng SRP không có và có hỗn hợp hạt nano vô cơ biến tính hữu cơ .....	84
<i>Hình 3.23.</i> Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a), nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ SRP1 so với buồng đối chứng .....	85
<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 SRP0 so với buồng đối chứng .....	86
<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 SRP1 so với buồng thử nghiệm được phủ SRP0.....	86
<i>Hình 3.26.</i> Ảnh FESEM bề mặt cắt của màng SRP0 và SRP1.....	87
<i>Hình 3.27.</i> Các giản đồ TGA và dTG của màng phủ chứa các thành phần khác nhau .....	92
<i>Hình 3.30.</i> Phổ FTIR của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trước và sau (36 chu kỳ - 432 giờ) thử nghiệm GTTT .....	95
<i>Hình 3.31.</i> Biến đổi chỉ số carbonyl của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT.....	96
<i>Hình 3.32.</i> Biến đổi chỉ số oxy hóa quang của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT .....	97
<i>Hình 3.33.</i> Biến đổi khối lượng của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT .....	98
<i>Hình 3.34.</i> Giả thiết cơ chế phản ứng phân huỷ quang hoá màng phủ acrylic trong quá trình thử nghiệm GTTT .....	99
<i>Hình 3.35.</i> Giả thiết cơ chế hoạt hóa các phân tử oxy tấn công vào các mạch polyacrylic dẫn đến tổn hao khối lượng màng phủ acrylic chứa phụ gia trong quá trình thử nghiệm GTTT .....	100
<i>Hình 3.34.</i> Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của màng SRP chứa phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau .....	104

## 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.....	23
<i>Bảng 1.2.</i> Hiệu quả chống nấm mốc của màng sơn chứa TCO hoặc DCO .....	24
<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> Khối lượng các hợp phần để biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> và ZrO <sub>2</sub> .....	34
<i>Bảng 2.2.</i> Tỉ lệ các hợp phần để chế tạo vật liệu phủ nanocomposite acrylic nhũ tương (% kl).....	35
<i>Bảng 2.3.</i> Thành phần của các hệ SRP (% kl) .....	37
<i>Bảng 2.4.</i> Dung dịch dinh dưỡng dùng nuôi cấy nấm mốc. ....	44
<i>Bảng 2.5.</i> Đánh giá mức độ phát triển của nấm mốc .....	45
<i>Bảng 3.1.</i> Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> .....	48
<i>Bảng 3.2.</i> Kích thước hạt trung bình của các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước .....	51
<i>Bảng 3.3.</i> Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano ZrO <sub>2</sub> .....	56
<i>Bảng 3.4.</i> Kích thước hạt trung bình của các hạt nano ZrO <sub>2</sub> trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước .....	59
<i>Bảng 3.5.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> khác nhau.....	63
<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 phủ acrylic nhũ tương chứa các hạt nano R-TiO <sub>2</sub> khác nhau ....	64
<i>Bảng 3.7.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau.....	65
<i>Bảng 3.8.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau .....	66
<i>Bảng 3.9.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương chứa 2%kl các hạt nano ZrO <sub>2</sub> khác nhau .....	68

<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 phủ acrylic nhũ tương chứa các hạt nano $ZrO_2$ khác nhau .....	69
<i>Bảng 3.11.</i> Độ bền mài mòn cát rơi màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương chứa các hàm lượng mZr3G khác nhau .....	70
<i>Bảng 3.12.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa hàm lượng mZr3G khác nhau .....	71
<i>Bảng 3.13.</i> Ảnh FESEM của màng phủ AuZ và A2mZr3G.....	72
<i>Bảng 3.14.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương chứa hỗn hợp hạt nano mZr3G và mTi3T với các tỉ lệ khối lượng khác nhau....	73
<i>Bảng 3.15.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD về sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp hạt nano mZr3G và mTi3T với các tỉ lệ khối lượng khác nhau.....	74
<i>Bảng 3.16.</i> Chiều dày trung bình và hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của màng phủ acrylic chứa chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng khác nhau .....	75
<i>Bảng 3.17.</i> Độ dốc của đường xu hướng biến đổi CI và PI của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT .....	81
<i>Bảng 3.18.</i> Hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của màng SRP chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G dùng thay thế hạt micro R-TiO <sub>2</sub> .....	84
<i>Bảng 3.19.</i> Độ thấm nước của các màng SRP0 và SRP1 .....	87
<i>Bảng 3.20.</i> Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau .....	89
<i>Bảng 3.21.</i> Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD về sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau.....	89
<i>Bảng 3.22.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>E. coli</i> của màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO <sub>2</sub> biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite .....	91
<i>Bảng 3.23.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>S. aureus</i> của màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO <sub>2</sub> biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite.....	91
<i>Bảng 3.24.</i> Các đặc trưng TGA của màng phủ chứa nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite ...	93

<i>Bảng 3.25.</i> Biến đổi các hấp thụ đặc trưng các nhóm định chức trong màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trước và sau thử nghiệm GTTT .....	95
<i>Bảng 3.26.</i> Hoạt tính kháng khuẩn của màng phủ acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn <i>E. coli</i> .....	101
<i>Bảng 3.27.</i> Hoạt tính kháng khuẩn của màng phủ acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn <i>E. aureus</i> .....	102
<i>Bảng 3.28.</i> Khả năng chống nấm mốc của màng phủ acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau và 1 %kl Ag-Zn/zeolite .....	102
<i>Bảng 3.29.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>E. coli</i> của màng SRP chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau.....	105
<i>Bảng 3.30.</i> Hoạt tính kháng vi khuẩn <i>S. aureus</i> của màng SRP chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau .....	105
<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 .....	106

## 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 CO<sub>2</sub> [1]. Trong tình hình thích nghi với biến đổi khí hậu và bảo đảm an ninh năng lượng, việc giảm phát thải CO<sub>2</sub> 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 hệ 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 VOC [5, 6] làm giảm phạm vi sử dụng các công thức sơn 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 hệ 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 hệ 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 hệ 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 hệ 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:

- Biến 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 bức xạ...). 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 R-TiO<sub>2</sub> bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl] trimethoxysilane (TMSPM) và isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate (KR12), ZrO<sub>2</sub> bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM) và (3-glycidyoxypropyl)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 màng phủ nanocomposite.

- Xác định ảnh hưởng của các hạt nano biến tính hữu cơ tới khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ, hiệu năng làm mát, độ thấm nước và hình thái học của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời 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 R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> bằng tác nhân hữu cơ thích hợp để tăng cường khả năng tương hợp, phân tán của các hạt nano trong màng sơn acrylic nhũ tương, từ đó, góp phần nâng cao tính chất của màng sơn.

+ 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<sub>2</sub>, 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*, 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 %.

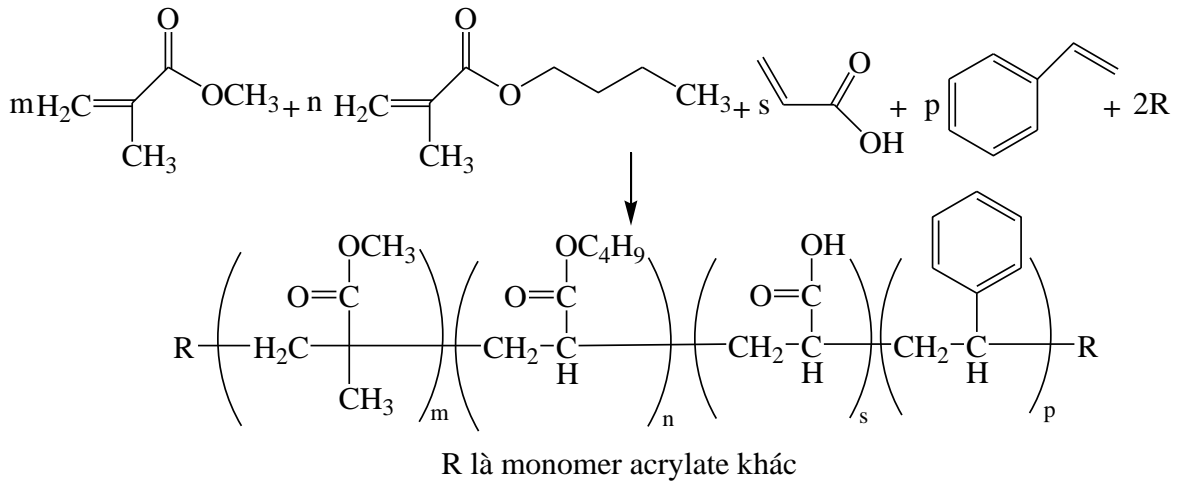
Trong polymer acrylic chứa chủ yếu là liên kết đơn, có xu hướng ít hấp thụ tia UV. Do đó, nhựa acrylic có độ bền thời tiết và kháng oxy hóa quang tốt hơn chất tạo màng khác như alkyd hoặc epoxy. Hơn nữa, nhựa acrylic có khả năng giữ màu, độ bóng tốt và độ bền hóa chất cao. Do vậy, nhựa acrylic thường được làm chất tạo màng cho lớp phủ có chức năng bảo vệ lớp nền bên dưới khỏi sự suy giảm do tiếp xúc với các yếu tố thời tiết như: mưa, ẩm và tia UV. Thông thường, chất tạo màng được chia ra làm 2 loại chính: hệ dung môi (là loại phân tán hoặc tan được trong các dung môi hữu cơ) và hệ nước (là loại phân tán hoặc tan được trong nước).

Chất tạo màng hệ dung môi tạo màng phủ có tính chất tốt: độ bóng cao, bền hóa chất, có khả năng chịu thời tiết tốt... nhưng lại chứa một lượng lớn VOC, gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe của người sử dụng. Do ý thức bảo vệ môi trường tăng cao đã làm luật bảo vệ môi trường ở các quốc gia ngày càng chặt chẽ đã làm nhu cầu về màng phủ thân thiện môi trường ngày một tăng cao. Trong các màng phủ, màng phủ hệ nước (có hàm lượng VOC thấp) đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học, sản xuất. Các loại sơn hệ nước ngoài ưu điểm là thân thiện với môi trường, chúng còn có thể dễ dàng thi công, các vật dụng có thể được làm sạch bằng nước. Thêm vào đó, loại sơn hệ nước còn có thể khô nhanh hơn so với hệ sơn dung môi hữu cơ nên rút ngắn được thời gian chờ đợi và thi công của người sử dụng. Tương tự như chất tạo màng hệ dung môi, chất tạo màng hệ nước có thể đóng rắn bằng phản ứng oxy hóa hay bằng phản ứng khâu mạch với tác nhân đóng rắn như nhựa nhiệt rắn hoặc khô bằng sự bay hơi của dung môi/nước (như nhựa nhiệt dẻo).

Các 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... Nhựa acrylic chủ yếu được tổng hợp thông qua phản ứng trùng hợp.

### 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.

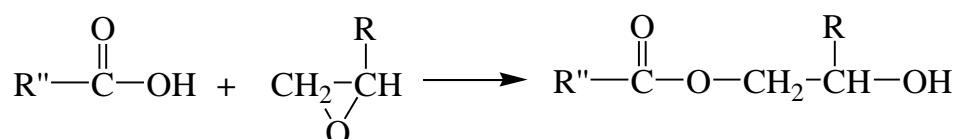
Cấu trúc và thành phần của chất tạo màng sẽ ảnh hưởng tới các tính năng của sản phẩm. Các monomer khác nhau được chọn đồng trùng hợp để tạo các sản phẩm có chức năng khác nhau. Ví dụ, để tăng cường khả năng hòa tan trong nước của nhựa acrylic thì một số monomer được đưa vào đồng trùng hợp nhằm cung cấp 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.

Do trong mạch polymer acrylic được gắn thêm nhiều nhóm chức ưa nước đã tạo điều kiện cho không khí và nước dễ xâm nhập vào trong phân tử nhựa làm cho màng phủ trên cơ sở acrylic nhũ tương 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 giảm thiểu các nhược điểm, tăng tính chất các hệ sơn trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương để đa dạng hơn ứng dụng của nó.

### **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**

Polymer có 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 hydroxy, 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 gắn thêm vào mạch của nhựa acrylic nhũ tương để điều chỉnh tính chất của nhựa acrylic nhằm đáp ứng các yêu cầu cụ thể [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 ghép trong 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 hợp 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 diene [15]. Kết quả cho thấy màng phủ sau khi biến tính có độ bám dính trên nền nhựa polyethylene terephthalate tốt hơn so với màng phủ từ một trong hai nhựa ban đầu (nhựa acrylic hoặc 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  $\text{TiO}_2$  [16],  $\text{ZnO}$  [16-18],  $\text{SiO}_2$  [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 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 biến tính hữu cơ 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 có thể 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 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 VOC. 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.

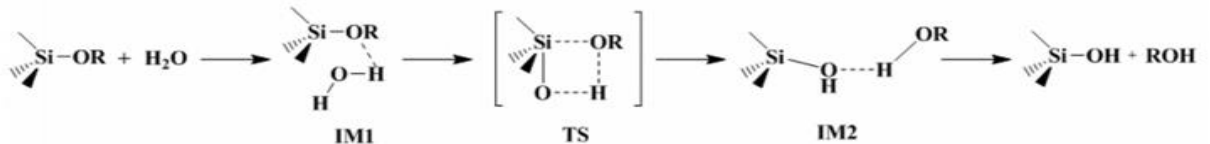
Biến tính MONPs dựa trên tương tác vật lý là một trong những cách làm đơn giản để cải thiện sự ổn định của chúng. Trong quá trình này, các hạt MONPs tương tác với các tác nhân bề mặt (chất hoạt động bề mặt) để tăng khả năng duy trì hình dạng và ổn định của chúng. Chất hoạt động bề mặt là hợp chất có 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 cách làm 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

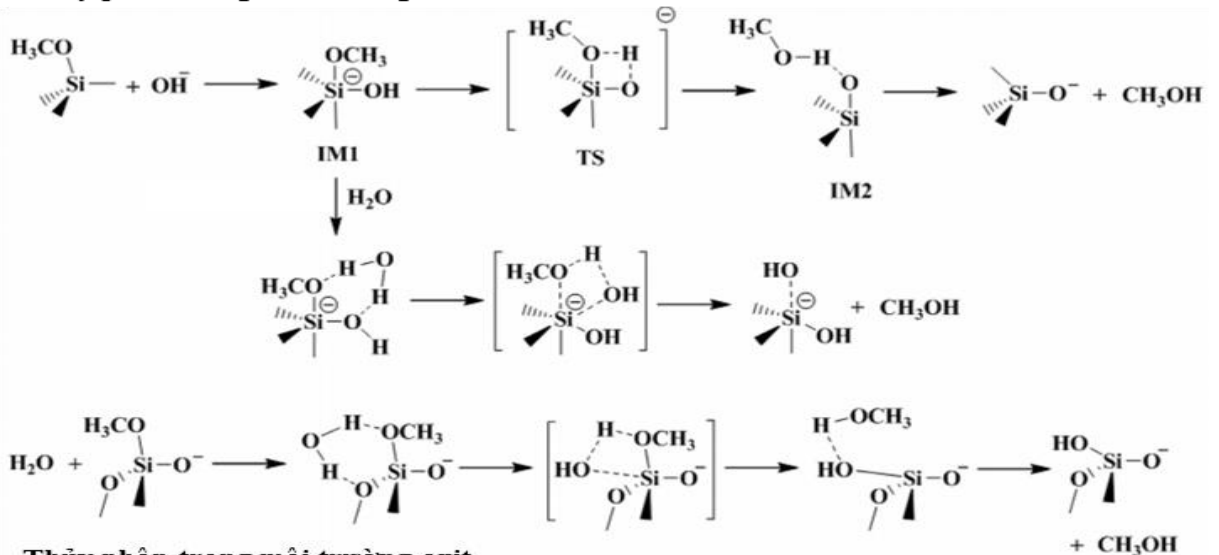
dụng trong quá trình biến tính MONPs. Tác nhân ghép silane/titanate có thể tạo được liên kết hóa trị với vật liệu vô cơ và hữu cơ nên đóng vai trò là cầu nối giữa vật liệu vô cơ và nền hữu cơ. Chúng có công thức tổng quát là  $X(CH_2)_nSiR_3/X(CH_2)_nTiR_3$ . Trong phân tử tác nhân ghép silane/titanate, 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

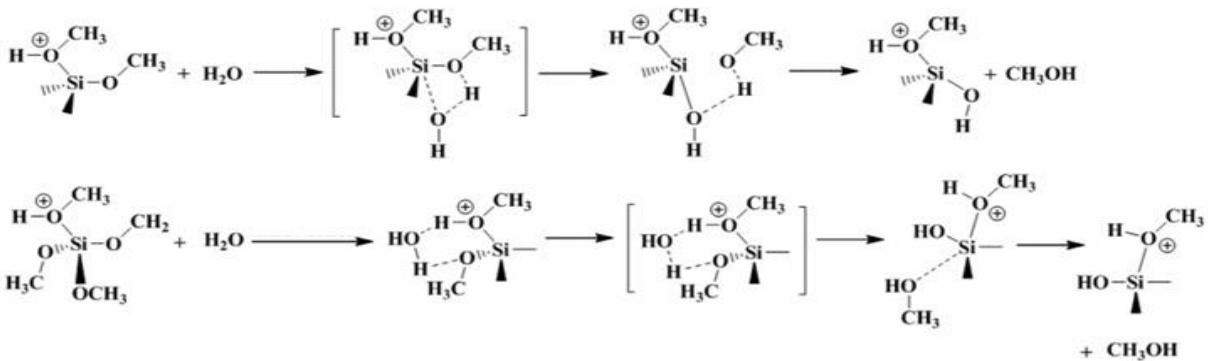
**Thủy phân trong môi trường trung tính ( $R = -CH_3$  hoặc  $-C_2H_5$ )**



**Thủy phân trong môi trường kiềm**



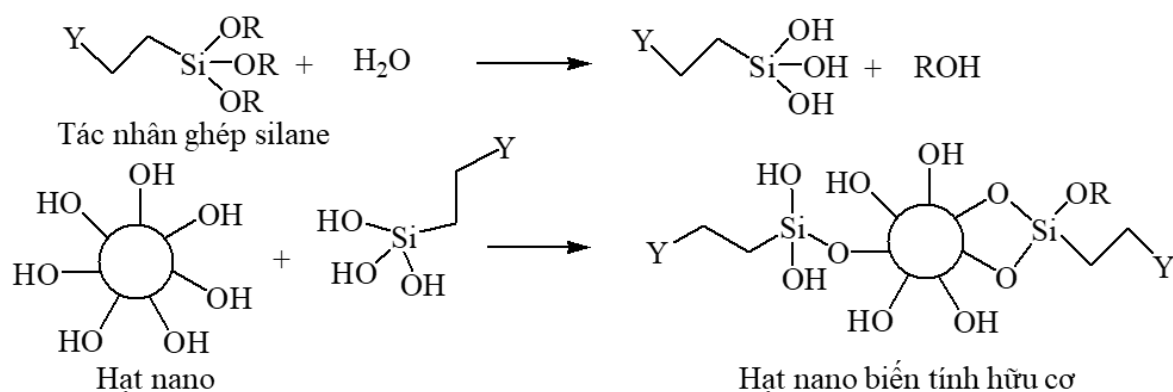
**Thủy phân trong môi trường axit**



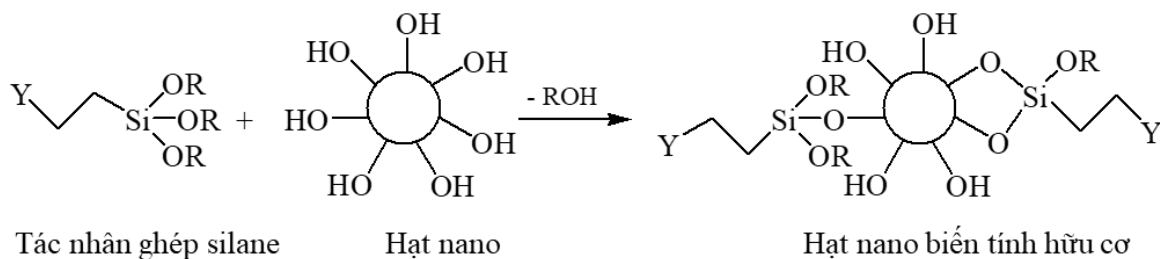
Hình 1.3. Quá trình thủy phân của tác nhân ghép silane trong các môi trường khác nhau [24]

Cơ chế phổ biến nhất khi dùng silane để biến tính MONPs là thủy phân silane/titanate trong dung môi phân cực hoặc nước hoặc hỗn hợp nước với một dung môi phân cực (ethanol, propanol hoặc acetone). Các nhóm alkoxy ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) của tác nhân silane bị thủy phân thành nhóm silanol/titanol ( $\text{Si-OH/Ti-OH}$ ) bởi nước. Sau đó, nhóm silanol/titanol sẽ thực hiện phản ứng ngưng tụ với nhóm  $-\text{OH}$  có trên bề mặt MONPs tạo liên kết giữa tác nhân silane/titanate và bề mặt MONPs. Quá trình thủy phân của silane/titanate có thể diễn ra trong nhiều môi trường khác nhau (môi trường acid, môi trường kiềm và môi trường trung tính) (Hình 1.3) [24].

Quá trình thủy phân silane/titanate xảy ra nhanh hơn ở môi trường acid và nhóm silanol/titanol mới sinh cũng bền hơn. Trong môi trường kiềm, tác nhân nucleophil hydroxy sẽ tấn công vào nguyên tử Si/Ti của nhóm alkoxy silane/alkoxy titanate và tạo thành alcohol ( $\text{R-OH}$ ). 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].



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



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

Quá trình hữu cơ hóa MONPs bằng tác nhân ghép silane/titanate 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, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) của tác nhân ghép silane/titanate 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.

### ***1.2.2. Ứng dụng của MONPs biến tính hữu cơ trong màng phủ hữu cơ***

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/titanate 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/titanate 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 nano ZrO<sub>2</sub> đã biến tính hữu cơ với 3-aminopropyltriethoxysilane (hàm lượng 3%kl) có độ bền kéo và độ bền uốn cao hơn so với vật liệu chứa nano ZrO<sub>2</sub> không biến tính. Các tác giả cho rằng, do nhóm epoxy trong nhựa nền phản ứng với nhóm amine của phân tử tác nhân silane ghép 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/titanate cũng nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học. Nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Tô Thị Xuân Hằng tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST, 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 KR12 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 TiO<sub>2</sub> (TNTs), giúp tăng cường khả năng phân tán của TNTs trong



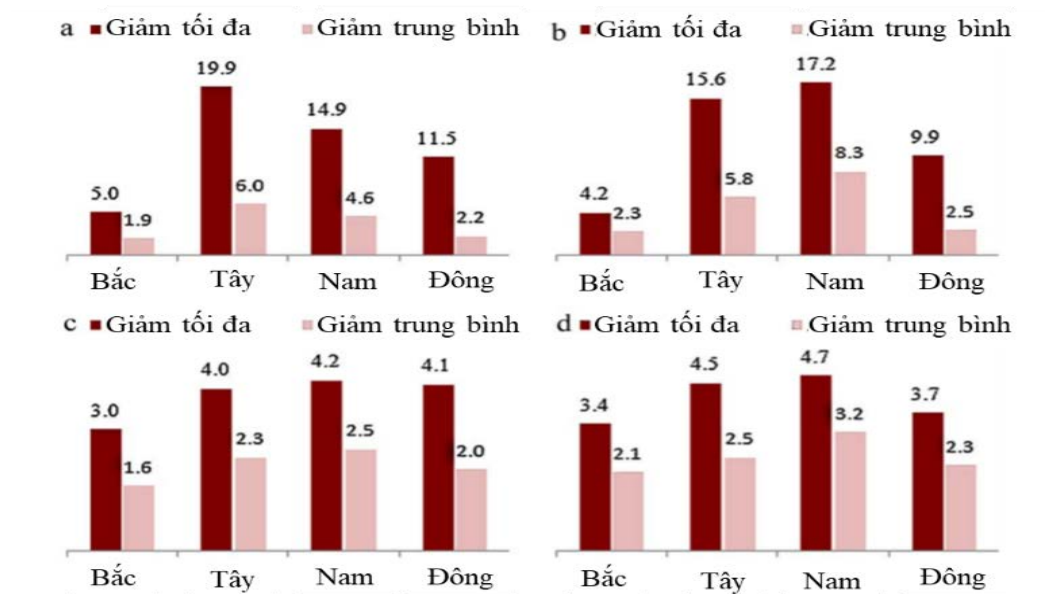
nhựa epoxy. Kết quả cho thấy, sau khi biến tính kích thước của TNTs (đường kính từ 10 - 15 nm, chiều dài 100-150 nm) không thay đổi. Biến tính hữu cơ đã giúp TNTs phân tán tốt hơn trong dung môi và nhựa nền epoxy. Tác giả cho rằng nhóm amine của ống nano TNTs biến tính đã hình thành liên kết hóa học với nhóm epoxy của nhựa nền, do đó, 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 SRP**

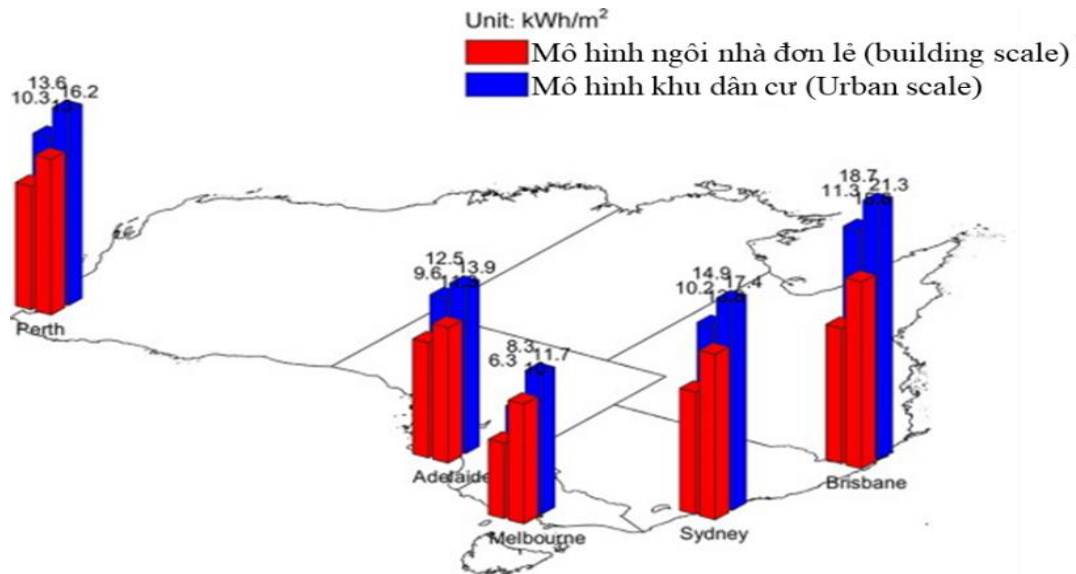
#### **1.3.1. Hiệu quả làm mát và tiết kiệm năng lượng của SRP**

Hiệu quả làm mát và tiết kiệm năng lượng của SRP đã được nhiều nhà khoa học chứng minh. Shen và cộng sự đã nghiên cứu tác động của SRP 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 sơn thông thường (đối chứng) và SRP 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 (điều hòa, quạt) và có sử dụng thiết bị làm mát. Đối với trường hợp không sử dụng thiết bị làm mát, 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, SRP đã làm giảm nhiệt độ bề mặt bên ngoài trung bình 6 °C trên bức tường phía tây so với sơn thông thường. Mức giảm trung bình của nhiệt độ môi trường không khí ở trong nhà là 2 °C (Hình 1.6). Đối với trường hợp có sử dụng thiết bị làm mát, nhiệt độ môi trường trong nhà được duy trì ở 24 °C, đã giảm được 2,62 kW điện năng tiêu thụ của thiết bị làm mát trong một ngày mùa hè.



Hình 1.6. Sự giảm nhiệt độ bề mặt ngoài (a, b) và trong (c, d) của các bức tường được phủ SRP so với sơn thông thường vào mùa hè (a, c) và mùa đông (b, d) [31]

Ảnh hưởng của SRP tới nhu cầu năng lượng làm mát đã được Garshasbi và các cộng sự nghiên cứu trên 17 mẫu tòa nhà khác nhau ở các thành phố khác nhau của Úc [32].



Hình 1.7. Nhu cầu tiêu thụ điện làm mát các tòa nhà văn phòng thấp tầng ở các thành phố của Úc: So sánh SRP và sơn thông thường trong tháng 1 và tháng 2 (giai đoạn 2016-2017) [32]

Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở Sydney với khí hậu ôn đới ẩm áp, sử dụng SRP cho mái nhà có thể giảm nhu cầu tiêu thụ điện năng 10,2 – 13,8 kWh/m<sup>2</sup> (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 SRP 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/m<sup>2</sup> (50,3 – 63,7 %) và nhiệt độ trong nhà giảm tương ứng là 11,2 – 12 °C (Hình 1.7).

Theo tính toán của Yazdani và cộng sự, sử dụng SRP tại Iran có thể giảm nhu cầu tiêu thụ năng lượng làm mát 11,8 - 66,7 kWh/m<sup>2</sup> (tương đương 22,4–35,4 %). Qua đó giúp giảm sự phát thải khí CO<sub>2</sub> (để tạo ra lượng điện năng) là 20,2-34,5 kg/m<sup>2</sup> (tương đương 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 SRP tới nhiệt độ bề mặt của công trình xây dựng ở nhiều thành phố của Trung Quốc [34]. Kết quả cho thấy, SRP có thể giảm nhiệt độ bề mặt tối đa lên tới 24,8°C và giảm lượng điện tiêu thụ cho các thiết bị làm mát 42,9 - 97,8 kWh/(m<sup>2</sup>.năm). Từ đó, có thể tiết kiệm được 34,6 - 64,7 USD/m<sup>2</sup> hoặc 55,36–103,52 USD/m<sup>2</sup> tiền điện tương ứng trong 5 năm hoặc 8 năm. Bên cạnh đó, giảm năng lượng điện cho các thiết bị làm mát cũng làm 24,6–56,1 kg/(m<sup>2</sup>.năm) lượng khí CO<sub>2</sub> phát thải (để sản xuất lượng điện đó).

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 SRP tới nhiệt độ 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 SRP 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 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, SRP mang lại hiệu quả cao trong việc giảm nhiệt độ trong nhà và làm giảm nhu cầu năng lượng làm mát. Do đó, SRP 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/cm<sup>2</sup>/năm năng lượng bức xạ mặt trời. Cường độ bức xạ trực tiếp có thể đạt mức tối đa là 0,6 kcal/cm<sup>2</sup>/ngày vào tháng 6 và 8 ở miền Bắc, và tháng 4-5 và 8-9 ở miền Nam. Đây là một nguồn năng lượng dồi dào và cũng có những tác động có hại do mức độ năng lượng cao của nó mang lại. Từ những năm 1960 đã có

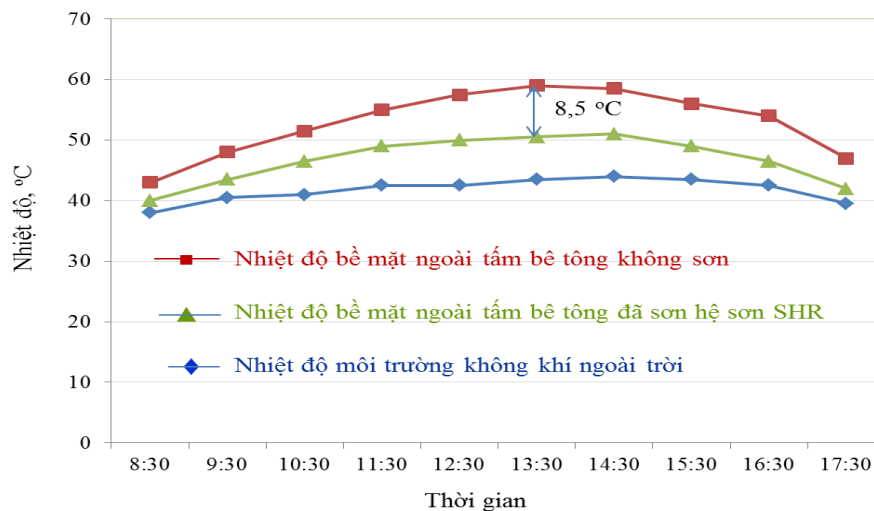
các nghiên cứu tác động của khí hậu, thời tiết đến thiết bị, công trình nhưng đến thập kỷ 1980 mới có các công trình nghiên cứu sự suy giảm và ổn định vật liệu polymer. Một số cơ sở nghiên cứu tiêu biểu về nghiên cứu suy giảm và ổn định vật liệu polymer là Viện Kỹ thuật nhiệt đới (VAST), Trung tâm Nhiệt 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, và màng sơn hữu cơ nói riêng trong cả điều kiện thử nghiệm GTTT và tự nhiên 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 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. SRP sử dụng 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 là dễ bay hơi nên lượng xăng dầu bị thất thoát từ các bể chứa vào các ngày nắng nóng 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, hệ thống này 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 dung môi “Sơn phản nhiệt mặt trời” được sử dụng chống nóng cho bể chứa xăng dầu. Trong công trình nghiên cứu này, các tác giả đã sử dụng bột micro R-TiO<sub>2</sub> và bột calcium silicate kết hợp với 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. Theo tính toán của tác giả, hệ sơn này giúp làm giảm 2,5 lần sự tổn hao xăng so với bể đối chứng được phủ bằng sơn nhũ nhôm. Thực

tế sử dụng cho thấy hệ sơn có tuổi thọ từ 4-6 năm tùy thuộc điều kiện thời tiết, khí hậu từng vùng miền khác nhau. 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.

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 này (có hàm lượng VOC tương đối cao) phù hợp cho các kết cấu thép, kim loại. Từ đó, tiếp tục nghiên cứu và phát triển các hệ SRP thân thiện hơn với môi trường (giảm hàm lượng VOC).

TS. Nguyễn Thiên Vương và các cộng sự ở Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST đã thực hiện đề tài nghiên cứu: “Nghiên cứu ứng dụng hạt nano chế tạo hệ sơn nước cách nhiệt phản xạ bức xạ mặt trời, bền thời tiết” [40]. Tác giả đã sử dụng bột micro R-TiO<sub>2</sub>, gồm vi cầu rỗng và nhựa acrylic nhũ tương AC 261 kết hợp với sơn phủ nanocomposite bền thời tiết AC261/nano R-TiO<sub>2</sub> (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].



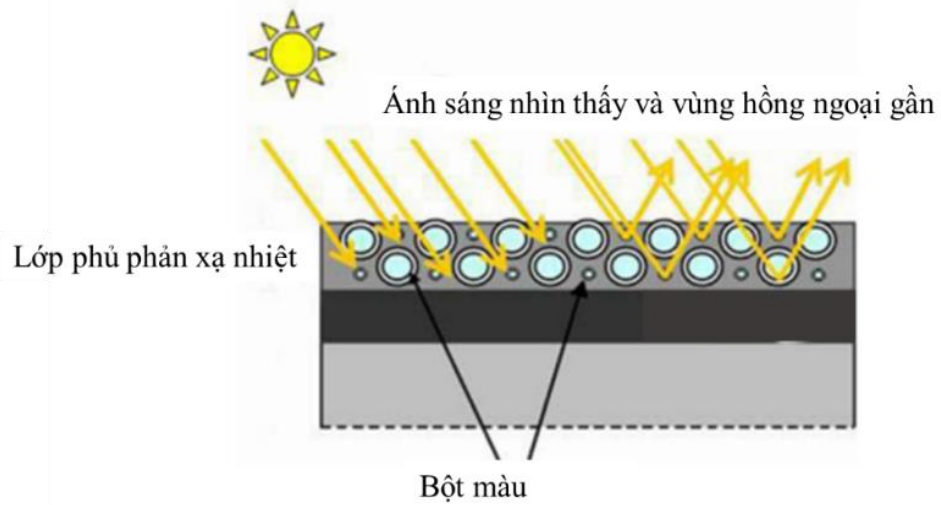
Hình 1.8. Sự thay đổi nhiệt độ bề mặt các tấm bê tông không sơn và được sơn hệ sơn SHR khi thử nghiệm ngoài trời [40]

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

#### 1.3.2.1. Màng sơn chứa nano rutile TiO<sub>2</sub>

Theo các chuyên gia, thành phần đóng vai trò quan trọng để phản xạ bức xạ

mặt trời trong màng sơn là các bột màu. Các bột màu này có khả năng phản xạ tốt bức xạ trong vùng hồng ngoại và hồng ngoại gần (Hình 1.9).



Hình 1.9. Cấu tạo và chức năng của SRP.

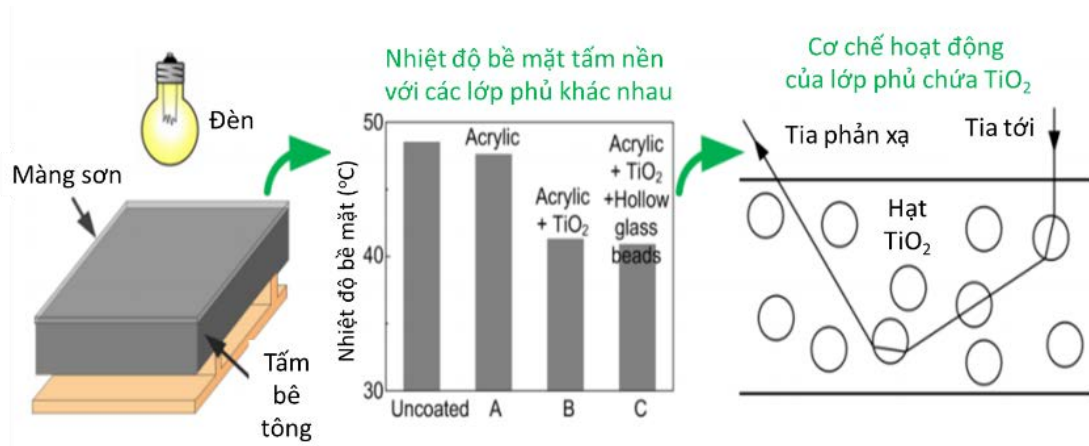
Do có độ phản xạ khuếch tán bức xạ cao, lên tới hơn 90% trong vùng bức xạ nhìn thấy và hồng ngoại gần [41] nên  $\text{TiO}_2$  được lựa chọn làm phụ gia cho các công thức SRP. Trong tự nhiên,  $\text{TiO}_2$  tồn tại ở hai dạng thù hình phổ biến là rutile và anatase. Vai trò của rutile và anatase  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  thúc đẩy quá trình phân hủy, oxy hóa quang của lớp sơn PU thì R- $\text{TiO}_2$  lại đóng vai trò như chất ổn định, làm giảm quá trình phân hủy, oxy hóa quang của PU [42]. Ảnh hưởng của R- $\text{TiO}_2$ , đặc biệt là nano R- $\text{TiO}_2$ , đến tính chất của màng phủ acrylic nhũ tương cũng được nhiều nhóm tác giả nghiên cứu. Kết quả cho thấy, nano R- $\text{TiO}_2$  có khả năng che chắn tia UV rất tốt. Màng phủ acrylic nhũ tương chứa 2 % kl nano R- $\text{TiO}_2$  có thể che chắn được trên 95 % lượng bức xạ UV [16]. Mặt khác, nano R- $\text{TiO}_2$  đã nâng cao độ bền thời tiết của màng phủ acrylic nhũ tương. Sau 720 giờ thử nghiệm GTTT, khối lượng màng phủ acrylic nhũ tương chứa 2 % kl nano R- $\text{TiO}_2$  chỉ giảm 17%, trong khi khối lượng của màng đối chứng (không có nano R- $\text{TiO}_2$ ) giảm 20 % [16]. Tuy nhiên, màng phủ acrylic nhũ tương chứa hàm lượng nano R- $\text{TiO}_2$  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- $\text{TiO}_2$  để giải thích hiện tượng này là do sự kết tụ của các hạt nano R- $\text{TiO}_2$ , 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<sub>2</sub> bằng ethenyltrimethoxy silane (A171). Hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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 rơm lúa mì/polypropylene [44]. L. Ying và cộng sự đã sử dụng 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate để biến tính nano R-TiO<sub>2</sub>. Màng phủ epoxy chứa nano R-TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> có khả năng che chắn tia UV, cải thiện độ bền nhiệt, tính chất cơ học. Nó là phụ gia tiềm năng cho lớp phủ sử dụng ngoài trời. Nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với các tác nhân ghép silane đã cải thiện khả năng phân tán của hạt nano và làm tăng tính chất của vật liệu tổ hợp.

Nano R-TiO<sub>2</sub> cũng được sử dụng trong các công thức SRP. Nhóm nghiên cứu của Wang đã so sánh phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của nhựa acrylic, nhựa epoxy và thấy rằng nhựa acrylic và nhựa epoxy có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ mặt trời tối đa lần lượt là 30,9 % và 14,9 % trong khi hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của hai nhựa này lần lượt là 10,5 % và 7,4 %. Như vậy, nhựa acrylic có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ mặt trời tốt hơn so với nhựa epoxy [46]. Mặt khác, do SRP 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 SRP hơn so với nhựa epoxy. Khi sử dụng phụ gia nano R-TiO<sub>2</sub> với các hàm lượng khác nhau, lớp sơn acrylic/nano R-TiO<sub>2</sub> có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời tối đa từ 60 % - 80 %, tùy thuộc vào hàm lượng nano R-TiO<sub>2</sub> trong lớp sơn. Các tác giả cũng thấy rằng lớp sơn acrylic/nano R-TiO<sub>2</sub> có thể giảm nhiệt độ bề mặt của bê tông asphalt thêm 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 gốm vi cầu, gốm vi cầu rỗng phối hợp với R-TiO<sub>2</sub>. Cụ thể, B. Sukhummek và các cộng sự đã sử dụng micro R-TiO<sub>2</sub> và gốm vi cầu để chế tạo sơn phản xạ nhiệt cho bê tông. Hệ sơn gồm lớp sơn phủ chứa 25-32 % kl R-TiO<sub>2</sub> và lớp giữa chứa 1-2 % kl gốm vi cầu kích thước 80 µm. Hệ sơn làm giảm nhiệt độ môi trường trong hộp thí nghiệm lên tới 7°C so với trường hợp không có hệ sơn phản xạ nhiệt [47]. Các tác giả cũng chỉ ra cơ chế làm việc của lớp sơn chứa R-TiO<sub>2</sub> (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 khả năng phản xạ của R-TiO<sub>2</sub>, Gao và các cộng sự đã chế tạo thành công R-TiO<sub>2</sub> bọc mica có khả năng phản xạ khuếch tán bức 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-TiO<sub>2</sub> 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 giúp làm giảm nhiệt độ bề mặt lên tới 11°C so với lớp sơn thông thường [49]. Một số tác giả khác lại tập trung nghiên cứu để tăng khả năng cách nhiệt của bột màu bằng cách chế tạo vật liệu R-TiO<sub>2</sub> bọc vi cầu rỗng [50], hoặc chế tạo bột màu R-TiO<sub>2</sub> dạng vảy, rỗng [51]. Bột màu này có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ vùng hồng ngoại gần hơn 95% và có khả năng cách nhiệt tốt (độ dẫn nhiệt  $\leq 80$  mW/m.K).

### 1.3.2.2. Màng sơn chứa nano ZrO<sub>2</sub>

ZrO<sub>2</sub> có nhiều tính chất quý như trơ về mặt hóa học, độ cứng cao, tính chất quang tốt đang là đối tượng nghiên cứu của các nhà khoa học để chế tạo vật liệu nano tổ hợp lai hữu cơ – vô cơ với tính chất cơ lý, nhiệt, điện và quang tốt [52, 53]. Hạt nano ZrO<sub>2</sub> với hàm lượng thích hợp có khả năng cải thiện các tính chất của màng sơn như kháng ăn mòn, độ cứng, modul 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 ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> dễ bị kết tụ. Để giảm kết tụ, các hạt nano ZrO<sub>2</sub> đã được biến tính với một số tác nhân như trimethoxymethylsilane [55], 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate [56], N-(2-aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyl dimethoxy silane [57]... Bên cạnh đó, các màng phủ có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ cao



được chế tạo với thành phần chính là  $ZrO_2$ . S. Kumar đã chế tạo thành công màng sơn gồm 25 lớp trên cơ sở kết hợp  $ZrO_2$  và  $SiO_2$ , màng sơn thu được có độ phản xạ khuếch tán bức xạ trong vùng hồng ngoại cao, lên đến 99 % [59]. Zhang và các cộng sự đã chế tạo thành công màng sơn có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ 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  $ZrO_2$  và  $SiO_2$  (với kích thước hạt trung bình 15 nm) [60].  $ZrO_2$  được phối hợp với  $TiO_2$  để tạo lớp sơn tổ hợp 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 làm tiền chất 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 bề mặt của lớp sơn nhanh chóng). Sơn có khả năng phát xạ nhiệt nhanh thường chứa các loại bột màu như R- $TiO_2$ ,  $SiO_2$  và  $BaSO_4$  [62]. Nhiệt độ bề mặt của vật liệu được phủ lớp sơn phát xạ nhiệt trên cơ sở nano  $SiO_2$  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  $ZrO_2$  trên kính làm màng phủ phát xạ nhiệt. Kết quả cho thấy, khả năng phát xạ nhiệt của màng phủ tỉ lệ thuận với độ ẩm môi trường. Màng phát xạ nhiệt này góp phần tiết kiệm đến 95,1 W/m<sup>2</sup> 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- $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  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- $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  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 như tương sử dụng các phụ gia nano như  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  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 nhiệt độ (nóng), ẩm... các loại vi sinh vật như vi khuẩn, nấm mốc sẽ phát triển trên bề mặt. 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 và ăn sâu vào bên trong lớp phủ hữu cơ làm suy giảm tính chất và độ bền của lớp phủ. Để kéo dài tuổi thọ (thời gian sử dụng) 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 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 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, làm tiêu tốn nhiều nguồn lực. Một giải pháp có thể giảm thiểu các chi phí đó là phòng ngừa sự phát triển của vi khuẩn trên các bề mặt khác nhau bằng cách ức chế sự phát triển và sinh trưởng của vi khuẩn hoặc ngăn chặn chúng từ việc khu trú trên các bề mặt này.

Dựa vào cơ chế kháng khuẩn, màng phủ hữu cơ kháng vi sinh vật được phân chia theo 2 cơ chế 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 khuẩn 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 của nó (vì protein thúc đẩy quá trình bám dính và phát triển của vi khuẩn). 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 này. 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 theo cơ chế diệt vi 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 có hoạt tính xúc tác quang, oxy hóa quang như nano ZnO, anatase TiO<sub>2</sub>, 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 bức xạ, các tác nhân sẽ tương tác với các thành phần khác trong môi trường (nước, oxy...) tạo ra được các gốc hoạt hóa chứa oxy như O<sub>2</sub><sup>-</sup>, \*OH hoặc nguyên tử oxy. Màng phủ hữu cơ diệt khuẩn theo cơ chế này còn được gọi là liệu pháp quang học. Trong đó, các chất nhạy quang khi có bức xạ chiếu vào sẽ phát sinh/hình thành các gốc tự do tương tác với thành phần trong môi trường (nước, oxy...) 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 là khả năng kháng các gốc hoạt hóa 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/diệt 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- tetra-chloroisophthalonitrile (chlorothalonil), 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT), (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) (diuron) và 2-(*tert*-butylamino)-4-(cyclopropyl-amino)-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]

<b>Vi sinh vật</b>	<b>Carbendazim</b>	<b>Chlorothalonil</b>	<b>IPBC</b>	<b>OIT</b>
<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
<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 nhân tạo 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 chất kháng vi sinh vật có nguồn gốc hữu cơ biocide

triazine/carbendazim/octylisothiazolinone (TCO) và diuron/carbendazim/octylisothiazolinone (DCO).

*Bảng 1.2.* Hiệu quả chống nấm mốc của màng sơn chứa TCO hoặc DCO [37]

Lớp sơn thạch cao có pH 11,6	Cấp độ mọc mốc/rêu trên màng sơn sau thử nghiệm thời tiết nhân tạo			
	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 SiO<sub>2</sub> và zeolite sau 125 giờ thử nghiệm (theo tiêu chuẩn BS3900, phần 6) (Bảng 1.3).

*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 <sub>2</sub> – OIT	300	30
	1200	30
Zeolite - OIT	300	25
	1200	12

Kết quả cho thấy, hiệu quả kháng nấm được tăng lên khi OIT được mang bởi vật liệu SiO<sub>2</sub> 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].

### 1.4.3. Màng sơn kháng khuẩn chứa nano Ag

Ag và các hợp chất của nó có khả năng tiêu diệt vi khuẩn, virus và nấm. Điều đặc biệt là Ag không có độc tính đối với con người, khác với các kim loại nặng khác như Pb hay Hg. Vì vậy, từ lâu người ta đã sử dụng tính chất này của Ag để phòng ngừa bệnh tật. Từ cổ đại, nước, rượu dấm được lưu trữ trong các bình bằng Ag để tăng thời gian sử dụng. Trong những năm đầu thế kỷ XX, để kéo dài thời gian sử dụng của sữa người ta đã để một đồng Ag trong chai chứa sữa. Từ đầu thế kỷ XIX đến giữa thế kỷ XX, các bác sĩ đã sử dụng Ag và các hợp chất của nó trong điều trị các vết bỏng và khử trùng. Sau khi thuốc kháng sinh được phát minh và áp dụng thành công, tác dụng kháng khuẩn của Ag 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 Ag, đặc biệt là Ag ở 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

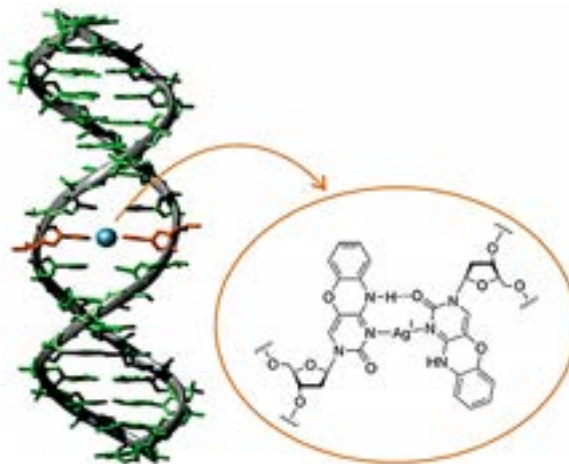
Đến nay, đã có nhiều nghiên cứu về cơ chế diệt khuẩn của hạt nano Ag, tuy nhiên, vẫn còn chưa được đầy đủ và rõ ràng. Theo các tác giả, hạt nano Ag có thể diệt khuẩn dựa trên ba cơ chế chính [69]:

- *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 oxy. Quá trình trao đổi chất của vi sinh vật tạo ra môi trường acid. 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 vi khuẩn bị tiêu diệt.

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 của tế bào nằm trong lớp peptidoglycan. Các ion kim loại (mang điện dương) có thể liên kết với nhóm thiol (-SH) của các thụ thể và enzyme (mang điện âm) 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. Do đó, sự thâm

nhập của ion  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  và nano Ag, đã nhận thấy rằng nano Ag có khả năng kháng khuẩn cao hơn so với ion  $\text{Ag}^+$ . Điều này có nguyên nhân từ bản chất khác biệt giữa nano Ag và ion  $\text{Ag}^+$  [72]. Nano Ag 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  $\text{Ag}^+$  được giải phóng từ nano Ag có thể làm thay đổi tính thấm của thành tế bào, tạo điều kiện cho ion  $\text{Ag}^+$  xâm nhập vào tế bào vi khuẩn một cách dễ dàng hơn. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng các anion thường gặp như chloride, sulfide, phosphate hoặc acid hữu cơ tạo muối khó tan với ion  $\text{Ag}^+$  có thể cản trở sinh khả dụng (bioavailability) và giảm thiểu độc tính của ion  $\text{Ag}^+$  nhưng lại không có tác dụng với nano Ag.

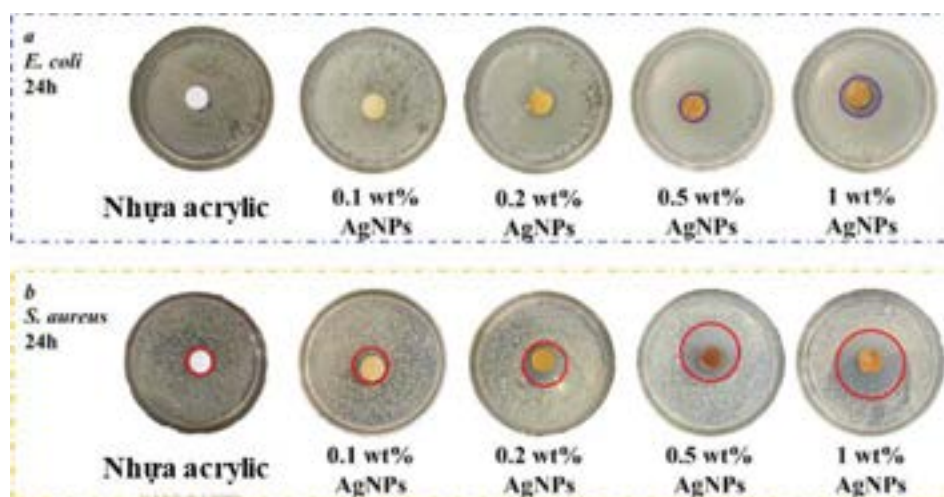
- *Kháng khuẩn do các gốc hoạt hóa chứa oxy (reactive oxygen species)*

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).



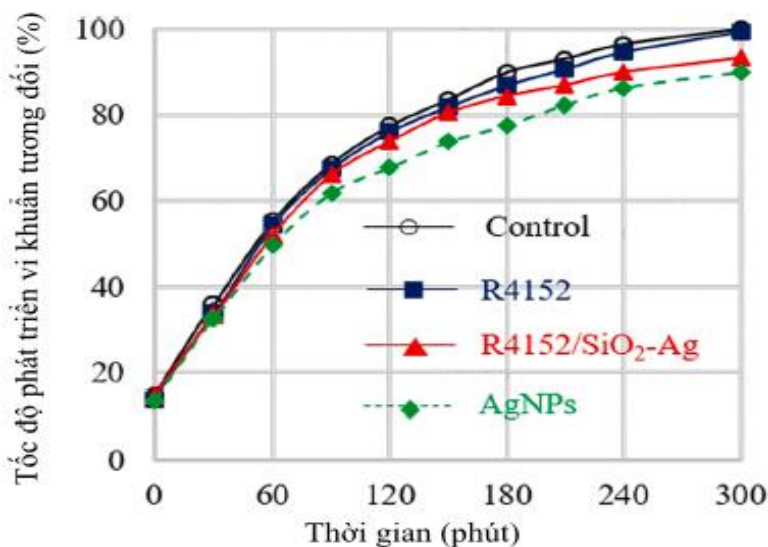
Hình 1.12. Thử nghiệm kháng khuẩn của màng sơn acrylic chứa các hàm lượng nano Ag khác nhau với vi khuẩn *E. coli* (a) và *S. aureus* (b) [73]

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy khi tăng hàm lượng nano Ag, độ bền kéo và modul 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].

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  $SiO_2$ -Ag [74],  $Fe_3O_4$ -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



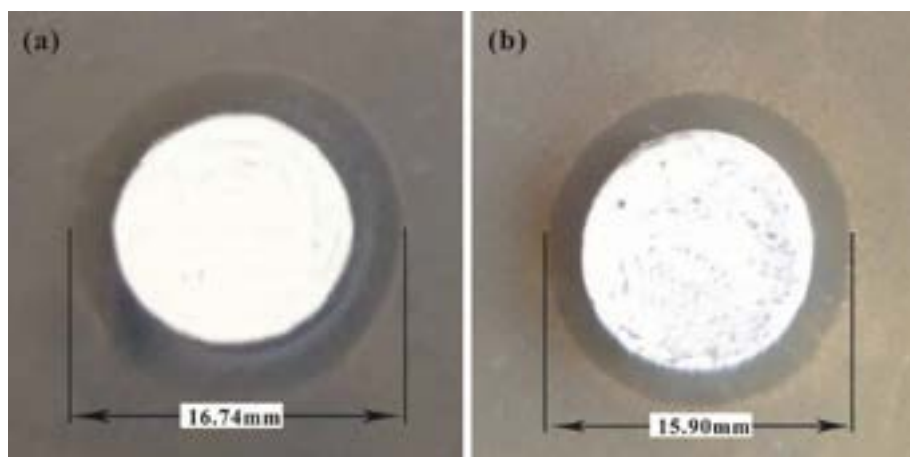
không chứa các hạt nano lai  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  được so sánh với dung dịch chứa nano Ag ( $30 \mu\text{g/mL}$ ) [74]. Kết quả cho thấy, sau 5 giờ nuôi cấy, tốc độ phát triển vi khuẩn *E. coli* trong môi trường có chứa dung dịch nano Ag là thấp nhất, đạt 90 %. Trong khi với dịch nuôi cấy chứa màng sơn acrylic/ $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ , 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).



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]

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  $\text{Ag}^+$  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].



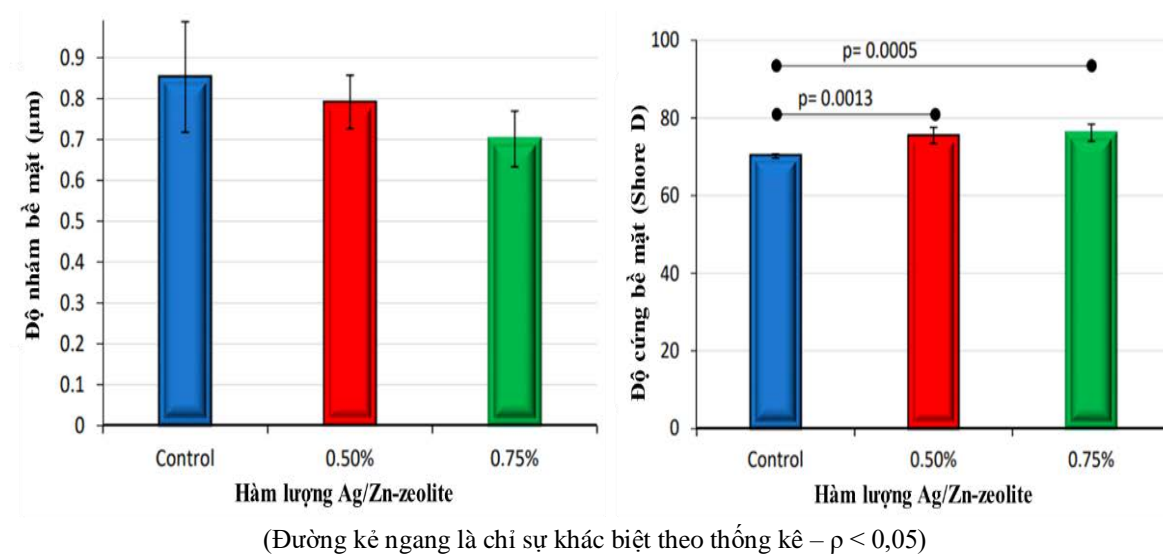
Hình 1.14. Vùng vô khuẩn của vật liệu Ag-Zn/zeolite (a) và Ag-zeolite (b) đối với vi khuẩn *S. aureus* [78]

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 <sub>0,01</sub> -Z	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0
Ag <sub>0,025</sub> -Z	0,5	0,5	2,0	2,0
Ag <sub>0,05</sub> -Z	0,2	0,2	1,0	1,0
Zn <sub>0,05</sub> Ag <sub>0,01</sub> -Z	0,5	0,5	2,0	2,0
Zn <sub>0,05</sub> Ag <sub>0,025</sub> -Z	0,1	0,1	0,3	0,3
Zn <sub>0,05</sub> Ag <sub>0,05</sub> -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 nhiều 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 [81]

Nhờ khả năng diệt khuẩn tốt của Ag-Zn/zeolite, Dogan và 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, bền thời tiết, 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

- Chất tạo màng: sử dụng nhựa acrylic nhũ tương có tên thương mại Plextol R4152 với thành phần chính là polymer acrylic (pure acrylic polymer) (bền thời tiết, thường được dùng làm chất tạo màng của các công thức sơn ứng dụng ngoài trời), có hàm rắn  $49 \pm 1\%$  kl, độ nhớt ở  $25^\circ\text{C}$   $500 \sim 3000$  cps, pH = 7,0 – 8,5, khối lượng riêng (ở  $20^\circ\text{C}$ ): 1,05 g/mL (Synthomer, Hoa Kỳ).

- Phụ gia có kích thước nano:

+ Nano R-TiO<sub>2</sub> sử dụng loại Kronos 2360 có kích thước trung bình 160 nm (Hàn Quốc).

+ Nano ZrO<sub>2</sub> có kích thước hạt trung bình  $\leq 100$  nm, độ tinh khiết  $\geq 97\%$  (Sigma Aldrich – Hoa Kỳ).

- Tác nhân biến tính hữu cơ:

+ Tác nhân ghép silane sử dụng [3-(methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane (TMSPM, độ tinh khiết  $\geq 97\%$ , khối lượng riêng ( $20^\circ\text{C}$ ) 1,045 g/mL), 3-glycidyloxypropyltriethoxysilane (GPTES, độ tinh khiết  $\geq 97\%$ , khối lượng riêng ( $20^\circ\text{C}$ ) 1,03 g/mL) được cung ứng bởi hãng Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ).

+ Tác nhân ghép isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate (KR12) có độ tinh khiết 99 %, khối lượng riêng ( $20^\circ\text{C}$ ) 1,03 g/mL của công ty Kenrich (Hoa Kỳ).

- Tác nhân kháng vi sinh vật:

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

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

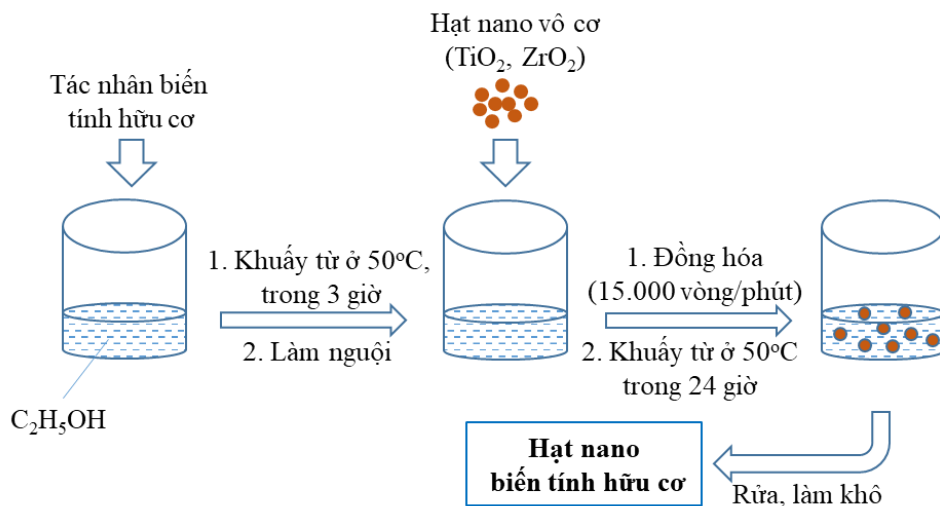
- Các hóa chất chính để chế tạo sơn phản xạ nhiệt mặt trời: micro R-TiO<sub>2</sub> (tên thương mại R706, Dupont) có kích thước  $\leq 1\mu\text{m}$  và độ tinh khiết 93%. Một số phụ gia cho sơn nước như texanol (chất hỗ trợ tạo màng), polyethyleneglycol (phụ gia thấm ướt), acrysol™ RM-825 (chất làm đặc), rocima 363 (phụ gia chống nấm mốc), rocima 623 (phụ gia diệt khuẩn) của công ty hóa chất DOW (Hoa Kỳ). Alcosperse<sup>(R)</sup> 602-N (phụ gia trợ phân tán) của hãng Nouryon (Hà Lan) và Foamstar A12 (phụ gia phá bọt) của hãng BASF (Đức).

- 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 ( $R\text{-TiO}_2$  và  $ZrO_2$ ) được biến tính hữu cơ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST theo quy trình được trình bày trên Hình 2.1 với tỉ lệ các 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  $\text{pH} \sim 8$ ) trong  $50^\circ\text{C}$  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 5g hạt nano ( $R\text{-TiO}_2$  hoặc  $ZrO_2$ ) 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, Đức). Hỗn hợp tiếp tục được khuấy từ trong 24 giờ ở  $50^\circ\text{C}$ . 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  $50^\circ\text{C}$  trong 24 giờ, thu được các hạt nano đã được biến tính hữu cơ. Các hạt nano  $R\text{-TiO}_2$  và  $ZrO_2$  biến tính hữu cơ được gọi chung là mTi và mZr.

Hỗn hợp nano  $ZrO_2$  và GPTES đã được thủy phân (ký hiệu mGZ) được chế tạo bằng cách trộn hợp một lượng nano  $ZrO_2$  thích hợp (5 g) với 150  $\mu\text{L}$  GPTES đã được thủy phân (trong ethanol) (đã làm nguội) và khuấy ở nhiệt độ thường trong 24 giờ. Sau khi khuấy, hỗn hợp được 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  $R\text{-TiO}_2$  và  $ZrO_2$

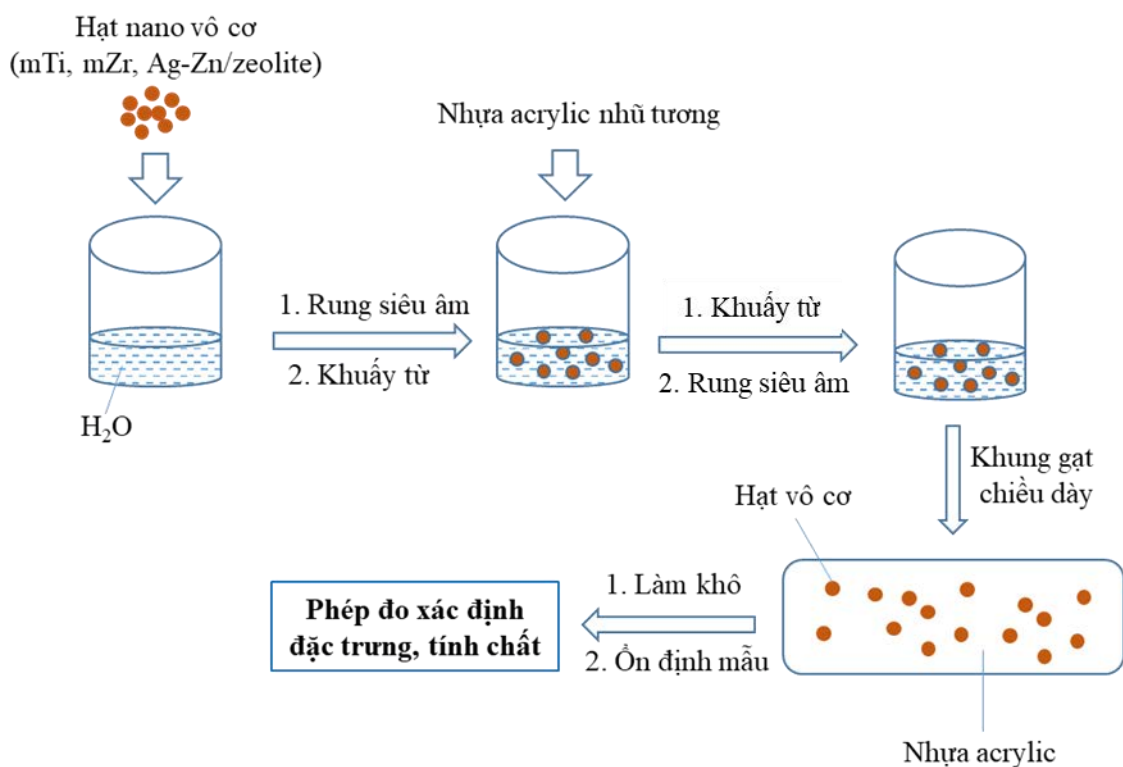
Bảng 2.1. Khối lượng các hợp phần để biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub>

TT	Ký hiệu mẫu	R-TiO <sub>2</sub> (g)	ZrO <sub>2</sub> (g)	KR12 ( $\mu$ L)	TMSPM ( $\mu$ L)	GPTES ( $\mu$ L)	Ethanol (mL)
1	u-Ti	5	-	-	-	-	-
2	mTi3K	5	-	150	-	-	100
3	mTi1T	5	-	-	50	-	100
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 phủ nanocomposite acrylic nhũ tương

Màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương (gọi là màng phủ acrylic) được chế tạo tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST, theo quy trình trình bày trên Hình 2.2.

Theo đó, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ và/hoặc Ag-Zn/zeolite được phân tán trong nước cất theo tỉ lệ khối lượng là 1/5 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). Rồi hỗn hợp tiếp tục 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 vật liệu phủ nanocomposite được trình bày trong Bảng 2.2.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương

Bảng 2.2. Tỷ lệ các hợp phần chế tạo vật liệu phủ nanocomposite acrylic nhũ tương (% kl)

TT	Nhựa acrylic nhũ tương	u-Ti	mTi	u-Zr	mZr	Ag-Zn/zeolite	H <sub>2</sub> O	Ký hiệu
1	100	-	-	-	-	-	-	A0
2	88	2	-	-	-	-	10	AuT
3	88	-	-	2	-	-	10	AuZ
4	97	-	0,5	-	-	-	2,5	A0.5mTi*
5	94	-	1	-	-	-	5	A1mTi*
6	88	-	2	-	-	-	10	A2mTi*
7	76	-	4	-	-	-	20	A4mTi*
8	97	-	-	-	0,5	-	2,5	A0.5mZr*
9	94	-	-	-	1	-	5	A1mZr*
10	88	-	-	-	2	-	10	A2mZr*
11	82	-	-	-	3	-	15	A3mZr*
12	70	-	-	-	5	-	25	A5mZr*



TT	Nhựa acrylic nhũ tương	u-Ti	mTi	u-Zr	mZr	Ag-Zn/zeolite	H <sub>2</sub> O	Ký hiệu
13	94	-	-	-	-	1	5	AZe
14	85	-	2	-	-	0,5	12,5	AmT0.5Ze
15	82	-	2	-	-	1	15	AmT1Ze
16	76	-	2	-	-	2	20	AmT2Ze
17	88	-	1,5	-	0,5	-	10	A15TZ
18	88	-	1	-	1	-	10	A1TZ
19	88	-	0,5	-	1,5	-	10	AT15Z

\*Lưu ý: Ký hiệu từng mẫu của các loại nano biến tính hữu cơ khác nhau sẽ được ký hiệu theo ký hiệu của hạt nano biến tính hữu cơ (Bảng 2.1). Ví dụ: mẫu màng phủ acrylic chứa 0,5 %kl hạt nano mTi3T (số TT 4) sẽ được ký hiệu là A0.5mTi3T.

Tiếp theo, vật liệu phủ được tạo màng lên kính có chiều dày màng ướt 120  $\mu\text{m}$ /lớp (tương đương chiều dày màng sơn khô  $30 \pm 2 \mu\text{m}$ ) bằng khung gạt chiều dày Film Applicator (Erichsen, model 360). Sau khi màng phủ acrylic nanocomposite khô hoàn toàn trong không khí, màng phủ tiếp tục được để ổn định tối thiểu 48 giờ trong điều kiện 25 °C và độ ẩm tương đối 50 %.

#### 2.4. Chế tạo SRP

SRP được chế tạo tại nhiệt độ phòng theo quy trình như sau: đầu tiên, một số phụ gia như phụ gia phá bọt và chất trợ phân tán được phân tán trong nước bằng máy khuấy (Amixtech, model: AD-15-1, Việt Nam) ở tốc độ 400 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó, micro R-TiO<sub>2</sub> (R-706) được thêm vào trong hỗn hợp trên và khuấy ở tốc độ 800 vòng/phút trong 40 phút. Hỗn hợp sau khi khuấy được làm nguội đến nhiệt độ phòng được thêm vào nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia khác (phụ gia hỗ trợ tạo màng, phụ gia thấm ướt, phụ gia diệt khuẩn và phụ gia chống nấm mốc). 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 tiếp tục khuấy tiếp tục ở tốc độ 400 vòng/phút trong 10 phút. Trong cả quá trình, không để nhiệt độ của sơn lớn hơn 40°C. SRP chứa phụ gia nano (nano R-TiO<sub>2</sub> và nano ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ) và phụ gia nano kháng vi sinh vật (SRPK) được tạo thành theo quy trình tương tự (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). Thành phần của hệ sơn được trình bày trong Bảng 2.3.

*Bảng 2.3. Thành phần của các hệ SRP (% kl)*

Hóa chất	SRP0	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
Rocima 363 (Phụ gia kháng nấm)	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Rocima 623 (Phụ gia kháng khuẩn)	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 <sub>2</sub> (R-706)	25	24,5	24	23	24
mTi	-	0,25	0,5	1	0,5
mZr	-	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/cm<sup>2</sup>, độ tiêu hao sơn 125 g/m<sup>2</sup> (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 được nghiền nhỏ cùng nhau trong cối mã nào, 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 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 số hạt và kích thước hạt) và hàm phân bố ngẫu nhiên bằng phần mềm Originlab (dựng biểu đồ phân bố).

#### *2.5.1.4. Giản đồ XRD*

Các đặc trưng và tính chất pha, tinh thể của vật liệu đã được xác định thông qua việc ghi lại giản đồ XRD. Quá trình ghi giản đồ XRD được thực hiện ở nhiệt độ phòng, sử dụng bức xạ 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 bức xạ 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 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 phủ**

### *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 phủ 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 phủ 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 phủ 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 phủ 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 phủ, bề mặt tấm nền phải đảm bảo phẳng, nhẵn và được dưỡng hộ trong 7 ngày.

- *Gia công màng phủ:* Gia công màng phủ 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/m<sup>2</sup> tương

đương với chiều dày màng khô là 50  $\mu\text{m}$ . Màng phủ 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 qua 03 chu kỳ, mỗi 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 phủ 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 phủ

- Thử nghiệm GTTT (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  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Một chu kỳ thử nghiệm gồm 8 giờ chiếu UV ở 60 °C ( $\pm 3$  °C) và 4 giờ ngưng ẩm ở nhiệt độ 50 °C ( $\pm 3$  °C). Mẫu sau khi thử nghiệm được sấy khô đến khối lượng không đổi trong tủ sấy chân không và ổn định ở 25 °C và độ ẩm tương đối 50 % trong 24 giờ cho các thử nghiệm tiếp theo.

- *Đánh giá màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT:*

+ Biến đổi nhóm định chức của màng phủ nanocomposite được xác định bằng phổ hồng ngoại phản xạ toàn phần biến đổi chuỗi 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 phủ trước và sau khi thử nghiệm GTTT, CI và PI thường được sử dụng để đánh giá mức độ suy giảm của polymer [105, 106]. CI và PI của màng phủ 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 ( $3440 \text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2925 \text{ cm}^{-1}$ ) và nhóm carbonyl ( $1730 \text{ cm}^{-1}$ ).

+ Thay đổi khối lượng, tổn hao khối lượng của màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT 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 phủ ban đầu và tại thời điểm t của thử nghiệm GTTT.

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

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

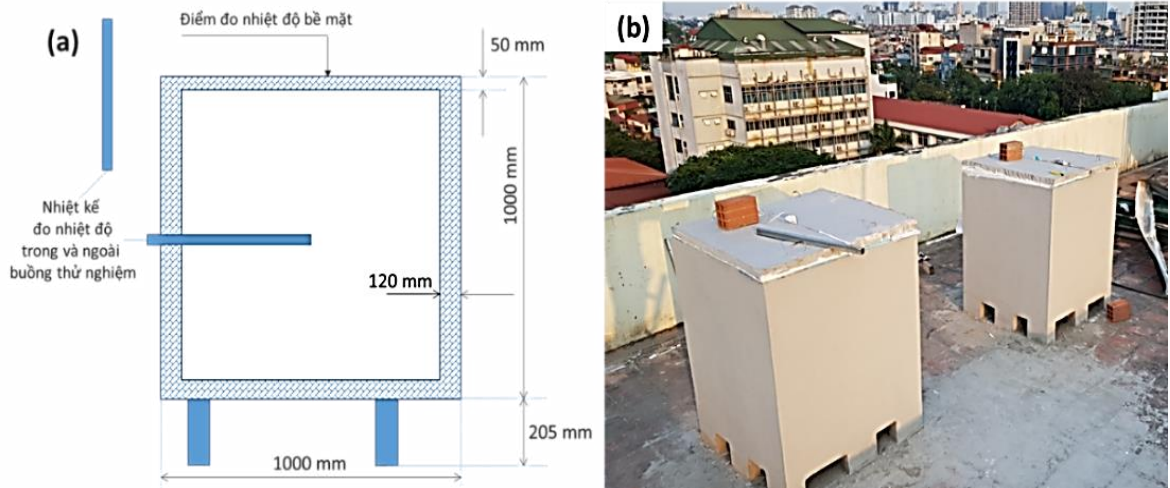
Khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng sơn được xác định dựa trên phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-2600, Nhật Bản) (Xem mục 2.5.1.6).

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

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

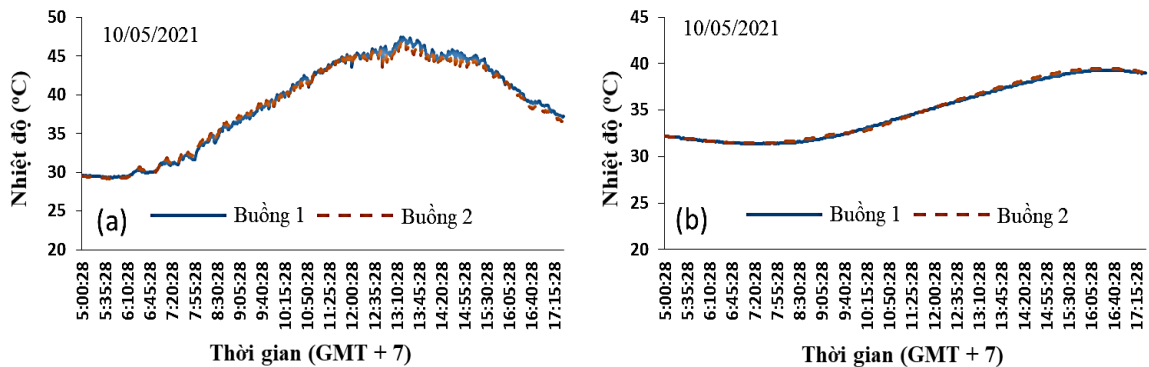
Tính năng làm mát của màng sơn được xác định bằng chênh lệch nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí bên trong buồng thử nghiệm (được phủ SRP) so với buồng đối chứng (được phủ sơn chống thấm trên cơ sở kết hợp nhựa styrene acrylic nhũ tương và xi măng). Nhiệt độ được ghi tự động mỗi phút bằng thiết bị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

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 chát và xử lý bề mặt (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 bức xạ 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 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

Hoạt tính kháng khuẩn trên bề mặt màng phủ được xác định theo phương pháp của 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* (ATCC®25923™) và *E. coli* (ATCC®8739™).

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 số lượng vi khuẩn sống được xác định bằng phương pháp đếm khuẩn lạc.

##### - Xác định hoạt tính kháng nấm mốc

Hoạt tính kháng nấm mốc trên bề mặt màng phủ được xác định theo phương pháp của 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 phủ được xác định với 03 chủng nấm: *Aureobasidium pullulans* (ATCC® 9348™), *Aspergillus niger* (ATCC® 6275™) và *Penicillium Sp* (ATCC® 9849™) 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7
2	K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3
3	MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,5
4	NaNO <sub>3</sub>	2,0
5	KCl	0,5
6	FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,01
7	Đường mía (Saccaroza)	30,0
8	pH (ở 20 °C)	6-6,5

Ngày 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<sup>6</sup>/mL đến 2.10<sup>6</sup>/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*

<b>Cấp</b>	<b>Mô tả</b>
<b>0</b>	Không có nấm mốc phát triển rõ ràng dưới kính hiển vi
<b>1</b>	Có dấu vết sự phát triển dưới kính hiển vi
<b>2a</b>	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
<b>2b</b>	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
<b>3</b>	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

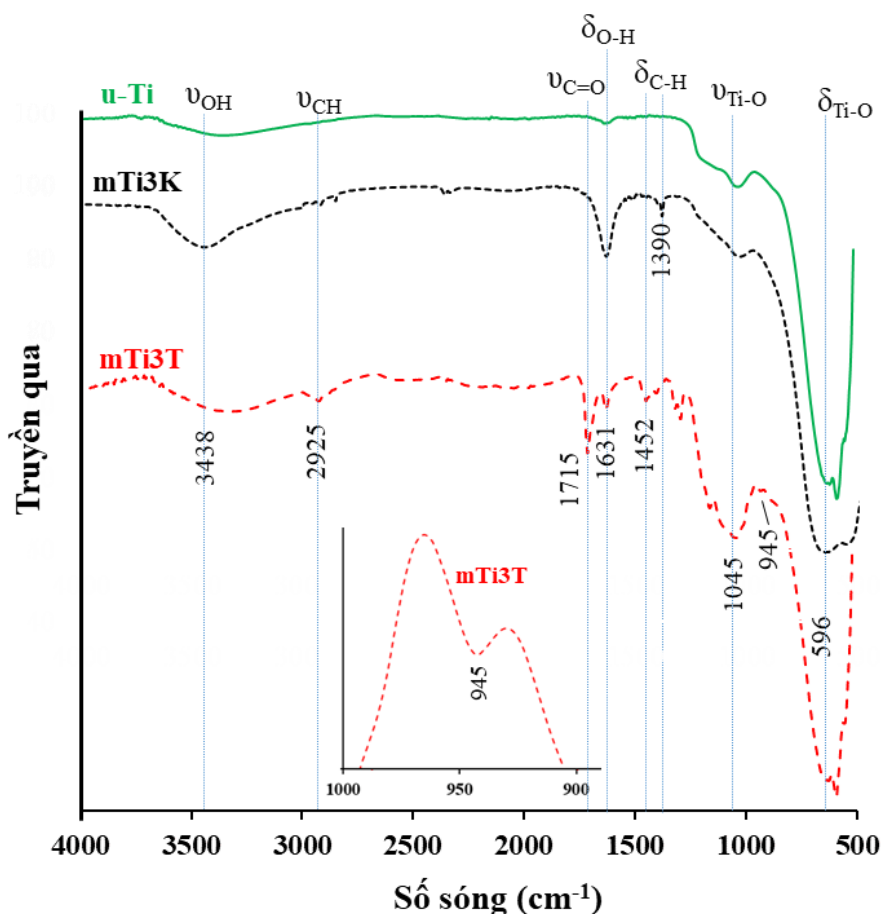
### 3.1. Nghiên cứu biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub>

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

Trong nghiên cứu này, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> sẽ được biến tính với hai tác nhân ghép khác nhau là tác nhân TMSPM và KR12 với hàm lượng tác nhân hữu cơ ban đầu là 3 %kl (so với khối lượng nano R-TiO<sub>2</sub>) (Xem mục 2.2). Các đặc trưng, tính chất của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ được xác định và trình bày trong phần dưới đây.

##### 3.1.1.1. Phân tích phổ FTIR

Phổ FTIR của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với TMSPM/KR12 và hạt nano R-TiO<sub>2</sub> chưa biến tính được trình bày trên Hình 3.1.



Hình 3.1. Phổ FTIR của các hạt nano u-Ti và mTi3K và mTi3T

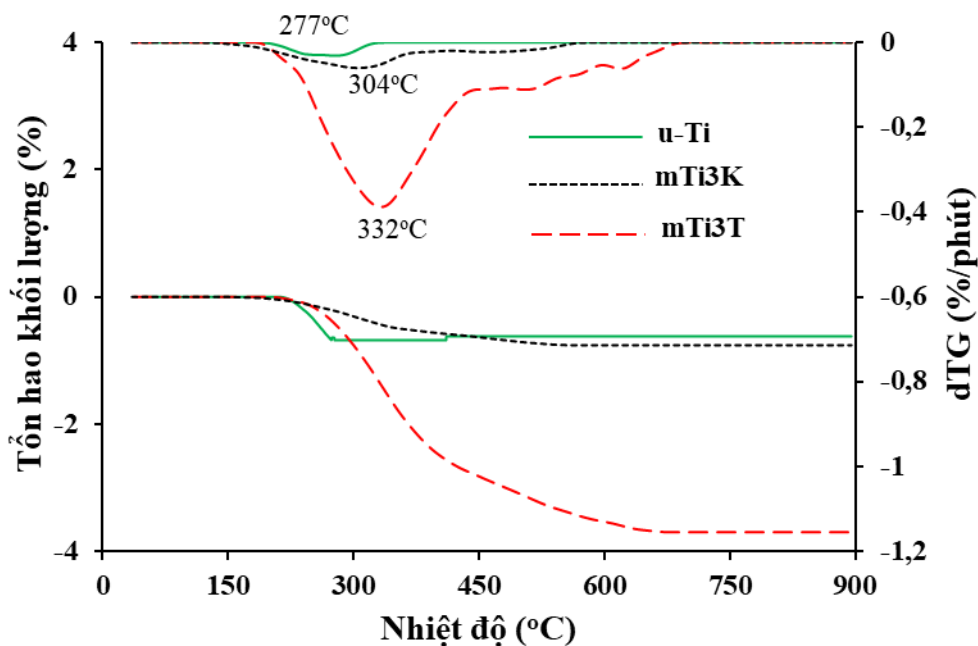
Quan sát phổ FTIR của u-Ti, có thể thấy các đỉnh hấp thụ tại các số sóng 3438, 1631 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho hấp thụ của dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm O-H có trên bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub>. Ngoài ra, còn có dao động đặc trưng của liên kết Ti-O trong nano R-TiO<sub>2</sub> tại các số sóng 1045 và 596 cm<sup>-1</sup> [86].

Phổ FTIR của mTi3K có đầy đủ các vân phổ với đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các liên kết như O-H, Ti-O có trong hạt nano R-TiO<sub>2</sub>. So với phổ FTIR của u-Ti, phổ FTIR của mTi3K có các vân phổ mới tại các số sóng 2925 cm<sup>-1</sup> và 1383 cm<sup>-1</sup> 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 cho thấy sự xuất hiện của tác nhân KR12 trong thành phần của hạt nano sau biến tính.

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 1390 cm<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> được tạo nên do dao động hóa trị của liên kết C=O trong nhóm carbonyl. Các hấp thụ đặc trưng này là của liên kết hóa học có trong tác nhân ghép TMSPM. Đặc biệt, trên phổ FTIR của hạt nano mTi3T, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại 945 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho liên kết Ti – O – Si [86, 87]. Kết quả này đã chứng minh tác nhân TMSPM đã được ghép thành công lên bề mặt hạt nano R-TiO<sub>2</sub>.

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

Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> được xác định dựa vào giản đồ TGA của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> trước và sau biến tính hữu cơ (Hình 3.2).



Hình 3.2. Giản đồ TGA và giản đồ dTG của hạt nano u-Ti, mTi3K và mTi3T

Quan sát Hình 3.2 ta thấy hạt các hạt nano u-Ti bị tổn 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 tổn 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. Tổn 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-TiO<sub>2</sub> [85]. Trong khi đó, mẫu nano mTi3T hoặc mTi3K lần lượt bị tổn hao khối lượng lần lượt là 3,6 % và 0,75 % trong dải nhiệt độ 200 – 600 °C với nhiệt độ phân hủy cực đại lần lượt ở 322 °C và 304 °C. Tổn hao khối lượng của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ có thể do bốc hơi nước hấp phụ trên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và phân hủy nhiệt tác nhân biến tính hữu cơ (TMSPM/KR12) ghép vào bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>, tạo thành các hợp chất thấp phân tử, dễ bay hơi. Dựa vào tổn hao khối lượng của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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]:

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

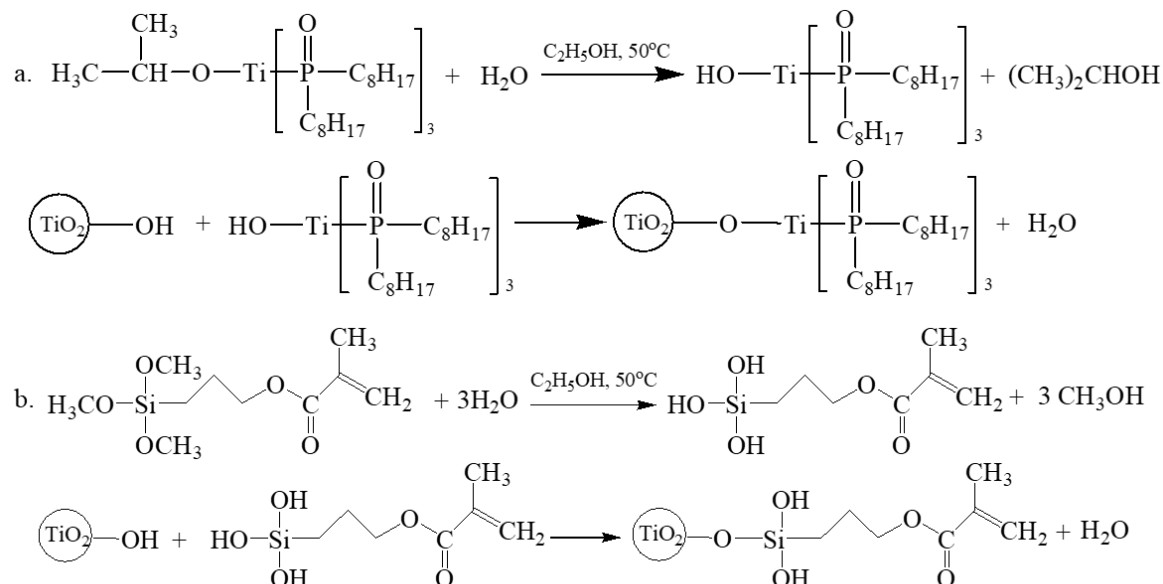
Trong đó:  $\Delta m$  là khối lượng mẫu bị tổn hao trong khoảng nhiệt độ 100 – 900°C,  $M_{\text{tác nhân}}$  là khối lượng phân tử của tác nhân ghép. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> được trình bày trong Bảng 3.1.

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

Mẫu	Tổn hao khối lượng tại 900°C (%)	Nhiệt độ phân hủy cực đại (°C)	Khối lượng phân tử tác nhân ghép (đ.v.C)	Hàm lượng tác nhân được ghép lên bề mặt hạt	
				(mmol/g)	mg/g
u-Ti	0,62	277	-	-	-
mTi3K	0,75	304	1311	10 <sup>-3</sup>	1,3
mTi3T	3,6	322	248	0,122	29,8

Quan sát Bảng 3.1 ta thấy hàm lượng tác nhân KR12 được ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> khá thấp, ít hơn rất nhiều so với hàm lượng TMSPM ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>. 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-TiO<sub>2</sub>. Các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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 -O-H có trên bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> (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.



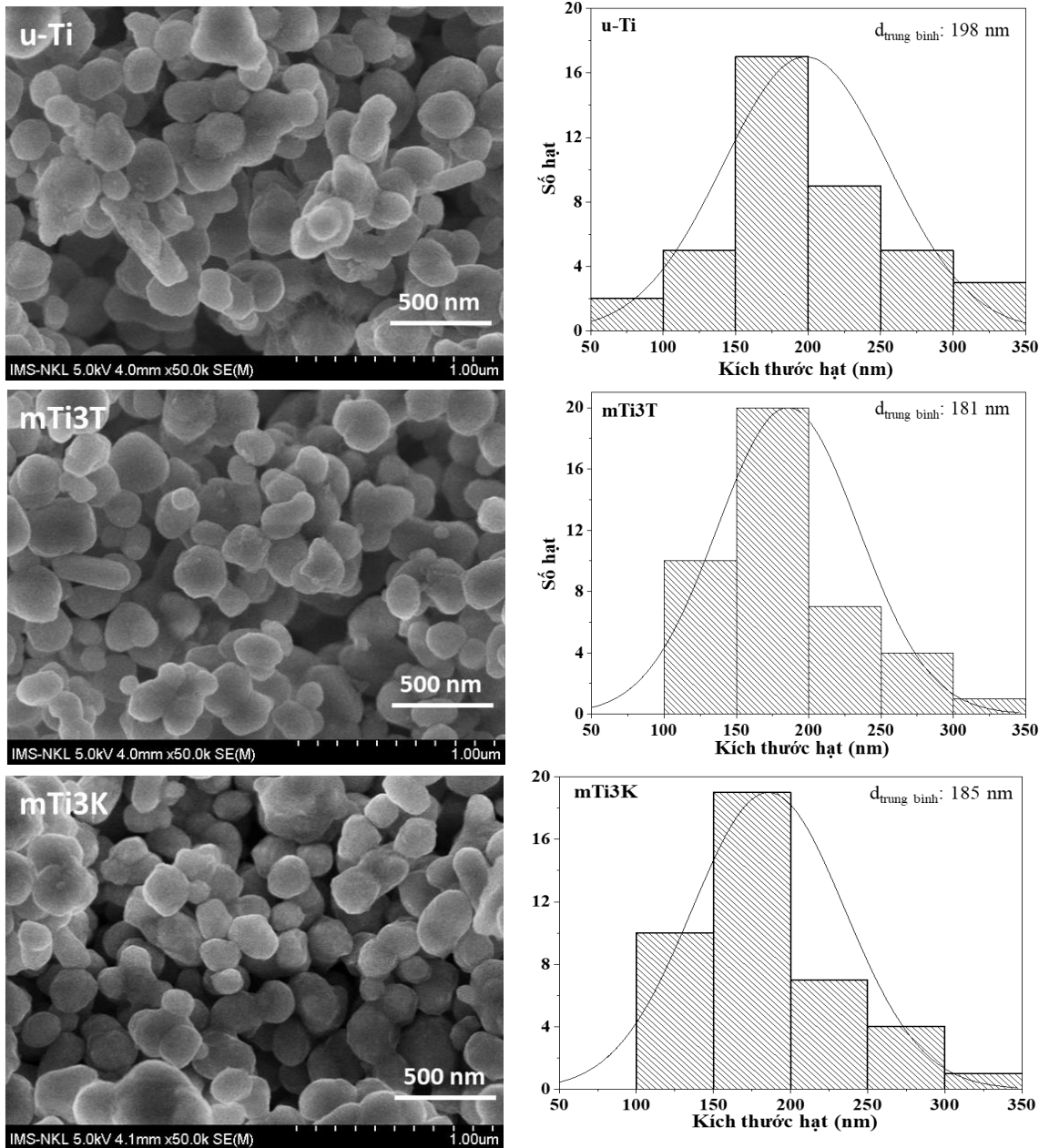
Hình 3.3. Sơ đồ minh họa cơ chế biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> với KR12 (a)/TMSPM (b)

### 3.1.1.3. Phân tích hình thái học

Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> trước và sau khi biến tính hữu cơ với TMSPM/KR12 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-TiO<sub>2</sub> không có tác động đáng kể đến hình dạng 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 trung bình của các hạt nano đã giảm xuống, khoảng 180 – 185 nm. Đáng chú ý, sau khi biến tính hữu cơ, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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 (> 300 nm) 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-TiO<sub>2</sub>.

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-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ so với hạt nano u-Ti.

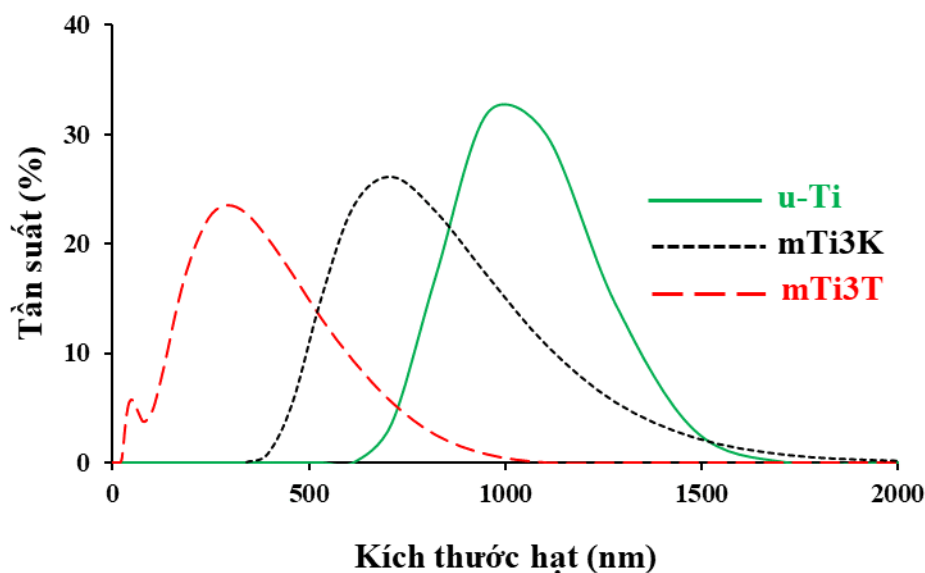


Hình 3.4. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt nano u-Ti, mTi3T và mTi3K

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

Gián đồ phân bố kích thước hạt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> chưa biến tính và sau khi biến tính hữu cơ được trình bày trên Hình 3.5. Khoảng phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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

bộ 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-TiO<sub>2</sub> đã giảm xuống. Khoảng phân bố của các hạt nano mTi3K là 342 – 1990 nm với kích thước hạt trung bình là 788 nm, trong khi, với các hạt nano mTi3T, kích thước hạt trung bình lần lượt là 24 – 955 nm và 284 nm.



Hình 3.5. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Ti, mTi3T và mTi3K

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

TT	Mẫu	Khoảng phân bố kích thước hạt (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 5 lần so với kích thước trung bình ban đầu của hạt nano u-Ti (kích thước trung bình của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> là 198 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 2/3 và 1/3 so với các hạt u-Ti. Các hạt nano oxide kim loại nói chung và hạt nano R-TiO<sub>2</sub> nói riêng có năng

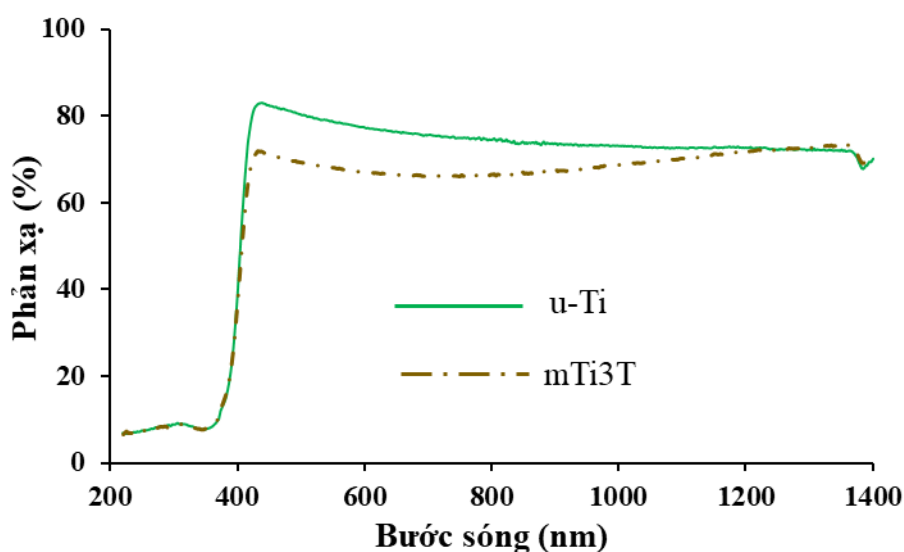


lượng bề mặt lớn. Do đó, khi phân tán vào nước, chúng dễ dàng kết tụ lại với nhau thành hạt lớn hơn để giảm năng lượng bề mặt. Quá trình biến tính hữu cơ bề mặt hạt nano giúp làm giảm năng lượng bề mặt [44, 45, 57, 86, 87]. Mặt khác, phân tích phổ FTIR cho thấy (mục 3.1.1.1), trong mTi3K và mTi3T vẫn còn nhóm –O-H (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-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ khi phân tán trong nước.

Các hạt nano mTi3T có khả năng phân tán trong nước tốt hơn so với hạt nano mTi3K là do hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép thành công lên bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> lớn hơn (mục 3.1.1.2). Do đó, hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với 3 %kl TMSPM (mTi3T) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

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.

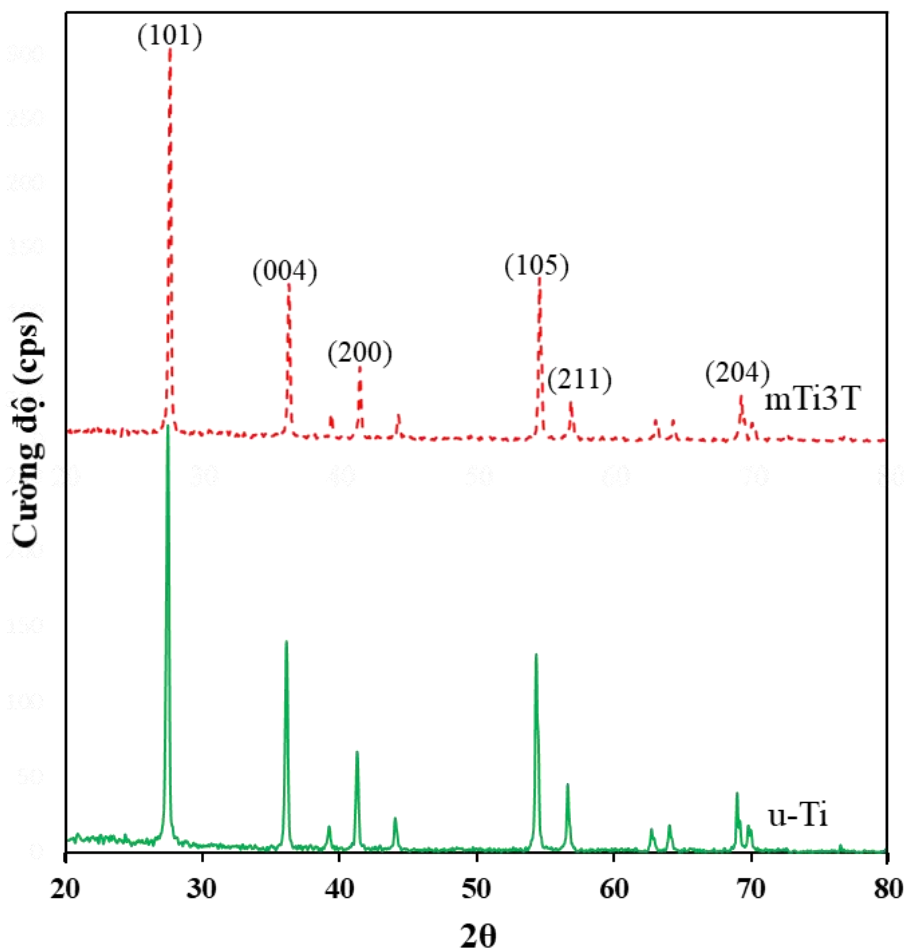


Hình 3.6. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của các hạt nano u-Ti và mTi3T

Có thể thấy khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của hạt nano mTi3T thấp hơn so với hạt nano u-Ti một chút. 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, làm giảm khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ 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 bức xạ 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.



Hình 3.7. Giản đồ XRD của nano u-Ti và mTi3T

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-TiO<sub>2</sub> bằng tác nhân TMSPM không làm thay đổi/ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của hạt nano R-TiO<sub>2</sub>.

Như vậy, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> đã được biến tính với tác nhân KR12 hoặc TMSPM. Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, khi biến tính nano R-TiO<sub>2</sub> với 3 %kl tác nhân ghép (so với khối lượng nano R-TiO<sub>2</sub>), hàm lượng tác nhân KR12 và TMSPM ghép vào bề mặt hạt nano R-TiO<sub>2</sub> lần lượt là 10<sup>-3</sup> và 0,122 mmol/g (tương đương với 1,3 mg/g và 29,8 mg/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 bức xạ 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

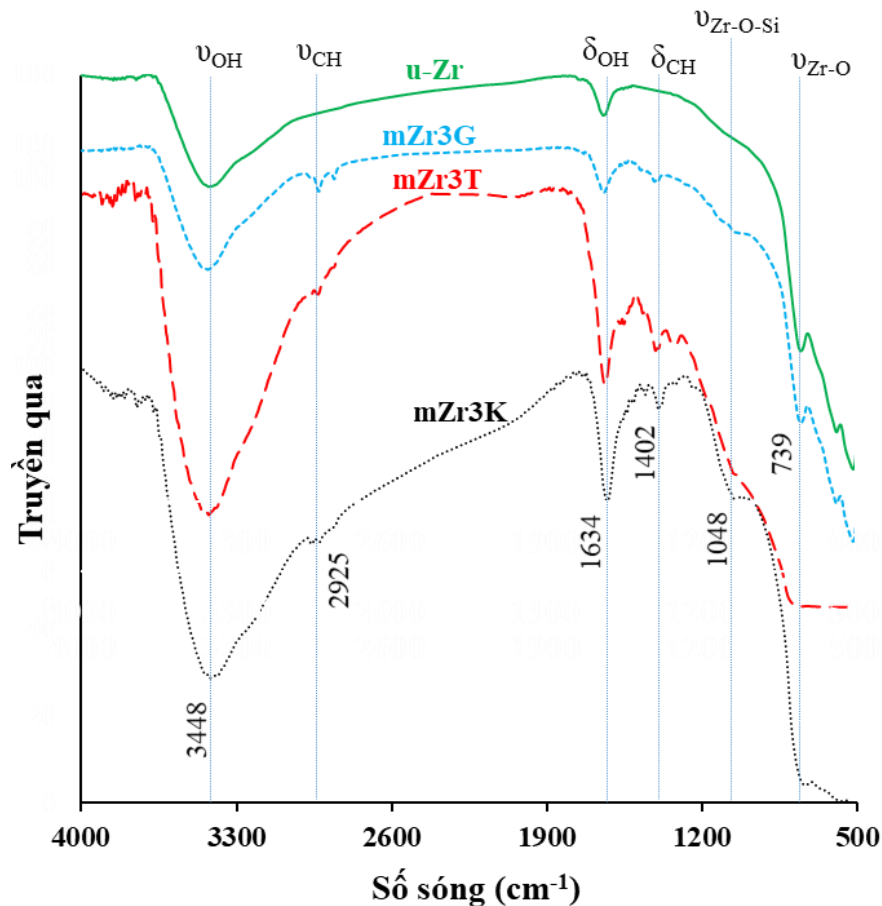
năng ghép vào bề mặt hạt nano  $R\text{-TiO}_2$  tốt hơn so với tác nhân KR12, khả năng phân tán trong nước và ổn định của hạt nano  $m\text{Ti}_3\text{T}$  tốt hơn so với hạt  $m\text{Ti}_3\text{K}$ . Vì vậy, tác nhân ghép TMSPM được lựa chọn để biến tính hữu cơ bề mặt hạt nano  $R\text{-TiO}_2$  cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.1.2. Đặc trưng, tính chất của hạt nano $\text{ZrO}_2$ biến tính hữu cơ

Trong nghiên cứu này, các hạt nano  $\text{ZrO}_2$  đã được biến tính với 3 loại tác nhân khác nhau là TMSPM, KR12 và GPTES với hàm lượng tác nhân hữu cơ ban đầu là 3 %kl (so với khối lượng nano  $\text{ZrO}_2$ ) (xem mục 2.2). Các đặc trưng, tính chất của hạt nano  $m\text{Zr}$  được trình bày dưới đây.

#### 3.1.2.1. Phân tích phổ FTIR

Phổ FTIR của các hạt nano nano  $\text{ZrO}_2$  trước và sau khi 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 u-Zr, mZr3K, mZr3T và mZr3G

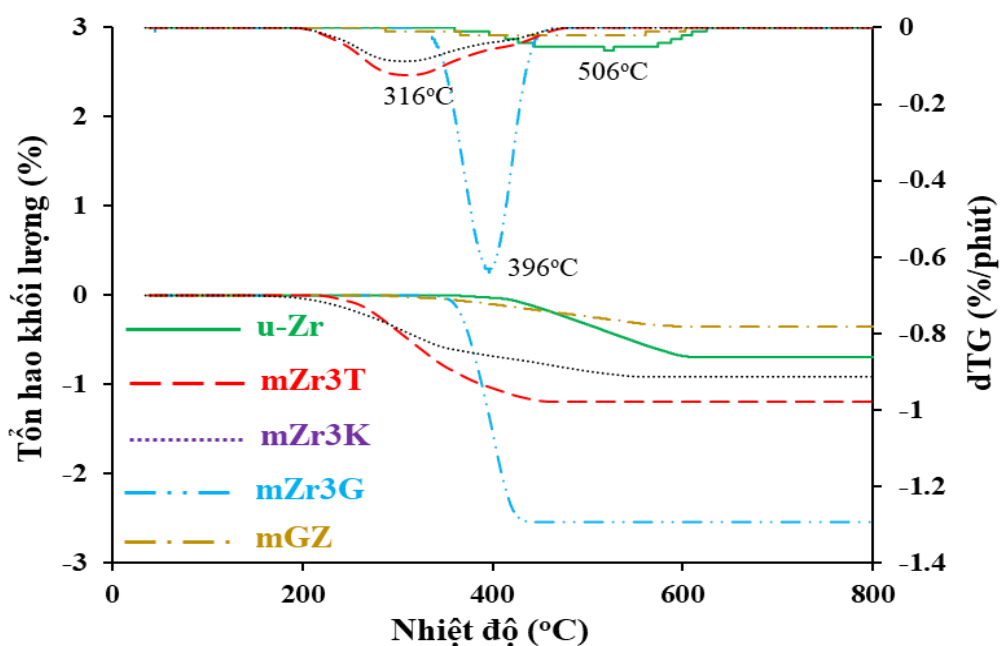
Quan sát phổ FTIR của hạt nano u-Zr và nano mZr, có thể thấy trên các phổ này đều có vân phổ ở số sóng  $3448\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết O – H có trên bề mặt hạt nano  $\text{ZrO}_2$  hoặc sự ngưng tụ không hoàn toàn khi biến tính hữu cơ hạt nano  $\text{ZrO}_2$  [14].

Đỉnh hấp thụ ở  $1634\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết O – H trên bề mặt hạt nano  $\text{ZrO}_2$ . Ngoài ra, trong phổ FTIR của hạt nano u-Zr và nano mZr đều có sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ ở các số sóng  $739\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết Zr – O có trong hạt nano  $\text{ZrO}_2$  [106].

So với phổ FTIR của hạt nano u-Zr, phổ FTIR của nano mZr có xuất hiện các đỉnh hấp thụ mới ở  $2925$  và  $1402\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết C – H (nhóm  $\text{CH}_2$ ) 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  $1048\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho liên kết Zr – O – Si [93]. Trong phổ của mZr3K cũng xuất hiện đỉnh hấp thụ ở  $1045\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Ti – O – Zr [86]. Kết quả này là minh chứng cho các hạt nano  $\text{ZrO}_2$  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 $\text{ZrO}_2$

Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano  $\text{ZrO}_2$  được xác định dựa vào giản đồ TGA và giản đồ dTG của các hạt nano  $\text{ZrO}_2$  trước và sau biến tính hữu cơ (Hình 3.9).



Hình 3.9. Giản đồ TGA và giản đồ dTG của các hạt nano u-Zr, mZr3K, mZr3T, mZr3G và 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  $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  với nhiệt độ phân hủy cực đại ở  $506^{\circ}\text{C}$ . 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  $\text{ZrO}_2$  [107]. Dễ dàng

nhận thấy, hình dạng của giản đồ TGA của các hạt mGZ cũng tương tự đối với các hạt nano u-Zr. Tồn 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 ngưng tụ 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.

Tồn hao khối lượng của hạt nano mZr có thể do mất nước hấp phụ trên bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub> và phân hủy tác nhân biến tính hữu cơ (TMSPM/KR12/GPTES) ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub>, tạo thành các hợp chất thấp phân tử, dễ bay hơi. Thời điểm bắt đầu tồn 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 ZrO<sub>2</sub> chưa cao, còn nhiều nhóm OH tự do, dễ tạo liên kết hydro và lượng nước bị hấp phụ trên bề mặt của hạt nano biến tính hữu cơ nhiều.

Dựa vào tồn hao khối lượng của hạt nano ZrO<sub>2</sub> trước và sau khi biến tính có thể tính được lượng tác nhân ghép trên bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub> theo công thức (6) (ở mục 3.1.1.2). Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub> được trình bày trong Bảng 3.3.

*Bảng 3.3. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano ZrO<sub>2</sub>*

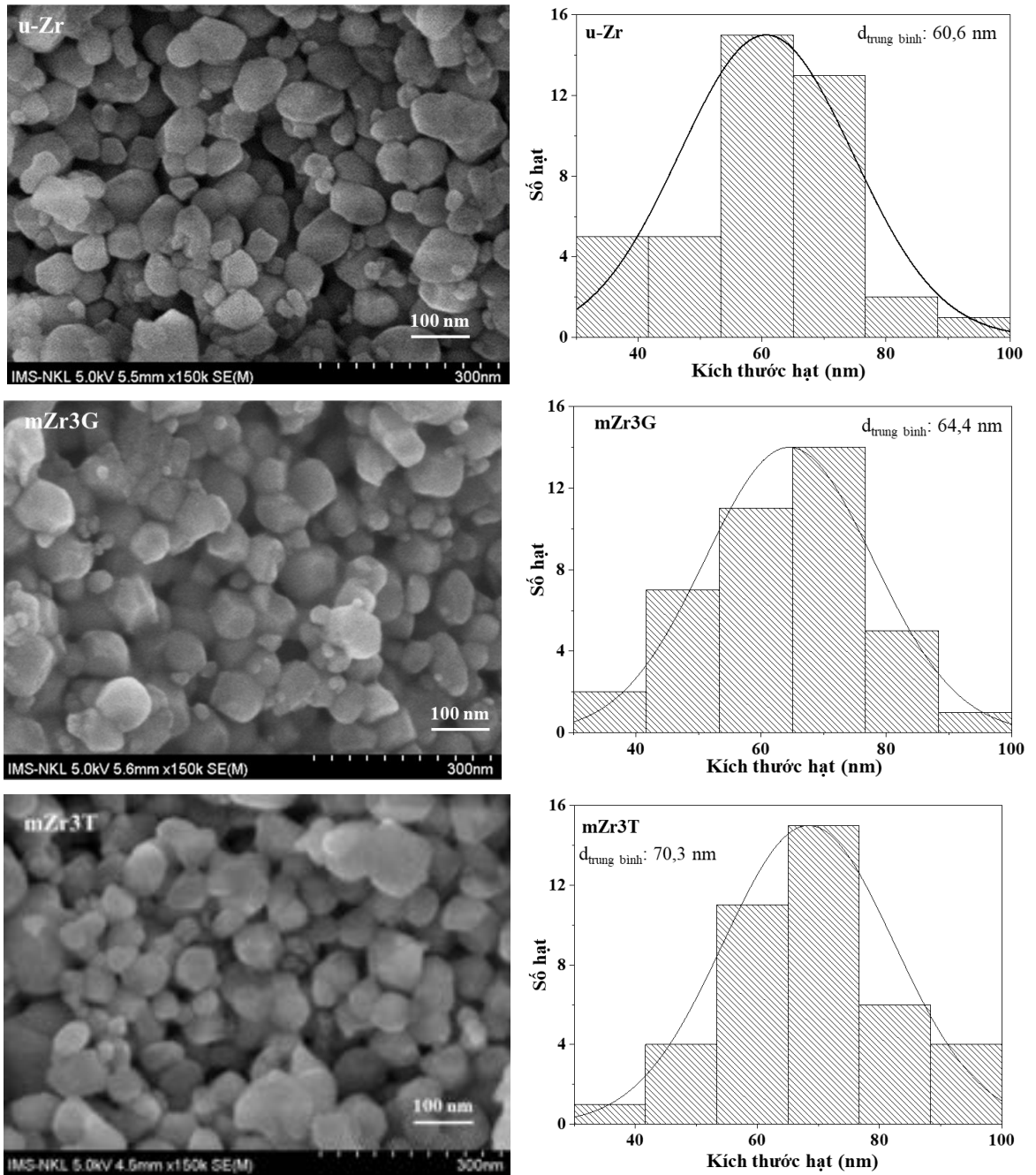
Mẫu	Tồn hao khối lượng tại 900°C (%)	Nhiệt độ phân hủy cực đại (°C)	Khối lượng phân tử tác nhân ghép (đ.v.C)	Hàm lượng tác nhân được ghép lên bề mặt hạt	
				(mmol/g)	(mg/g)
u-Zr	0,69	506	-	-	-
mZr3K	0,91	308	1311	1,6.10 <sup>-3</sup>	2,1
mZr3T	1,19	316	248	0,02	5,0
mZr3G	2,54	396	278	0,068	18,9

Quan sát Bảng 3.3 ta thấy hàm lượng tác nhân KR12 ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub> khá thấp, ít hơn rất nhiều so với hàm lượng TMSPM và GPTES ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub>. 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.

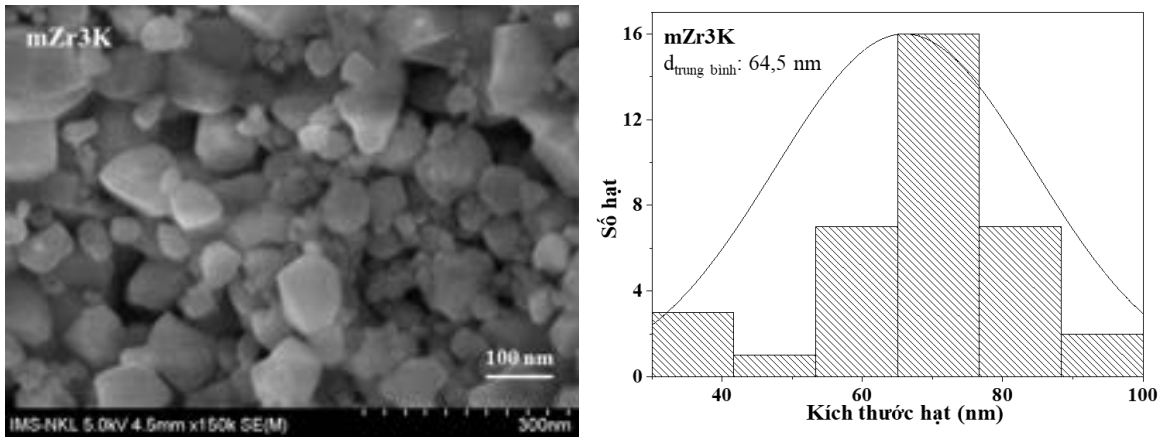
### 3.1.2.3. Phân tích hình thái học

Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano u-Zr và nano mZr được trình bày trên Hình 3.10.



Hình 3.10. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano u-Zr, mZr3T, mZr3K và mZr3G



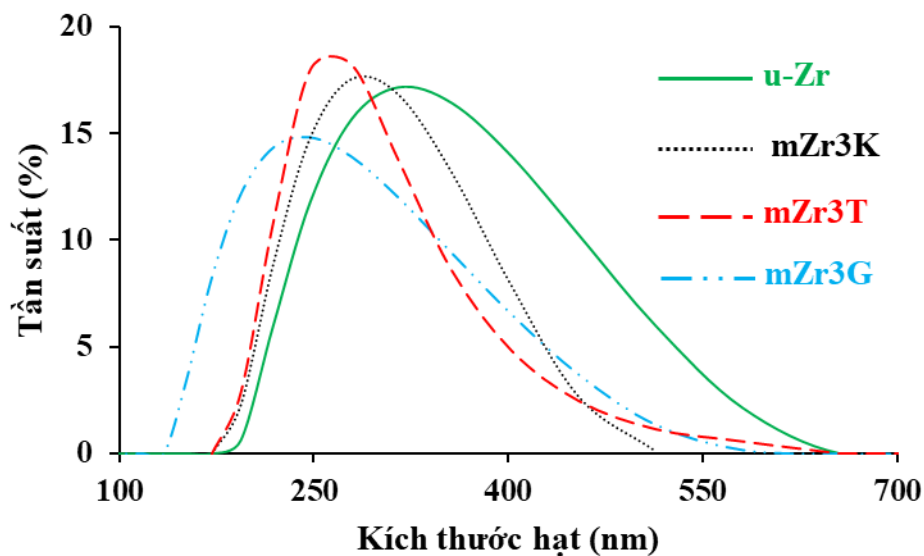


Hình 3.10 (tiếp). Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano mZr3K

Có thể thấy, các hạt nano u-Zr có kích thước khá đồng đều, nằm trong khoảng 30 – 100 nm, với kích thước trung bình là 60,6 nm. Các hạt ZrO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> tăng lên một chút 4 - 10nm (tùy thuộc vào 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 giản đồ phân bố kích thước hạt

Giản đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Zr và nano mZr 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 mZr được trình bày trong Bảng 3.4.



Hình 3.11. Giản đồ phân bố kích thước hạt của các hạt nano u-Zr, mZr3T, mZr3K và mZr3G

*Bảng 3.4. Kích thước hạt trung bình của các hạt nano ZrO<sub>2</sub> trước và sau khi biến tính hữu cơ được phân tán trong nước*

<b>TT</b>	<b>Mẫu</b>	<b>Khoảng phân bố kích thước hạt (nm)</b>	<b>Kích thước hạt trung bình (nm)</b>
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 mZr 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<sub>2</sub> 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).

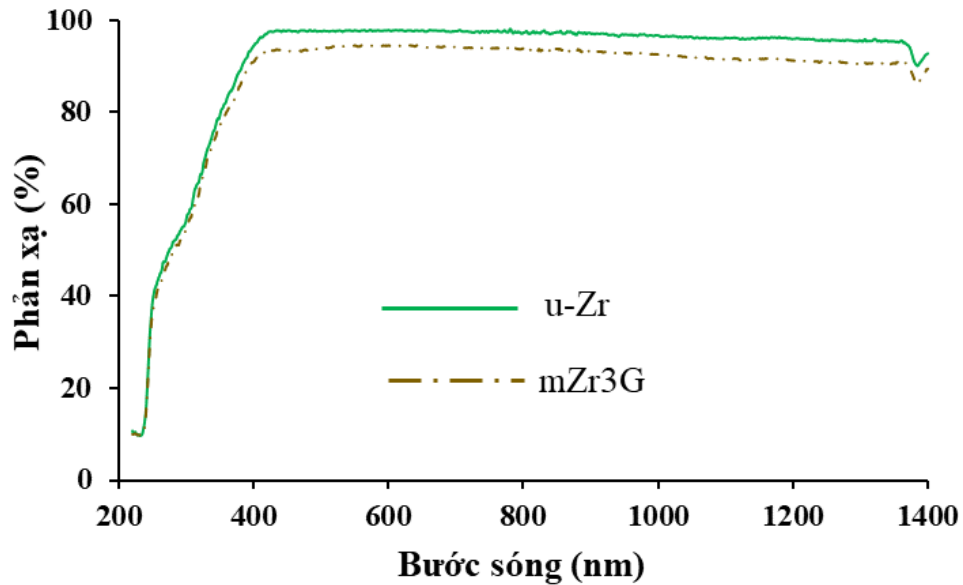
*Như vậy, khi biến tính hữu cơ hạt nano ZrO<sub>2</sub> bằng các tác nhân khác nhau: GPTES, TMSPM và KR12, hàm lượng GPTES ghép vào bề mặt hạt nano ZrO<sub>2</sub> tốt nhất. Hạt nano ZrO<sub>2</sub> biến tính GPTES có khả năng phân tán trong nước tốt nhất. Do đó, tác nhân hữu cơ biến tính hạt nano ZrO<sub>2</sub> 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 bức xạ của các hạt nano mZr3G thấp hơn so với hạt nano u-Zr một chút, nhưng không đáng kể. 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 bức xạ 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 bức xạ của hạt nano u-Zr và mZr3G không cao.



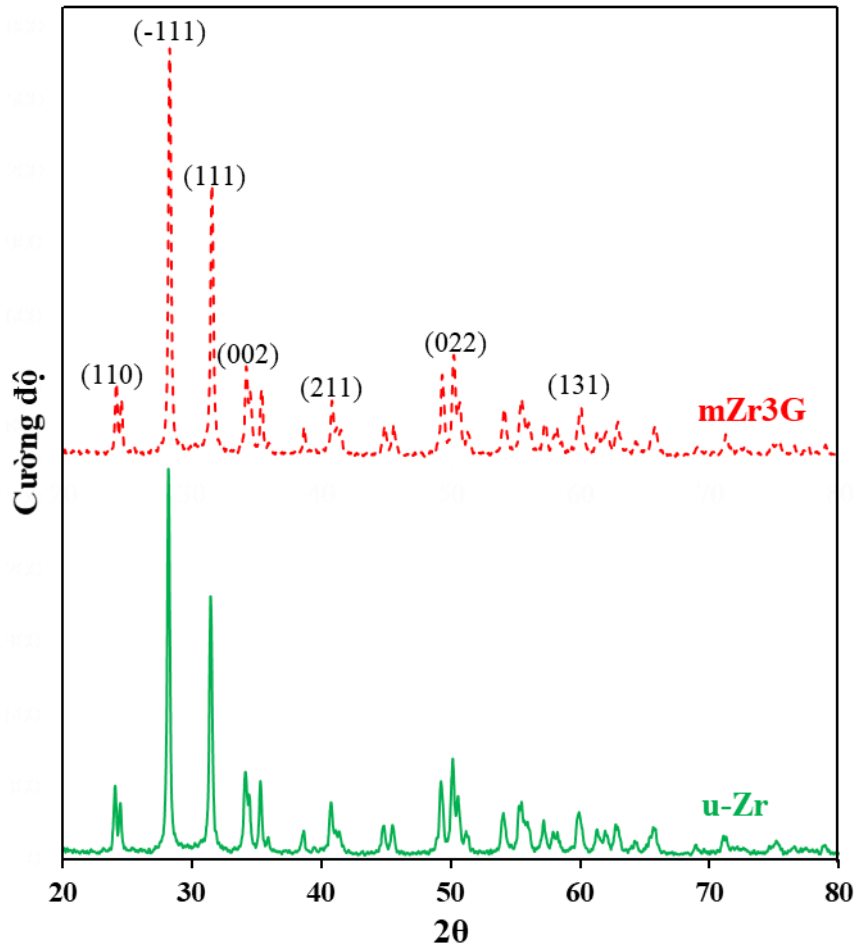
Hình 3.12. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của các hạt nano u-Zr và mZr3G

So với mức độ giảm khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của các hạt nano mZr3G, các hạt nano mTi3T có mức độ giảm khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ 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-TiO<sub>2</sub> đạt 0,122 mmol/g (tương đương 29,8 mg/g). Trong khi lượng GPTES ghép vào bề mặt các hạt nano ZrO<sub>2</sub> là 0,068 mmol/g (tương đương 18,9 mg/g). Tuy nhiên, mức độ giảm khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ 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<sub>2</sub>, R-TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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. 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<sub>2</sub> 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°; 55,47°; 55,95°; 57,20°; 57,91°; 58,31°; 59,94°; 62,02°; 65,70°; 71,27° và 75,23° 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  $ZrO_2$ .



Hình 3.13. Giảm đồ XRD của các nano u-Zr và mZr3G

Như vậy, kết quả nghiên cứu biến tính hữu cơ bề mặt các hạt nano  $ZrO_2$  bằng các tác nhân ghép KR12, TMSPM, GPTES cho thấy, 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 phân xạ khuếch tán bức xạ 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 nanocomposite acrylic nhũ tương

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

Tính chất của màng phủ nanocomposite phụ thuộc 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 phủ, các hạt nano oxide kim loại 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 phủ (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 sản phẩm không tương hợp với polyacrylic nhũ tương hình thành pha thứ ba trong màng phủ làm giảm tính chất của màng phủ. Mặt khác, để tối ưu tính chất của màng phủ cần xác định hàm lượng thích hợp các hạt nano biến tính hữu cơ đưa vào màng phủ. Ở hàm lượng thích hợp, cấu trúc của màng phủ sẽ chặt khít và liên tục, làm tăng các tính chất của màng phủ. 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 phủ. Mặt khác, trong nghiên cứu này định hướng chế tạo màng phủ ứng dụng ngoài trời cho các công trình xây dựng kiến trúc, nên khả năng chống mài mòn (tác động của gió, bụi) là một trong các thông số tính chất cơ lý cần được quan tâm lưu ý. Do vậy, độ bền mài mòn cát rơi được lựa chọn 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-TiO<sub>2</sub> – xem Bảng 2.1) biến tính hạt nano R-TiO<sub>2</sub> đến độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương (gọi tắt là màng phủ acrylic) chứa 2 % kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> (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 phủ acrylic chứa hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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.

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

<b>Mẫu</b>	<b>Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)</b>	<b>ANOVA một chiều</b>
A0	84 ± 3,35	<i>Thống kê F: 287,8</i> <i>Giá trị p: 8,1.10<sup>-24</sup></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 phủ acrylic được cải thiện khi có mặt các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>. So với màng phủ A0, màng phủ AuT có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn 1,6 lần. Điều này được giải thích bởi các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> là tác nhân vô cơ có độ cứng cao hơn nhựa acrylic. Vì vậy, khi đưa vào các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>, chúng sẽ làm tăng độ cứng và độ bền mài mòn của màng phủ. Mặt khác, do các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> có kích thước nhỏ nên dễ dàng điền đầy vào các khuyết tật, vi lỗ trong màng phủ, dẫn đến cấu trúc của màng phủ chặt chẽ hơn, góp phần tăng tính chất cơ học như độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ [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 phủ [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 phủ acrylic chứa hạt nano mTi sẽ cao hơn so với màng phủ 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 phủ acrylic nhũ tương chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> khác nhau

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

Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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 phủ A2mTi10T và A2mTi20T không có sự khác biệt rõ rệt, Bảng 3.5 cho thấy, khi tăng hàm lượng tác nhân TMSPM từ 1 % kl

lên 3 % kl, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ tăng gần 10 %, từ 174 L/mil lên 187 L/mil. Khi tiếp tục tăng hàm lượng tác nhân để biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub>, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ lại giảm. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A2mTi5T giảm hơn 30 % so với màng phủ A2mTi3T, đạt 142 L/mil. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ không thay đổi khi hàm lượng tác nhân TMSPM biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> tiếp tục tăng lên 10 % kl và 20 % kl, đạt ~ 125 L/mil, bằng 2/3 giá trị độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A2mTi3T.

Khi biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> bằng tác nhân TMSPM, tác nhân ghép đóng vai trò là cầu nối giữa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và polyacrylic. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng TMSPM lên cao (trên 3 %kl), độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic có xu hướng giảm. Có thể là do 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-TiO<sub>2</sub> làm giảm tính chất của hạt nano R-TiO<sub>2</sub>. Và/hoặc lượng dư TMSPM bị polymer hóa tạo thành một loại polymer không tương hợp/trộn hợp được với acrylic như tương, hình 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 phủ. Vì vậy, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ

Tính chất màng phủ nói chung và độ bền mài mòn của màng phủ acrylic phụ thuộc nhiều vào hàm lượng các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính. Bảng 3.7 trình bày độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa 0,5 %, 1 %, 2 % và 4 % hạt nano mTi3T (Bảng 2.2).

*Bảng 3.7.* Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic như tương chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau

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

Kết quả kiểm tra phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị thống kê  $F=23,1$  và giá trị  $p = 4,6 \cdot 10^{-24}$  ( $< 0,05$ ) cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của các màng phủ 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 rơi giữa các mẫu màng phủ acrylic có hàm lượng nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính khác nhau (Bảng 3.8).

*Bảng 3.8.* Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau

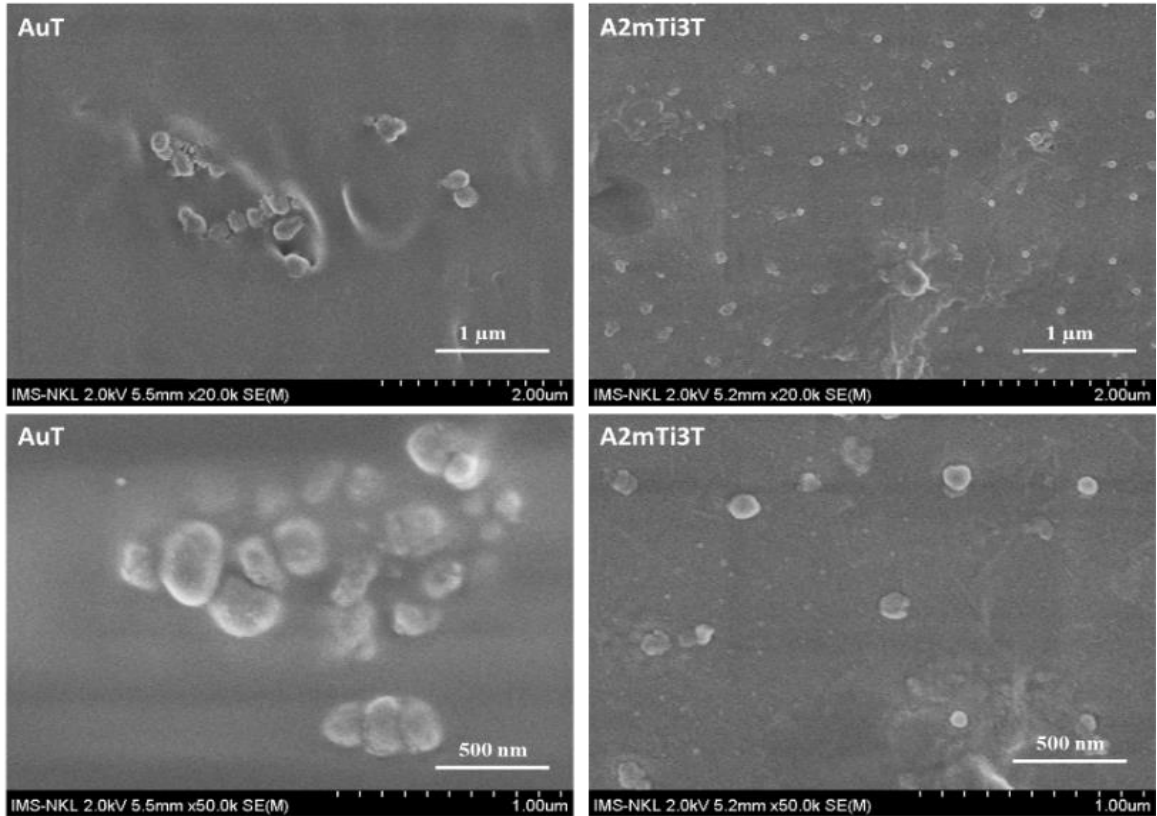
Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A0.5mTi3T và A1mTi3T	6,1	0,002	$p < 0,05$
A0.5mTi3T và A2mTi3T	11,8	0,001	$p < 0,05$
A0.5mTi3T và A4mTi3T	6,2	0,002	$p < 0,05$
A1mTi3T và A2mTi3T	5,7	0,004	$p < 0,05$
A1mTi3T và A4mTi3T	0,1	0,899	Không có sự khác biệt
A2mTi3T 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 rơi của các màng phủ chứa các hàm lượng khác nhau hạt nano mTi3T có sự khác biệt, ngoại trừ 2 màng phủ A1mTi3T và A4mTi3T. Theo số liệu trong Bảng 3.7, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic nhũ tương tăng khi tăng hàm lượng các hạt nano mTi3T. Tuy nhiên, khi hàm lượng các hạt nano mTi3T tăng lên 4 %kl, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A4mTi3T lại giảm 10% giá trị so với màng phủ A2mTi3T. Màng phủ A2mTi3T có độ bền mài mòn cát rơi lớn nhất, đạt 187 L/mil, cao hơn độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A0.5mTi3T và A1mTi3T lần lượt là 10 và 20%. Khi màng phủ có hàm lượng các hạt nano mTi3T, tác nhân ghép silane TMSPM đóng vai trò tăng cường phân tán, giúp cải thiện tương tác pha vô cơ mTi3T và nền polymer acrylic giúp cho các hạt nano mTi3T có thể điền đầy vào các khuyết tật, vi lỗ trong màng phủ acrylic, làm cho cấu trúc của màng phủ trở nên chặt chẽ, liên tục và đồng nhất hơn. Ngoài ra, hạt nano mTi3T còn đóng vai trò là tác nhân gia cường cho màng phủ acrylic, do đó, góp phần nâng cao độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng hàm lượng các hạt nano mTi3T lên 4 %kl, có thể xảy ra hiện tượng kết tụ các

hạt nano mTi3T, dẫn đến giảm khả năng phân tán, tạo ứng suất nội, khuyết tật trong màng phủ, giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic. Vì vậy, màng phủ A2mTi3T được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Ảnh FESEM của màng phủ AuT và A2mTi3T được trình bày trên Hình 3.14.



Hình 3.14. Ảnh FESEM của màng phủ AuT và A2mTi3T

Có thể thấy màng phủ AuT có các hạt nano u-Ti bị kết tụ tạo thành các hạt với kích thước lớn hơn. Sau khi được biến tính hữu cơ, các hạt nano mTi3T đã phân tán trong màng phủ A2mTi3T khá đồng đều với kích thước hạt khoảng 100 nm và ít bị kết tụ hơn so với các hạt u-Ti trong màng phủ AuT.

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

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

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

Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A0, AuT và màng phủ acrylic chứa 2 % kl hạt nano ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> – xem Bảng 2.1 và Bảng 2.2) được trình bày trong Bảng 3.9.

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

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

Kết quả phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị thống kê F = 316 và giá trị p = 2,2.10<sup>-24</sup> cho thấy có sự khác biệt về giá trị độ bền mài mòn cát rơi giữa các mẫu màng phủ. Kết quả phân tích chuyên sâu (post-hoc) Tukey HSD của độ bền mài mòn cát rơi màng phủ acrylic chứa các hạt nano ZrO<sub>2</sub> khác nhau được trình bày trong Bảng 3.10. Số liệu trong các Bảng 3.9 và Bảng 3.10 cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ AuZ (84 L/mil) và màng phủ A0 (77 L/mil) không có sự khác biệt. Theo lý thuyết, nano ZrO<sub>2</sub> có độ cứng cao nên khi đưa vào màng phủ acrylic sẽ góp phần nâng cao tính chất cơ học của màng phủ. Tuy nhiên, do khác biệt về bản chất và cấu trúc, hạt nano u-Zr kém tương hợp với polyacrylic. Các hạt nano u-Zr có năng lượng bề mặt lớn, dễ dàng kết tụ với nhau, dẫn đến giảm khả năng phân tán và bám dính giữa hạt nano ZrO<sub>2</sub> và nền nhựa polyacrylic, tạo thành khuyết tật trong màng phủ. Vì vậy, khi đưa vào hạt nano u-Zr, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic không thay đổi. Khi biến tính hạt nano ZrO<sub>2</sub> bằng các tác nhân hữu cơ, năng lượng bề mặt của các hạt nano ZrO<sub>2</sub> giảm, dẫn đến giảm sự kết tụ của các hạt nano ZrO<sub>2</sub>. Mặt khác, tác nhân biến tính hữu cơ đóng vai trò là cầu nối giúp hạt nano ZrO<sub>2</sub> phân tán tốt, tương hợp tốt với nền nhựa acrylic, cấu trúc màng phủ trở nên chặt chẽ, đồng đều hơn. Kết quả là độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic tăng đáng kể. Các màng phủ chứa hạt nano mZr có độ bền mài mòn cát rơi cao gấp 2 lần so với màng

phủ chứa hạt u-Zr ở cùng hàm lượng.

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

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

Bảng 3.10 cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A2mZr1G không

khác biệt rõ rệt với các màng phủ chứa hạt nano ZrO<sub>2</sub> biến tính với 5, 10 và 20% GPTES ở cùng hàm lượng. Màng phủ A2mZr3G có độ bền mài mòn cát rơi cao nhất, đạt 174 L/mil, cao hơn 20 % so với các màng phủ chứa hạt nano mZr khác. Điều này có thể do biến tính nano ZrO<sub>2</sub> với hàm lượng 1 %kl GPTES, lượng tác nhân GPTES không đủ giúp hạt nano ZrO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, làm giảm tác dụng của hạt nano ZrO<sub>2</sub> tới tính chất của màng phủ acrylic. Hoặc/Và GPTES dư bị polymer hóa tạo ra polymer không tương hợp/trộn hợp được với nhựa acrylic như tương và hình thành pha phân tán thứ ba ảnh hưởng tới cấu trúc, cũng như sự tương tác pha trong màng phủ acrylic (như đã phân tích ở mục 3.2.1). Do đó, hạt nano mZr3G được lựa chọn đưa vào màng phủ acrylic cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ

Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa hàm lượng khác nhau (0,5; 1; 2 và 4 % kl – xem Bảng 2.2) của hạt nano mZr3G được trình bày trong Bảng 3.11.

*Bảng 3.11.* Độ bền mài mòn cát rơi màng phủ nanocomposite acrylic như tương chứa các hàm lượng mZr3G khác nhau

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

Kết quả phân tích thống kê ANOVA một chiều có giá trị thống kê F = 24 và giá trị p tương ứng = 1,66.10<sup>-7</sup> cho thấy giá trị độ bền mài mòn cát rơi của các màng phủ 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 phủ. Số liệu trong Bảng 3.12 cho thấy không có sự khác biệt về độ bền mài mòn cát rơi giữa các màng phủ A0.5mZr3G và A1mZr3G nhưng có thể thấy xu hướng độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic

tăng khi tăng hàm lượng hạt nano mZr3G.

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

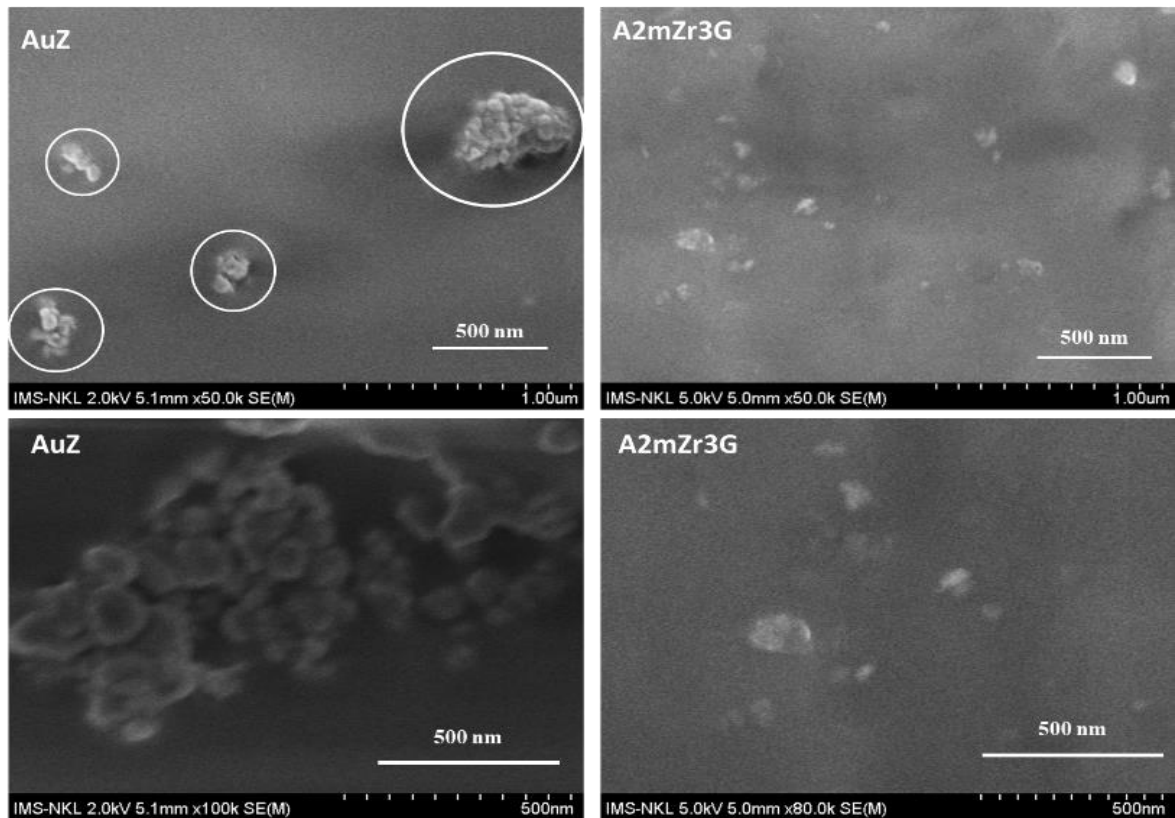
Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
A0.5mZr3G và A1mZr3G	3,5	0,126	Không có sự khác biệt
A0.5mZr3G và A2mZr3G	11,2	0,001	$p < 0,05$
A0.5mZr3G và A3mZr3G	10,5	0,001	$p < 0,05$
A0.5mZr3G và A5mZr3G	4,8	0,021	$p < 0,05$
A1mZr3G và A2mZr3G	7,7	0,001	$p < 0,05$
A1mZr3G 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 phủ A2mZr3G đạt giá trị cao nhất, đạt 174L/mil, cao hơn độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ 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 phủ acrylic không tăng mà còn có xu hướng giảm. So với màng phủ A2mZr3G, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A5mZr3G giảm đáng kể. Màng phủ A5mZr3G có độ bền mài mòn cát rơi chỉ bằng 85% giá trị độ bền của màng phủ 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 phủ trở nên chặt chẽ, liên tục và đồng nhất hơn. Các hạt nano ZrO<sub>2</sub> có tính chất cơ học tốt, với hàm lượng mZr3G thích hợp đã góp phần tăng độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic. Khi tăng hàm lượng hạt nano mZr3G (quá 2 %kl), do mật độ các hạt nano mZr3G lớn nên dễ có xu hướng bị kết tụ thành các hạt có kích thước lớn trong

nền polymer, hình thành các khuyết tật, vi lỗ trong màng phủ. Kết quả là độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic giảm (tương tự như màng phủ acrylic chứa hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ). Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A2mZr3G đạt giá trị cao nhất, 174 L/mil. Do đó, màng phủ 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 phủ acrylic chứa các hạt nano ZrO<sub>2</sub>

Ảnh FESEM của màng phủ acrylic chứa các hạt nano u-Zr và mZr3G được trình bày trên Hình 3.12.



Bảng 3.13. Ảnh FESEM của màng phủ AuZ và A2mZr3G

Có thể thấy trong màng phủ acrylic, các hạt nano 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 phủ acrylic, độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ không thay đổi nhiều so với màng A0. Khi biến tính hạt nano ZrO<sub>2</sub> bởi tác nhân ghép GPTES, các hạt mZr3G phân tán khá đồng đều trong màng phủ 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 phủ A2mZr3G lớn hơn nhiều so với màng phủ A0.

Như vậy, so với các hạt nano  $u\text{-Zr}$ , các hạt nano  $\text{ZrO}_2$  biến tính với 3% tác nhân GPTES ( $m\text{Zr}3\text{G}$ ) có khả năng phân tán tốt hơn trong nền nhựa acrylic, góp phần tăng độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nên được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của hỗn hợp $m\text{Zr}3\text{G}$ và $m\text{Ti}3\text{T}$ đến tính chất của màng phủ acrylic

#### 3.2.3.1. Ảnh hưởng của hỗn hợp $m\text{Zr}3\text{G}$ và $m\text{Ti}3\text{T}$ đến độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic

Hạt nano  $m\text{Zr}3\text{G}$  và  $m\text{Ti}3\text{T}$  khác biệt nhau về bản chất và kích thước, nên khi kết hợp hai loại hạt nano biến tính này có thể góp phần nâng cao tính chất của màng phủ. Ảnh hưởng của hỗn hợp hạt nano  $m\text{Zr}3\text{G}$  và  $m\text{Ti}3\text{T}$  tới độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic đã được nghiên cứu với các tỉ lệ khối lượng  $m\text{Zr}3\text{G}/m\text{Ti}3\text{T}$  khác nhau. Theo kết quả nghiên cứu ở phần trên (mục 3.2.1 và 3.2.2), hàm lượng thích hợp của hạt nano trong màng phủ acrylic là 2 %kl, do vậy, lựa chọn tổng hàm lượng hạt nano  $m\text{Zr}3\text{G}$  và  $m\text{Ti}3\text{T}$  được nghiên cứu cũng là 2 %kl (Xem Bảng 2.2). Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng các hạt nano  $m\text{Zr}3\text{G}$  và  $m\text{Ti}3\text{T}$  đến độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic được trình bày trong Bảng 3.14.

Bảng 3.14. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương chứa hỗn hợp hạt nano  $m\text{Zr}3\text{G}$  và  $m\text{Ti}3\text{T}$  với các tỉ lệ khối lượng khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A2mTi3T	$187 \pm 6,62$	Thống kê F = 18,03 giá trị p = $10^{-4}$
A15TZ	$188 \pm 3,33$	
A1TZ	$199 \pm 3,78$	
AT15Z	$181 \pm 3,14$	
A2mZr3G	$174 \pm 3,6$	

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 rơi của các màng phủ acrylic. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano  $m\text{Zr}3\text{G}$  và  $m\text{Ti}3\text{T}$  với các hàm lượng khác nhau được trình bày trong Bảng 3.15.

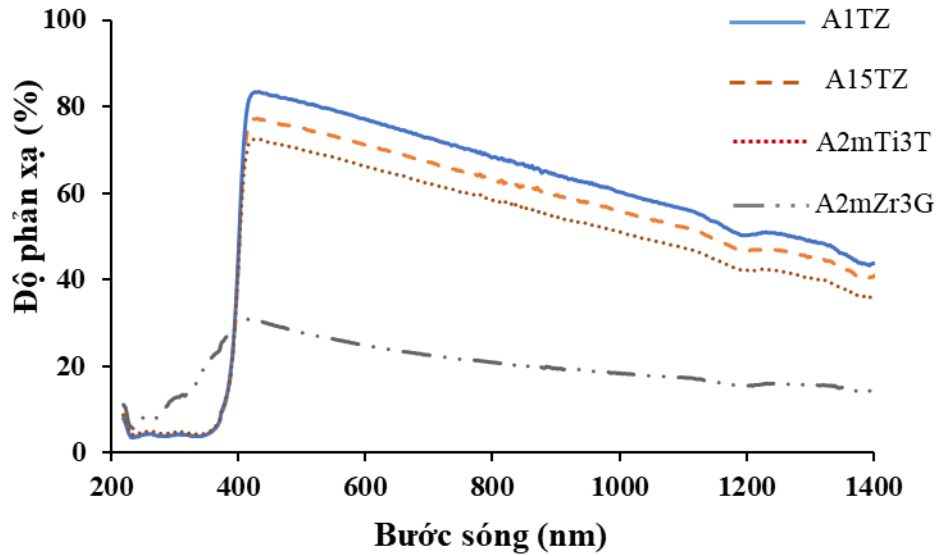
*Bảng 3.15.* Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD về sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp hạt nano mZr3G và mTi3T với các tỉ lệ khối lượng khác nhau

<b>Các cặp so sánh</b>	<b>Thống kê Q Tukey HSD</b>	<b>Giá trị p Tukey HSD</b>	<b>Nhận diện Tukey HSD</b>
A2mTi3T và A15TZ	2,479	0,449	Không có sự khác biệt
A2mTi3T và A1TZ	6,970	0,0042	$p < 0,01$
A2mTi3T và AT15Z	0,793	0,8999	Không có sự khác biệt
A2mTi3T và A2mZr3G	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 A2mZr3G	6,974	0,0041	$p < 0,01$
A1TZ và AT15Z	7,763	0,0019	$p < 0,01$
A1TZ và A2mZr3G	11,465	0,0010	$p < 0,01$
AT15Z và A2mZr3G	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 rơi giữa các màng phủ chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và 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 rơi của màng phủ có xu hướng tăng lên so với màng phủ chỉ chứa một loại hạt nano như đã đề cập trước đó. Đặc biệt, màng phủ acrylic A1TZ được ghi nhận có độ bền mài mòn cát rơi cao nhất (~A15TZ), đạt 199 L/mil, vượt trội hơn so với độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A2mTi3T và A2mZr3G lần lượt là 6 % và 15 %. Một trong các nguyên nhân có thể do sự khác biệt về kích thước của các hạt (hạt nano mTi3T có kích thước trung bình 180 nm, hạt mZr3G có kích thước trung bình 60 nm). Nhờ kích thước nhỏ và có khả năng phân tán tốt trong polyacrylic, các hạt nano biến tính có khả năng chèn vào các khuyết tật và vi lỗ trong màng phủ, góp phần tăng tính đồng nhất và liên tục của màng phủ. Dựa vào kết quả trên, màng phủ A1TZ và màng phủ A15TZ được lựa chọn cho các nghiên cứu sau này.

### 3.2.3.2. Ảnh hưởng của hỗn hợp mZr3G và mTi3T đến khả năng phản xạ khuếch tán rời của màng phủ acrylic

Phổ phản xạ khuếch tán của màng phủ acrylic chứa 2 % kl hỗn hợp hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng 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 phủ acrylic với các thành phần khác nhau và chiều dày trung bình của màng phủ được trình bày trong Bảng 3.16.



Hình 3.15. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng khác nhau

Bảng 3.16. Chiều dày trung bình và hệ số phản xạ khuếch tán trung bình của màng phủ acrylic chứa chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng khác nhau

Mẫu	Chiều dày trung bình ( $\mu\text{m}$ )	Hệ số phản xạ khuếch tán trung bình (400-1400 nm), (%)
A2mTi3T	$59,4 \pm 0,29$	54,45
A15TZ	$59,1 \pm 0,43$	59,41
A1TZ	$57,2 \pm 0,34$	64,12
A2mZr3G	$58,1 \pm 0,79$	20,65

Quan sát Hình 3.15 ta thấy, phổ phản xạ khuếch tán của các màng phủ 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 bức xạ của các màng phủ theo thứ tự như sau:  $A2mZr3G < A2mTi3T < A15TZ < A1TZ$ . Dễ dàng nhận thấy, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng phủ chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T cao hơn màng phủ chỉ chứa một trong hai loại hạt nano kể trên.

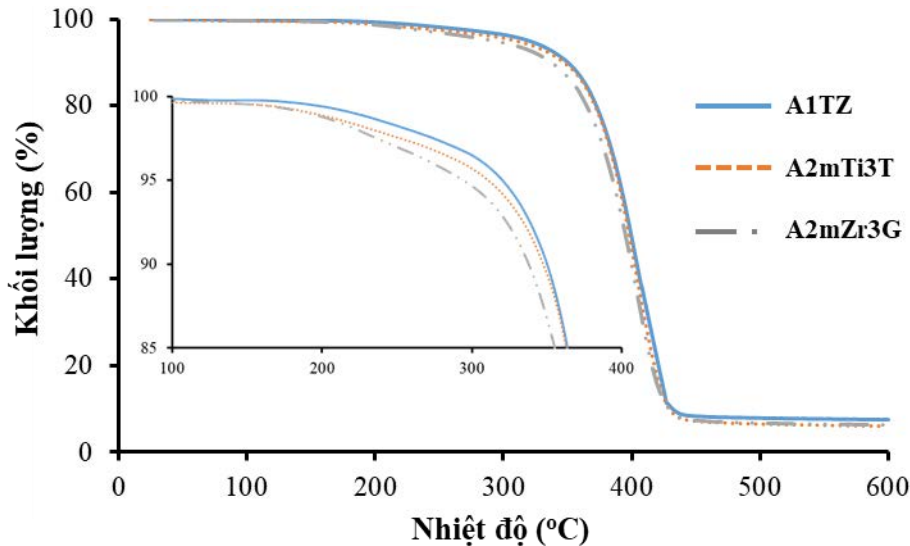
Mặt khác, Bảng 3.16 cho thấy sự khác biệt về chiều dày giữa các màng phủ là không đáng kể, do đó, ảnh hưởng của chiều dày màng phủ tới độ phản xạ khuếch tán bức xạ của màng phủ là không đáng kể. Màng phủ A2mZr3G có độ phản xạ khuếch tán bức xạ trung bình trong vùng 400-1400 nm thấp nhất trong số các màng phủ được khảo sát. Màng phủ A2mTi3T có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ 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-TiO<sub>2</sub> (2,55) nên khả năng tán xạ, phản xạ khuếch tán bức xạ của  $ZrO_2$  thấp hơn so với R-TiO<sub>2</sub>. Ngoài ra, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng phủ còn 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-TiO<sub>2</sub> (có kích thước 160 nm) nhưng tương tác, phân tán của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> 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 phủ A2mTi3T chặt chẽ, đồng nhất hơn. Do đó, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng phủ A2mTi3T tốt hơn so với màng phủ A2mZr3G [58, 109].

Màng phủ chứa đồng thời các hạt nano mTi3T và mZr3G có hiệu suất phản xạ khuếch tán bức xạ cao hơn so với màng phủ chỉ chứa một loại hạt nano. Hiệu ứng này có thể được giải thích bằng tương tác giữa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và  $ZrO_2$  khi chúng được kết hợp với nhau, tạo ra sự cải thiện trong khả năng phản xạ và tán xạ bức xạ trong màng phủ. Sự kết hợp của các hạt nano  $ZrO_2$  và R-TiO<sub>2</sub> cũng mở rộng phạm vi phổ phản xạ bức xạ. Hạt nano  $ZrO_2$  có khả năng phản xạ khuếch tán tốt các bức xạ có bước sóng từ 380 đến 800 nm, trong khi hạt nano R-TiO<sub>2</sub> có khả năng phản xạ khuếch tán tốt các bức xạ trong vùng nhìn thấy và hồng ngoại gần. Kết hợp các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và  $ZrO_2$  cũng có thể cải thiện độ nhạy sáng của màng phủ do khi bức xạ chiếu vào màng phủ, 2 loại hạt nano có thể tương tác với bức xạ, làm tăng quá trình phản xạ và tán xạ. Kết quả là, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ trong màng phủ

được cải thiện và bức xạ được phản xạ lại một cách hiệu quả hơn [58]. Màng phủ A1TZ có khả năng phản xạ bức xạ tốt nhất nên được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.3.3. Ảnh hưởng của hỗn hợp mZr3G và mTi3T đến độ bền nhiệt của màng phủ acrylic

Giản đồ TGA của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau được trình bày trên Hình 3.16.



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

Rõ ràng dưới tác động của nhiệt độ, tổn hao khối lượng của màng phủ acrylic với các thành phần khác nhau có 3 giai đoạn. Ở giai đoạn đầu, khối lượng màng phủ 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 phủ acrylic giảm mạnh, toàn bộ tổn hao khối lượng của các màng phủ (~ 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 phủ acrylic hầu như không thay đổi. Khối lượng còn lại (~ 5 %) của màng phủ là của các hạt vô cơ (Do màng phủ chứa hơn 50% kl là nước, nên các hạt vô cơ sẽ chiếm ~ 5% về hàm rắn).

Nhiệt độ bắt đầu bị tổn hao khối lượng của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau được sắp xếp theo thứ tự sau: A2mZr3G < A2mTi3T < A1TZ. Màng phủ A2mTi3T có nhiệt độ bắt đầu tổn hao khối lượng khác với màng phủ A2mZr3G 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-TiO<sub>2</sub> chưa biến tính và biến tính hữu cơ với nền nhựa acrylic nhũ tương tốt hơn so với hạt nano ZrO<sub>2</sub> chưa biến tính và biến tính hữu cơ (như đã đề cập ở mục 3.2.3.2). Dẫn đến cấu trúc màng phủ A2mTi3T chặt chẽ, đồng nhất hơn, hạn chế tác động của nhiệt tốt hơn so với màng phủ A2mZr3G. Kết quả là độ bền nhiệt của màng phủ A2mTi3T lớn hơn so với màng phủ acrylic A2mZr3G.

Màng phủ A1TZ có nhiệt độ bắt đầu tổn hao khối lượng và độ bền nhiệt lớn nhất trong các màng phủ khảo sát. Có thể đây là hiệu ứng hiệp đồng nâng cao độ bền nhiệt của các hạt nano mTi3T và mZr3G với màng phủ 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 phủ (do khác biệt về kích thước). Nhờ đó cấu trúc của màng phủ 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 phủ. Do đó, khả năng ổn định nhiệt của màng phủ A1TZ cao nhất trong các màng phủ acrylic được khảo sát.

#### *3.2.3.4. Ảnh hưởng của hỗn hợp mZr3G và mTi3T đến độ bền thời tiết rơi của màng phủ acrylic*

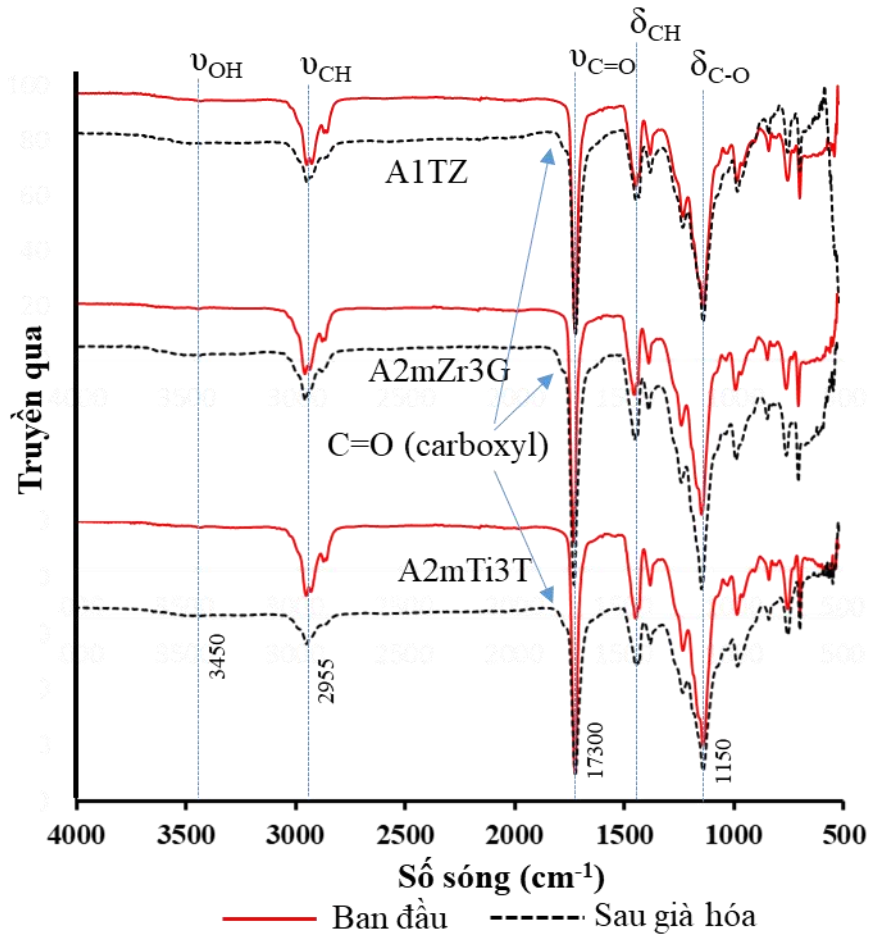
Dưới tác động của các yếu tố môi trường như nhiệt độ, bức xạ UV, độ ẩm, vi sinh vật và các yếu tố khác, một số đặc trưng và tính chất của màng phủ sẽ trải qua sự thay đổi. Điều này bao gồm hàm lượng các nhóm chức, khối lượng/chiều dày, độ bền cơ học, độ bền nhiệt, độ bền điện, độ bóng, độ phân hóa... Thử nghiệm GTTT (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 phủ polymer. Mức độ suy giảm/già hóa của màng phủ acrylic 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 phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT.

##### *- Phân tích phổ FTIR*

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

Phổ FTIR của màng phủ acrylic sau quá trình thử nghiệm GTTT có các hấp thụ đặc trưng tại các số sóng sau: 3450 cm<sup>-1</sup> (dao động hóa trị liên kết nhóm OH), 2925 cm<sup>-1</sup> (dao động hóa trị liên kết C-H trong alkane), 1730 cm<sup>-1</sup> (dao động hóa trị

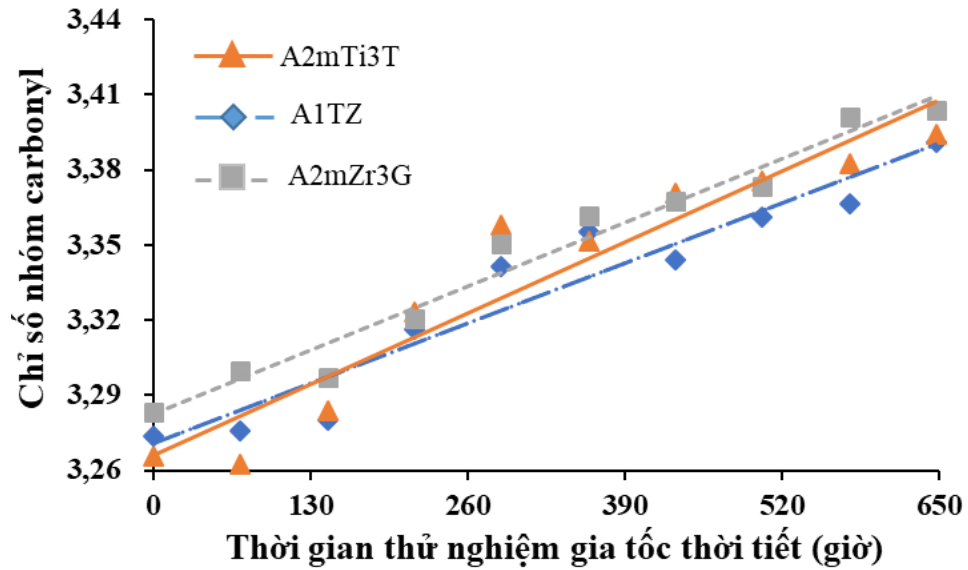
liên kết C=O trong nhóm carbonyl),  $1150\text{ cm}^{-1}$  (dao động liên kết C-O trong nhóm ester), tương tự như phổ FTIR của màng phủ trước quá trình thử nghiệm GTTT. Tuy nhiên, phổ FTIR của màng phủ sau thử nghiệm GTTT đã xuất hiện một vai phổ mới tại  $1780\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C = O (nhóm carboxyl) trong acid carboxylic. Đây là kết quả của phản ứng oxy hóa quang màng phủ acrylic trong quá trình thử nghiệm GTTT [17, 43, 66].



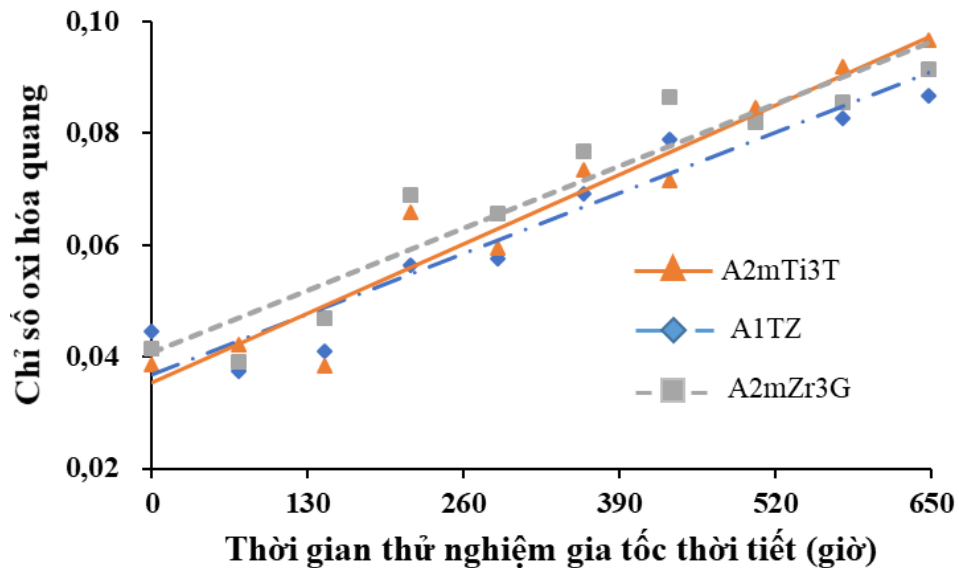
Hình 3.17. Phổ FTIR của các màng phủ acrylic chứa hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau ở thời điểm ban đầu và sau 54 chu kỳ (648 giờ) thử nghiệm GTTT

So sánh với phổ FTIR của màng phủ trước thử nghiệm GTTT, cường độ của một số đỉnh hấp thụ đã có sự biến đổi. Cường độ đỉnh hấp thụ tại  $3440\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm O – H, đã tăng, trong khi cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các C-H và C-O đã giảm. Mức độ suy giảm/già hóa của các màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT 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 CI và PI của

màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau được trình bày trên các Hình 3.18 và 3.19.



Hình 3.18. Biến đổi CI của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT



Hình 3.19. Biến đổi PI của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT

Quan sát Hình 3.18 và 3.19 ta thấy trong quá trình thử nghiệm GTTT, CI và PI của các màng phủ acrylic có xu hướng tăng nhẹ. CI của màng phủ sau 54 chu kỳ thử nghiệm GTTT (tương đương 648 giờ) chỉ tăng từ 3,29 đến 3,41, trong khi PI cũng chỉ tăng từ 0,04 lên gần 0,1. Điều này có nghĩa là các màng phủ 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 phủ, sử dụng độ dốc của đường xu hướng

biến đổi CI và PI. Đường xu hướng và độ dốc của đường xu hướng biến đổi CI và PI của các màng phủ acrylic nêu trên (xác định bằng phần mềm Microsoft Excel) được trình bày trong Bảng 3.17.

*Bảng 3.17.* Độ dốc của đường xu hướng biến đổi CI và PI của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT

Mẫu	Đường xu hướng biến đổi CI ( $\times 10^{-4}$ )	Đường xu hướng biến đổi PI ( $\times 10^{-5}$ )
A1TZ	1,85	8,33
A2mTi3T	2,18	9,54
A2mZr3G	1,96	8,54

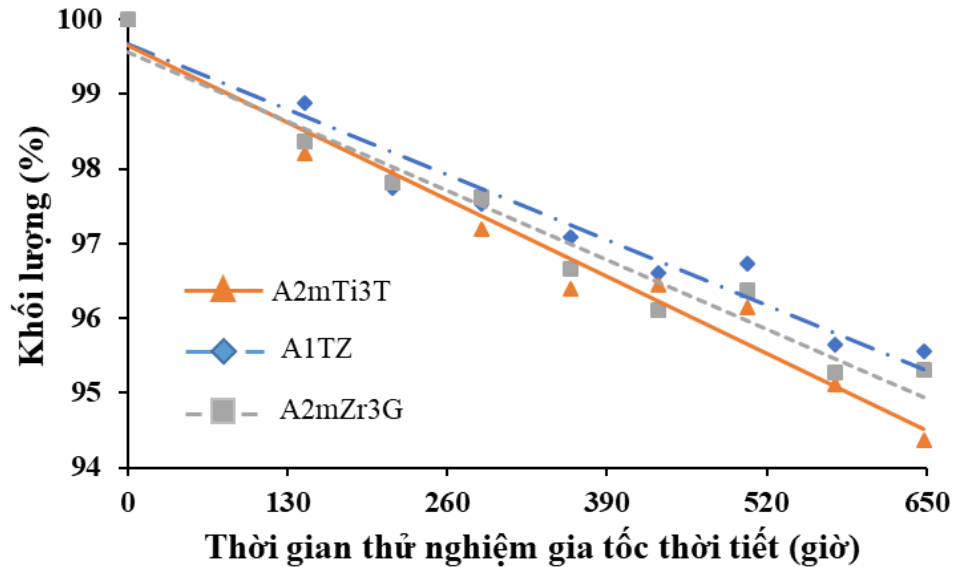
Bảng 3.17 cho thấy xu hướng tăng CI và PI của các màng phủ acrylic xếp theo thứ tự sau: A1TZ < A2mZr3G < A2mTi3T. Đường xu hướng biến đổi CI và PI của màng phủ A2mTi3T có độ dốc cao nhất rồi đến màng phủ A2mZr3G. Nói cách khác, màng phủ A2mTi3T kém bền thời tiết hơn so với màng phủ A2mZr3G. Trên thực tế, nano TiO<sub>2</sub> có thể đóng vai trò chất xúc tác phân hủy quang và/hoặc chất ổn định quang polymer [42, 112]. Hai quá trình này là 2 quá trình xảy ra song song. Do đó, độ bền thời tiết của màng phủ A2mTi3T có thể nhỏ hơn so với màng phủ A2mZr3G. Mặt khác, màng phủ A2mZr3G phản xạ khuếch tán bức xạ tử ngoại (200 – 400nm) mạnh hơn màng phủ A2mTi3T (Hình 3.15). Kết quả là lượng bức xạ UV mà màng phủ A2mZr3G hấp thụ nhỏ hơn so với màng phủ A2mTi3T.

Độ dốc của đường xu hướng biến đổi CI và PI của màng phủ A1TZ là thấp nhất. Nghĩa là, màng phủ này có độ bền thời tiết lớn nhất trong các màng phủ acrylic được khảo sát. Kết quả này được giải thích bởi các hạt nano ZrO<sub>2</sub> có khả năng phản xạ khuếch tán tốt bức xạ trong vùng tử ngoại (200 – 400nm), trong khi, các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> lại có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ trong vùng này do có vùng cấm thích hợp ( $E_g$  của R-TiO<sub>2</sub> = 3,0 eV [112],  $E_g$  của ZrO<sub>2</sub> = 3,6 eV [113]). Mặt khác, khả năng xúc tác quang của nano R-TiO<sub>2</sub> 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 và tăng cường ổn định quang cho các mạch đại phân tử polyacrylic.

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

Xu hướng biến đổi khối lượng của các màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT được trình bày trên Hình 3.20.



Hình 3.20. Biến đổi khối lượng của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong quá trình thử nghiệm GTTT

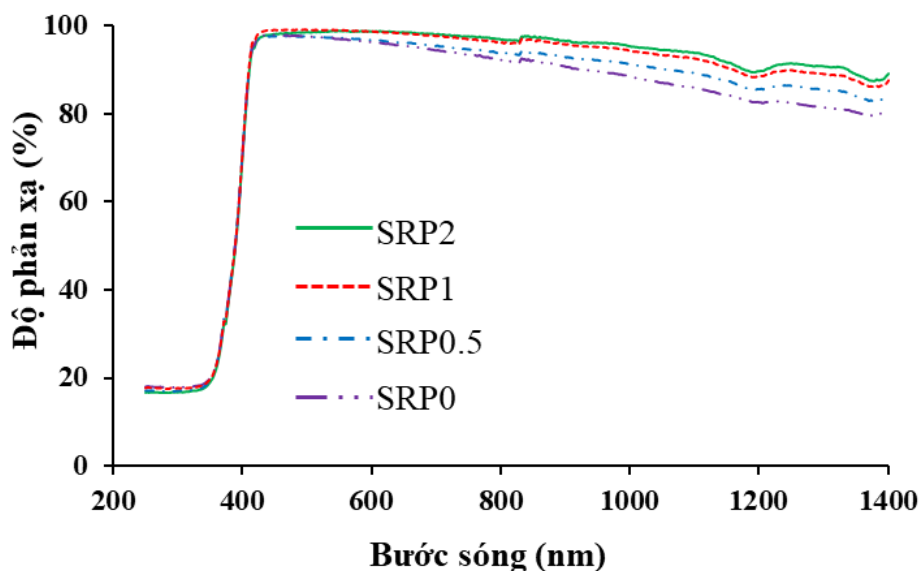
Rõ ràng là thay đổi khối lượng/tổn hao khối lượng của màng phủ (phương pháp xác định được trình bày ở mục 2.6.2.5) trong quá trình thử nghiệm GTTT khá nhỏ. Sau gần 650 giờ (54 chu kỳ) thử nghiệm, khối lượng của màng phủ chỉ giảm khoảng 5 %. Kết quả này, một lần nữa cho thấy các màng phủ acrylic được khảo sát có độ bền thời tiết tốt. Để so sánh sự khác biệt của xu hướng tổn thất khối lượng của các màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT dùng phần mềm Microsoft Excel tính độ dốc của đường xu hướng tổn hao khối lượng của các màng phủ trong thử nghiệm GTTT. Kết quả thu được cho thấy, độ dốc đường xu hướng tổn hao khối lượng của màng phủ A2mTi3T là lớn nhất,  $76,85.10^{-4}$ , tiếp theo là màng phủ A2mZr3G (độ dốc  $71,32.10^{-4}$ ). Độ dốc đường xu hướng tổn hao khối lượng của màng phủ A1TZ là thấp nhất ( $65,92.10^{-4}$ ). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát biến đổi CI và PI của các màng phủ 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 phủ acrylic (độ bền mài mòn cát rơi, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ và độ bền thời tiết) so với màng phủ chỉ chứa một loại hạt nano riêng biệt.

### 3.3. Nghiên cứu nâng cao tính chất màng SRP

#### 3.3.1. Ảnh hưởng hạt nano biến tính hữu cơ đến khả năng phản xạ của SRP

Dựa trên các kết quả thu được trong mục 3.2, hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G (với tỉ lệ khối lượng 1/1) được lựa chọn để sử dụng như phụ gia trong SRP nền nhựa acrylic nhũ tương. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G khi thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong công thức SRP đã được xác định dựa vào phổ phản xạ khuếch tán của các màng SRP được đặt tên là SRP0, SRP0.5, SRP1 và SRP2. Các màng sơn này có thành phần tương ứng với hàm lượng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G dùng để thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub>, lần lượt là 0%, 0,5 %, 1 % và 2 % (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).

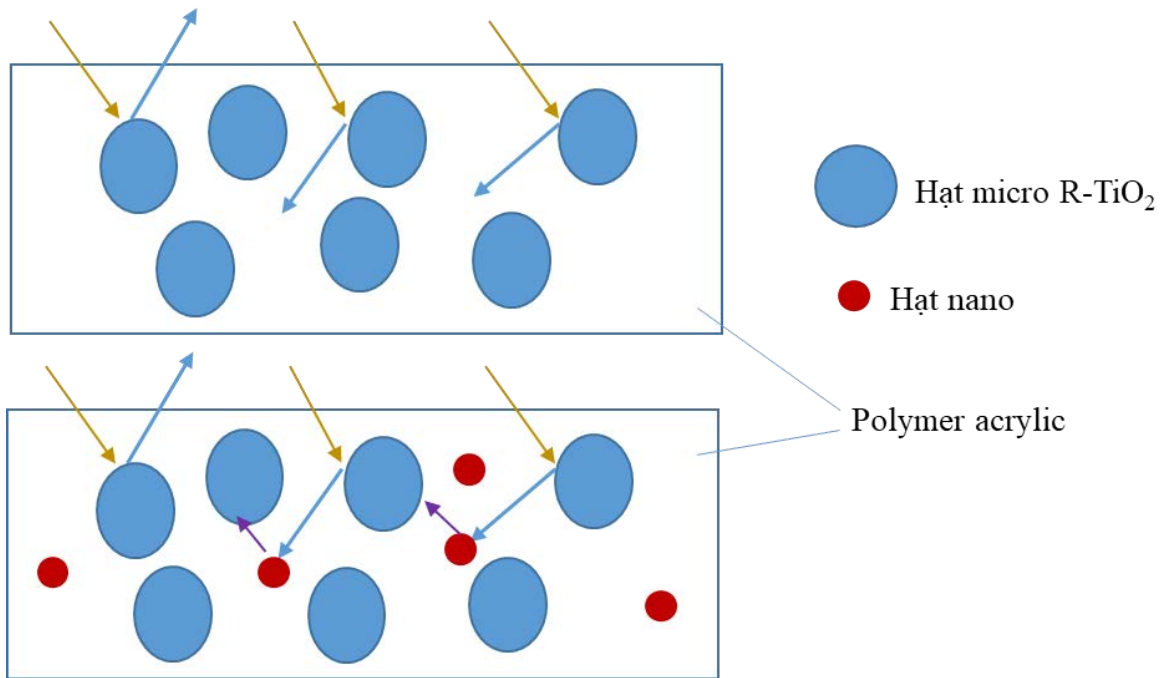


Hình 3.21. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của màng SRP chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T và mZr3G dùng thay thế các hạt micro R-TiO<sub>2</sub>

Có thể nhận thấy thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub> bằng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G đã góp phần tăng khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng SRP. Một



trong những nguyên nhân có thể là do hỗn hợp nano mTi3T + mZr3G có kích thước rất nhỏ và tương thích tốt với nền polyacrylic. Điều này cho phép chúng điền vào các khoảng trống, vi lỗ giữa các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong cấu trúc của màng SRP. Nhờ đó, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng SRP chứa hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G đã được cải thiện đáng kể (Hình 3.22).



Hình 3.22. Cấu trúc mô phỏng màng SRP 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 SRP chứa các hàm lượng khác nhau của hỗn hợp các hạt nano mTi3T + mZr3G dùng thay thế hạt micro R-TiO<sub>2</sub>

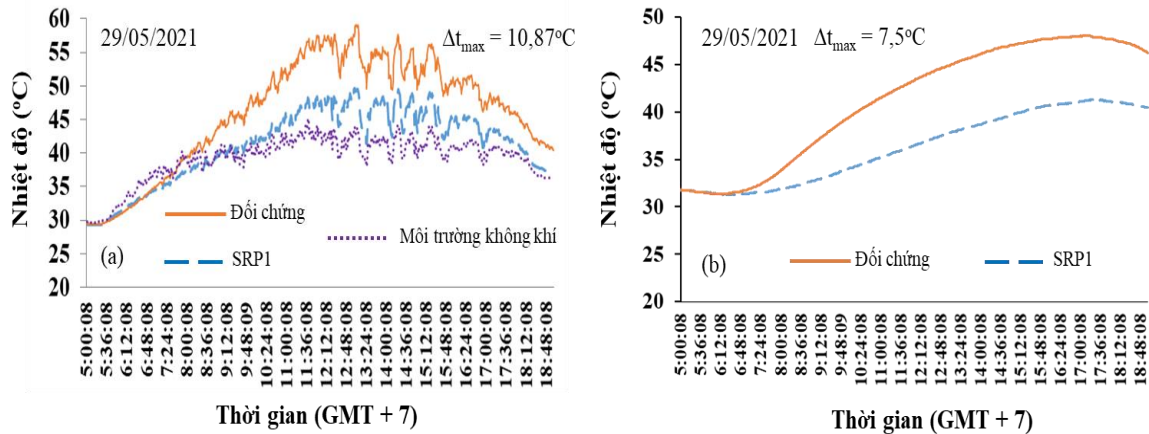
Mẫu	Chiều dày trung bình (μm)	Độ phản xạ khuếch tán bức xạ trung bình (400 – 1400 nm) %
SRP0	100,9 ± 1,34	89,77
SRP0.5	100,1 ± 1,51	91,80
SRP1	99,7 ± 1,44	94,46
SRP2	101,8 ± 1,59	94,89

Dữ liệu trong Bảng 3.18 cho thấy khi tăng tỷ lệ hỗn hợp hạt mTi3T + mZr3G thay thế cho hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong công thức SRP, khả năng phản xạ khuếch tán bức

xạ 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 thay thế đạt 2 %kl, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng SRP tăng không 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.

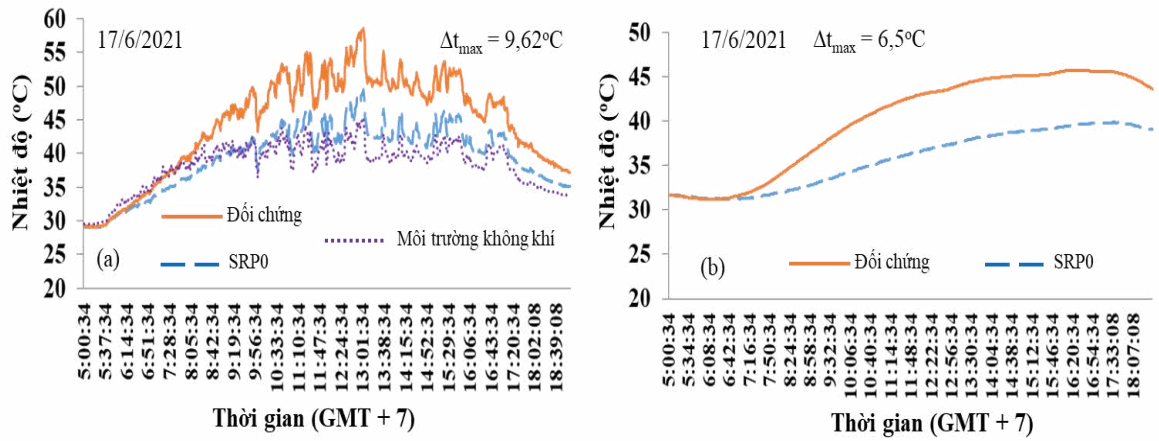
### 3.3.2. Hiệu năng chống nóng của màng SRP

Hiệu năng chống nóng/làm mát của hệ SRP chứa (SRP1) và không chứa (SRP0) hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G so với hệ sơn chống thấm (trên cơ sở nhựa acrylic-styrene 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 được sơn các hệ sơn khác nhau được trình bày lần lượt trên các Hình 3.23 - Hình 3.25.

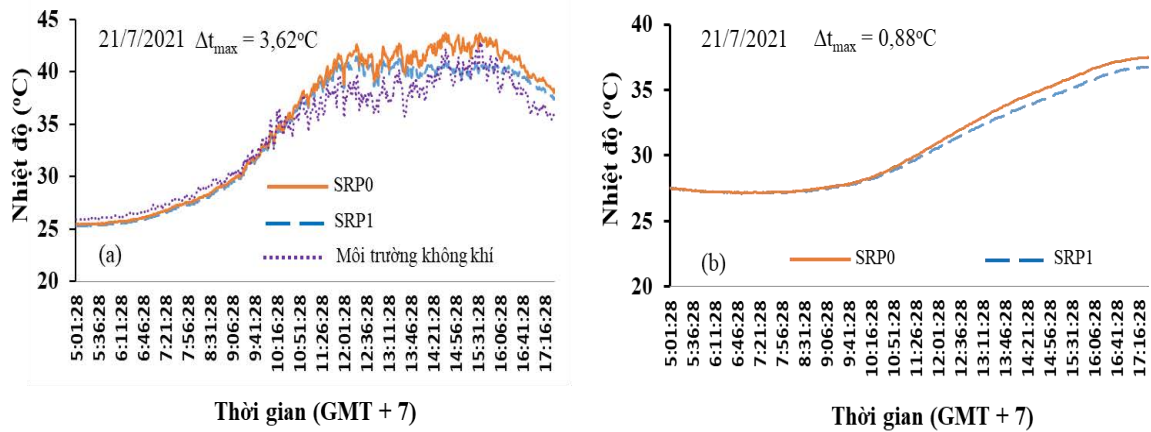


Hình 3.23. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a), nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ SRP1 so với buồng đối chứng

Khi 1 %kl hạt micro R-TiO<sub>2</sub> 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 SRP1 tương ứng lên tới 10,87 °C và 7,5 °C (Hình 3.23). Dễ dàng nhận thấy SRP0 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 SRP0 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 SRP0 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 SRP1 so với buồng thử nghiệm được phủ SRP0

So với hệ SRP0, hệ SRP1 có thể làm giảm nhiệt độ bề mặt và nhiệt độ không khí trong buồng thử nghiệm tương ứng lên tới  $3,62^{\circ}\text{C}$  và  $0,88^{\circ}\text{C}$  (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 SRP

SRP được sử dụng rộng rãi cho 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 SRP0 và SRP1. Rõ ràng, độ thấm nước của màng SRP1 thấp hơn đáng kể so với màng SRP0. Điều này có nghĩa là màng sơn chứa hỗn hợp hạt nano  $\text{mTi3T} + \text{mZr3G}$  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

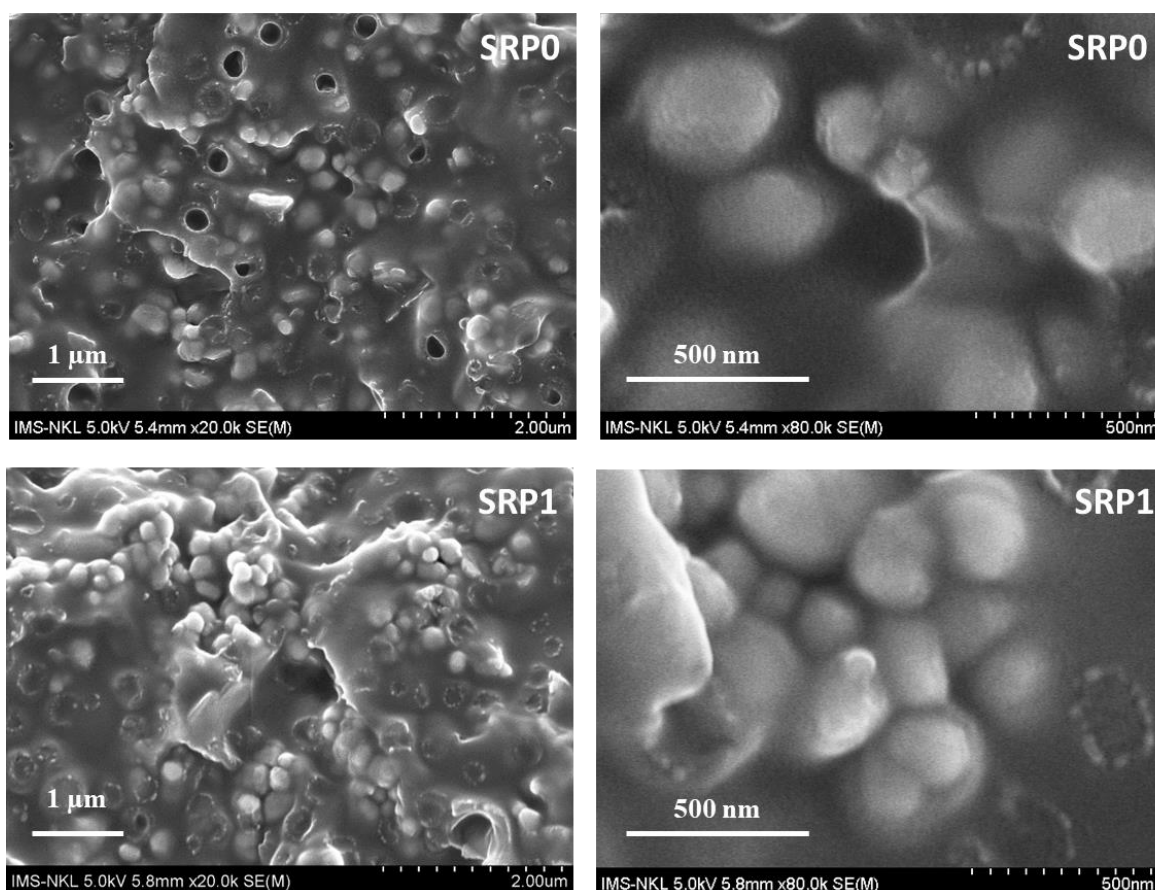
chống thấm nước của chúng và tương thích tốt với nền nhựa acrylic. Ngoài ra, kích thước nhỏ của các hạt nano cho phép chúng điền đầy vào các khe, lỗ hổng và khuyết tật trong cấu trúc màng sơn, làm cho màng sơn trở nên chặt chẽ, đồng nhất và liên tục hơn, hạn chế thấm thấu của nước và hơi ẩm vào bên trong màng sơn.

*Bảng 3.19.* Độ thấm nước của các màng SRP0 và SRP1

Mẫu	Độ thấm nước ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-0.5}$ )
SRP0	$0,0113 \pm 0,0005$
SRP1	$0,0058 \pm 0,0004$

### 3.3.4. Hình thái cấu trúc của màng SRP

Ảnh FESEM mặt cắt của các màng sơn của hệ SRP0 và SRP1 được trình bày trên Hình 3.26.



*Hình 3.26.* Ảnh FESEM bề mặt cắt của màng SRP0 và SRP1

Có thể thấy màng SRP0 không đồng nhất, có nhiều các khuyết tật là các 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 SRP1, chứa hạt nano

biến tính hữu cơ mTi3T + mZr3G, 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 SRP1 lớn hơn so với màng SRP0.

*Như vậy, sử dụng các hạt nano biến tính hữu cơ (mTi3T + mZr3G) thay thế các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> trong công thức SRP đã cải thiện các tính chất của màng sơn: khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ, 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 micro R-TiO<sub>2</sub> thường được sử dụng làm bột màu do có độ phủ cao. Đặc biệt, R-TiO<sub>2</sub> 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 khuếch tán bức xạ mặt trời và độ bền thời tiết [16, 43-45]. Vì vậy, để giảm tác động của nhiều yếu tố khác nhau, nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia kháng vi sinh vật sẽ được tiến hành dựa trên công thức của màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano mTi3T.

#### **3.4.1. Nghiên cứu màng phủ acrylic 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 phủ 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 phủ acrylic được trình bày trong Bảng 3.20. Có thể thấy màng phủ AZe (166 L/mil) có độ bền mài mòn cát rơi cao hơn gần 2 lần so với màng phủ 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 phủ acrylic, góp phần cải thiện tính chất cơ học của màng phủ acrylic [98]. Tuy nhiên, tác nhân Ag-Zn/zeolite lại làm giảm độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ chứa hạt nano mTi3T. Điều này có thể giải thích bởi màng phủ A2mTi3T có cấu trúc chặt chẽ, liên tục và đồng nhất nên tính chất cơ học (độ bền mài mòn cát rơi) của màng phủ 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 phủ, 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 phủ acrylic, giảm tương tác pha vô cơ – hữu cơ trong màng phủ. Kết quả là tính chất cơ học của màng phủ có đồng thời phụ gia Ag-Zn/zeolite, các hạt nano mTi3T nhỏ hơn so với màng phủ acrylic chỉ dùng riêng mTi3T [98].

*Bảng 3.20.* Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau

<b>Mẫu</b>	<b>Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)</b>	<b>ANOVA một chiều</b>
AZe	166 ± 3,84	<i>Thống kê F = 12,4</i> <i>Giá trị p = 2,9.10<sup>-5</sup></i>
A2mTi3T	187 ± 6,62	
AmT0.5Ze	179 ± 3,77	
AmT1Ze	175 ± 4,34	
AmT2Ze	169 ± 3,64	

Kết quả phân tích thống kê ANOVA một chiều của độ bền mài mòn cát rơi của các màng phủ có thống kê  $F = 12,4$  và giá trị  $p$  tương ứng  $= 2,9. 10^{-5}$  cho thấy độ bền mài mòn cát rơi của các màng phủ acrylic có sự khác biệt. Phân tích chuyên sâu Tukey HSD của độ bền mài mòn cát rơi giữa các màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ với các hàm lượng khác nhau Ag-Zn/zeolite được trình bày trong Bảng 3.21.

Có thể thấy có sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi giữa các màng phủ A2mTi3T, AmT1Ze và AmT2Ze. Tuy nhiên, không có sự khác biệt giữa độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ A2mTi3T và màng phủ AmT0.5Ze cũng như giữa 2 màng phủ 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 phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano mTi3T.

Bảng 3.21. Kết quả phân tích chuyên sâu Tukey HSD về sự khác biệt độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau

Các cặp so sánh	Thống kê Q Tukey HSD	Giá trị p Tukey HSD	Nhận diện Tukey HSD
AZe và A2mTi3T	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
A2mTi3T và AmT0.5Ze	3,4	0,148	Không có sự khác biệt
A2mTi3T và AmT1Ze	4,9	0,017	$p < 0,05$
A2mTi3T và AmT2Ze	7,7	0,001	$p < 0,05$
AmT0.5Ze và AmT1Ze	1,5	0,802	Không có sự khác biệt
AmT0.5Ze và AmT2Ze	4,3	0,042	$p < 0,05$
AmT1Ze và AmT2Ze	2,8	0,295	Không có sự khác biệt

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

Hoạt tính kháng các vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* của màng phủ acrylic nhũ tương 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 phủ A2mTi3T không diệt được vi khuẩn *E. coli* (Bảng 3.22). Kết quả này có vẻ mâu thuẫn với công trình khác đã công bố [99]. Vì khả năng diệt vi khuẩn của nano TiO<sub>2</sub> là dựa vào cơ chế oxy hóa quang: dưới tác động của tia UV, nano TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> chỉ thể hiện khả năng kháng khuẩn dưới tác động của bức xạ. Ngoài ra, chỉ các hạt nano TiO<sub>2</sub> ở dạng anatase mới thể hiện khả năng xúc tác quang

mạnh [42]. Do trong nghiên cứu này, màng sơn chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ để gia cường tính chất cơ học, tăng độ bền nhiệt, độ bền thời tiết của màng phủ acrylic nên hiệu quả diệt vi khuẩn của nano mTi3T đưa vào màng phủ 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 phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,00 ± 0,04	4,03 ± 0,05	-	-
A2mTi3T	4,00 ± 0,04	4,03 ± 0,05	< 0,1	0
AmT0.5Ze	4,00 ± 0,04	1,52 ± 0,05	2,51 ± 0,1	99,69
AmT1Ze	4,00 ± 0,04	0,04	3,99±0,05	99,99
AmT2Ze	4,00 ± 0,04	0,04	3,99±0,05	99,99

*Bảng 3.23.* Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite

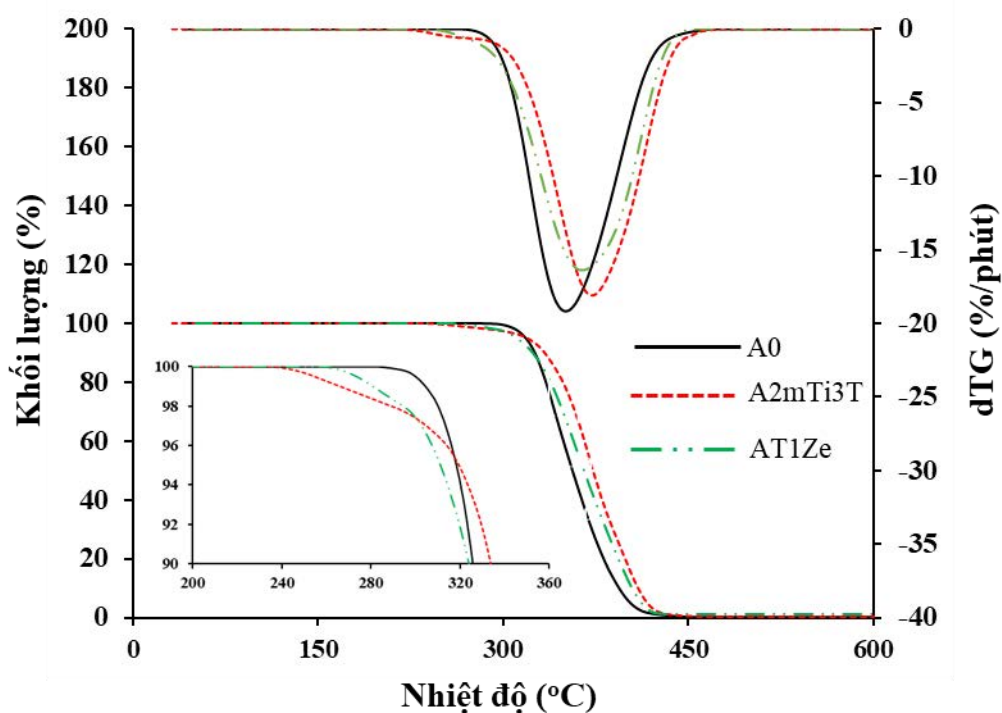
Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,08	4,01 ± 0,05	-	-
A2mTi3T	4,08	4,00 ± 0,05	< 0,1	2,28
AmT0.5Ze	4,08	1,72 ± 0,03	2,29 ± 0,08	99,49
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



Trong khi đó, màng phủ 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 phủ 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 phủ acrylic là do bản chất các kim loại như Ag, Zn và các ion kim loại tạo thành do quá trình tương tác của kim loại với môi trường cùng với 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 phủ tăng. Tuy nhiên, không có sự khác biệt giữa màng phủ AmT1Ze và AmT2Ze. Do đó, màng phủ AmT1Ze được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Các giản đồ TGA và giản đồ dTG của màng phủ acrylic với các thành phần khác nhau được trình bày trên Hình 3.27.



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

Các đặc trưng TGA của màng phủ 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.

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

Mẫu	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>offset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
A0	321	391	350
A2mTi3T	338	406	372
AT1Ze	324	404	364

Hình 3.27 cho thấy tổn hao khối lượng của các màng phủ 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 phủ đều ổn định (tổn hao khối lượng của màng phủ là 0 %). Ở giai đoạn hai, từ 240 °C đến 410 °C, khối lượng của màng phủ bắt đầu bị tổn hao và tiếp tục giảm mạnh khi nhiệt độ tăng. Toàn bộ tổn hao khối lượng của màng phủ diễn ra tại giai đoạn này. Nhiệt độ phân hủy cực đại của màng phủ lần lượt được xếp theo thứ tự A2mTi3T (372 °C) > AT1Ze (364 °C) > A0 (350 °C). Ở giai đoạn cuối cùng từ 410 °C đến 600 °C, khối lượng của các màng phủ acrylic không đổi.

Nhiệt độ bắt đầu xảy ra tổn hao khối lượng của các màng phủ acrylic với thành phần khác nhau là khác nhau và được xếp theo thứ tự sau: A2mTi3T (240 °C) < AT1Ze (260°C) < A0 (280°C). Điều này có thể do nhiều nguyên nhân như màng phủ A2mTi3T chưa khô hoàn toàn, vẫn còn chứa một phần nhỏ nước ở trong màng phủ. Hoặc, theo một số tác giả cho rằng các hạt nano có thể thúc đẩy quá trình tổn hao khối lượng của màng phủ 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 phủ A2mTi3T, ngoài pic cực đại tại 372 °C ứng với quá trình phân hủy liên kết hữu cơ có trong màng phủ, còn xuất hiện 1 vai pic nhỏ, trong khoảng 240 – 300 °C. Màng phủ A2mTi3T bị tổn hao khối lượng sớm là có thể do quá trình bốc hơi nước bị hấp phụ trong màng phủ. Mặc dù, quá trình tổn hao khối lượng của màng phủ acrylic chứa nano mTi3T bắt đầu ở nhiệt độ thấp nhất nhưng các đặc trưng TGA còn lại của màng phủ acrylic chứa nano mTi3T lại tốt nhất (xem Bảng 3.23). Nhiệt độ bắt đầu phân hủy nhiệt (T<sub>onset</sub>) của màng phủ acrylic được sắp xếp theo thứ tự như sau: A0 (321 °C) < AT1Ze (324 °C) < A2mTi3T (338 °C). Dễ dàng nhận thấy, màng phủ có mặt hạt nano mTi3T đã làm tăng nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T<sub>onset</sub>) của màng phủ. Điều này được giải thích là do trong màng phủ chứa nano mTi3T, có sự tương hợp tốt

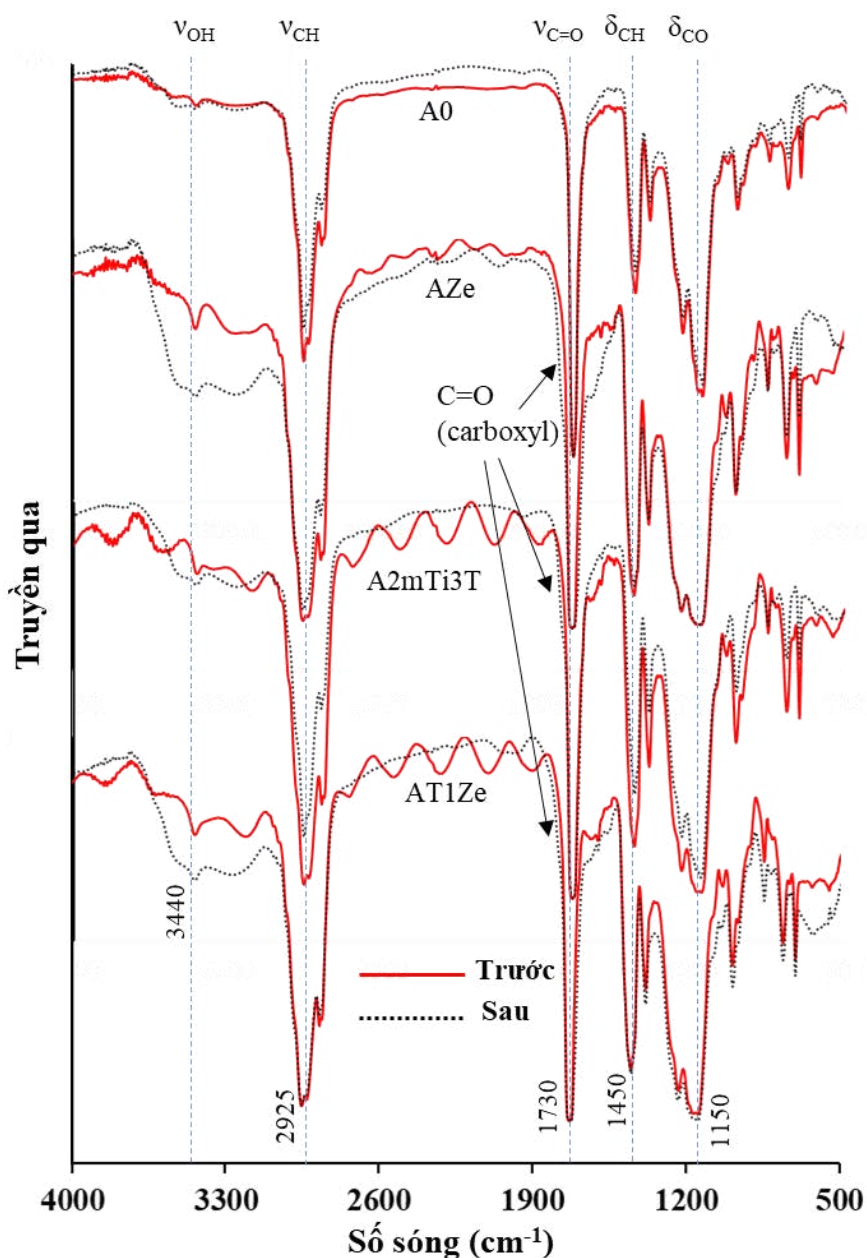
giữa pha vô cơ và nhựa nền đã làm chậm quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu [111]. Mặt khác, cấu trúc màng phủ A2mTi3Ti khá chặt chẽ, ít khuyết tật (như đã đề cập ở mục 3.2.1). Do đó, đã hạn chế tác động của nhiệt độ cao và sự xâm nhập của oxy vào bên trong màng phủ [103]. Đây cũng là lý do giúp A2mTi3T có nhiệt độ phân hủy cực đại ( $T_{max}$ ) và nhiệt độ kết thúc phân hủy ( $T_{offset}$ ) cao nhất trong các màng phủ acrylic được nghiên cứu. Khi đưa phụ gia Ag-Zn/zeolite vào màng phủ acrylic chứa 2 %kl mTi3T có thể làm giảm sự phân tán, giảm sự tương tác pha vô cơ – hữu cơ trong màng phủ (như trình bày ở ở mục 3.2.1), dẫn đến làm giảm các đặc trưng, tính chất của màng phủ. Ngoài ra, do cấu trúc rỗng của Ag-Zn/zeolite, màng phủ dễ xuất hiện các vi lỗ, kém chặt chẽ, oxy dễ dàng xâm nhập vào bên trong màng phủ [104] sẽ làm giảm nhiệt độ bắt đầu phân hủy, nhiệt độ phân hủy cực đại của màng phủ và quá trình phân hủy nhiệt màng phủ kết thúc sớm hơn.

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

##### - 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 GTTT. Hình 3.28 trình bày phổ FTIR của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và phụ gia kháng khuẩn (Ag-Zn/zeolite) trước và sau 36 chu kỳ thử nghiệm GTTT.

Hình 3.28 cho thấy sự thay đổi khác biệt trong các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức trong màng phủ acrylic so với trước khi thử nghiệm. Ví dụ, đỉnh hấp thụ tại số sóng  $3440\text{ cm}^{-1}$  (đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết – O – H) tăng về diện tích và cường độ so với phổ của màng phủ trước thử nghiệm. Đồng thời, trên phổ của màng phủ acrylic sau quá trình thử nghiệm GTTT, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng  $1780\text{ cm}^{-1}$  (đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C = O trong nhóm carboxylic). Tuy nhiên, đỉnh hấp thụ tại  $2925$  và  $1450\text{ cm}^{-1}$  (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  $1150\text{ cm}^{-1}$  (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 phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trước và sau (36 chu kỳ - 432 giờ) thử nghiệm GTTT

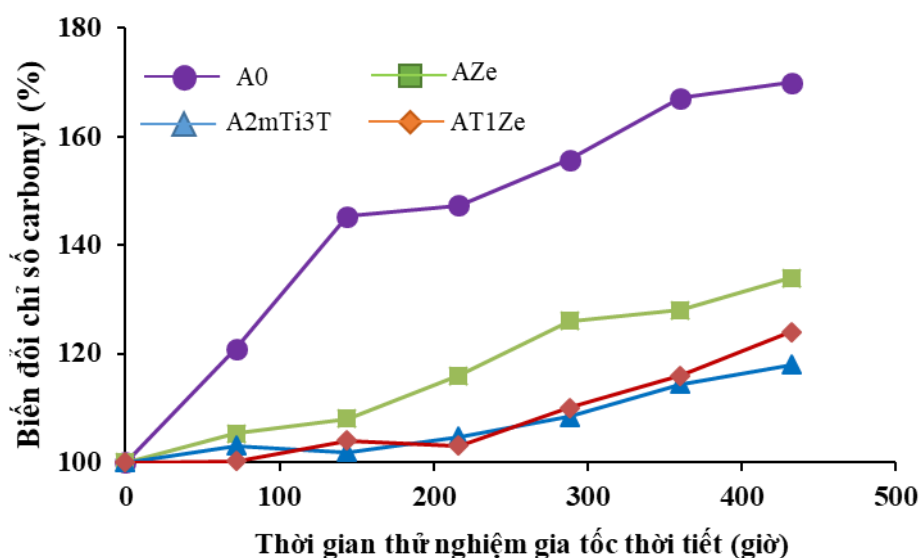
Bảng 3.25. Biến đổi các hấp thụ đặc trưng các nhóm định chức trong màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trước và sau thử nghiệm GTTT

Vân phổ (cm <sup>-1</sup> )	Đặc trưng của nhóm định chức	Trước	Sau	Ghi nhận
3440	Dao động hóa trị của liên kết O-H	+	+	Tăng
2925	Dao động hóa trị của liên kết C-H	+	+	Giảm

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

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

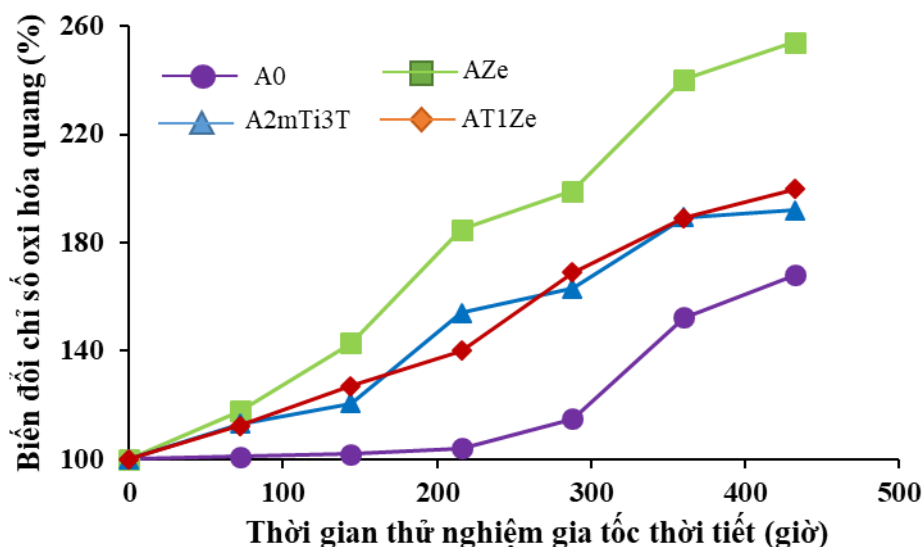
Dựa vào biến đổi cường độ các nhóm định chức của màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT, có thể tính được sự thay đổi CI và PI (mục 2.6.2.5). Các CI, PI của các màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT được trình bày trên các Hình 3.29, 3.30.



Hình 3.29. Biến đổi chỉ số carbonyl của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT.

Hình 3.29 cho thấy CI của các màng phủ acrylic đều tăng trong quá trình thử nghiệm GTTT. Màng phủ A0 có CI tăng mạnh nhất trong các màng phủ acrylic thử nghiệm GTTT. Thứ tự tăng CI của các màng phủ được sắp xếp theo thứ tự sau: A2mTi3T < AT1Ze < AZe < A0. Màng phủ A2mTi3T có biến đổi 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 phủ acrylic.

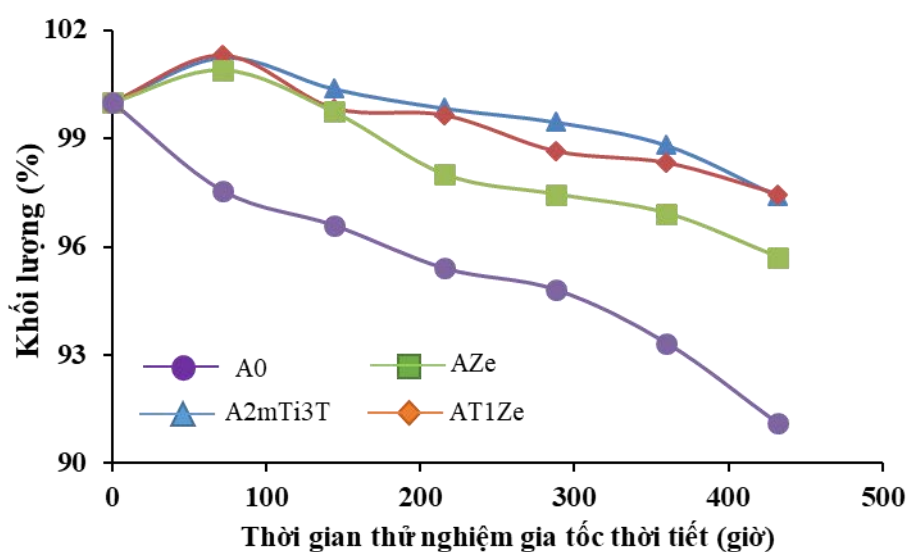


Hình 3.30. Biến đổi chỉ số oxy hóa quang của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT

Hình 3.30 cho thấy PI của các màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite đều có xu hướng tăng trong quá trình thử nghiệm GTTT. Trong đó, màng phủ AZe có PI lớn nhất. Màng phủ A0 có PI tăng nhẹ trong thời gian đầu thử nghiệm GTTT. Sau 36 chu kỳ thử nghiệm (tương đương 432 giờ), thứ tự tăng PI của các màng phủ acrylic như sau: A0 < AT1Ze ~ A2mTi3T < AZe. Rõ ràng là xu hướng tăng PI của các màng phủ acrylic chứa các thành phần khác nhau ngược với xu thế tăng CI. Điều này có thể do sự khác biệt về cơ chế suy giảm của màng phủ acrylic không chứa phụ gia khác với cơ chế suy giảm của màng phủ acrylic chứa các phụ gia khác nhau. Đối với màng phủ A0, 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 oxy 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 hoạt hóa 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 PI của màng phủ acrylic chứa phụ gia có xu hướng tăng mạnh hơn so với chỉ số nhóm carbonyl.

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

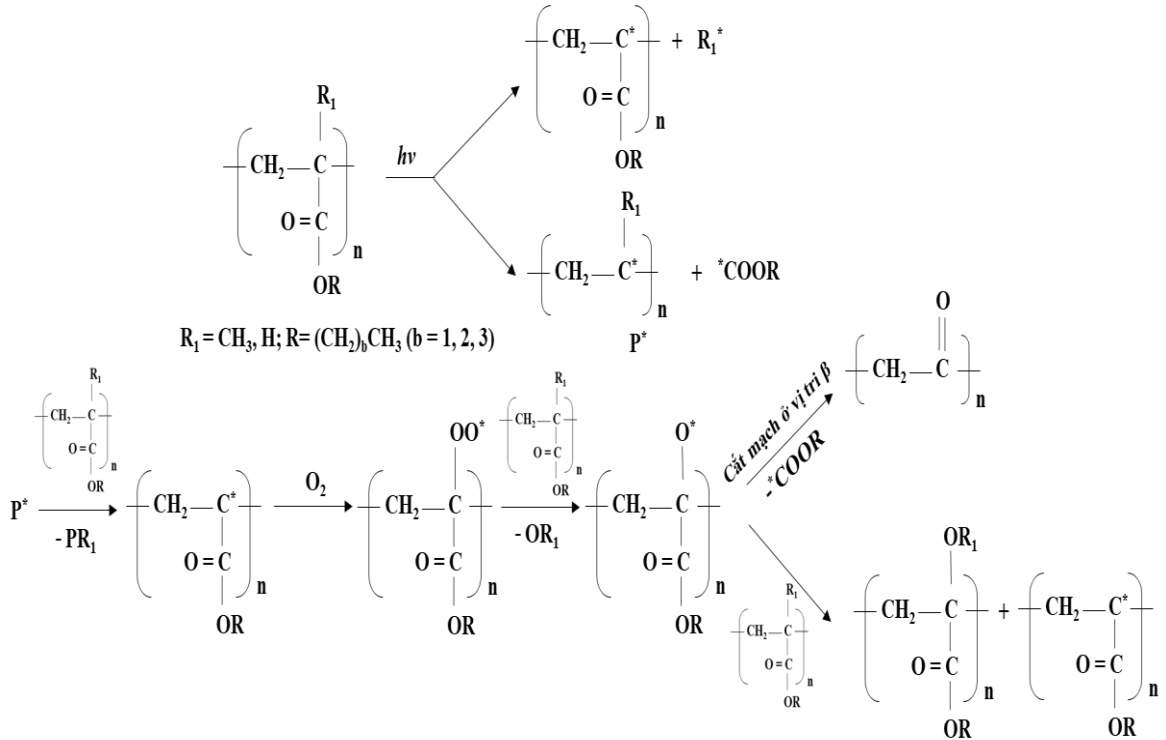
Trong quá trình thử nghiệm GTTT hoặc thử nghiệm tự nhiên, các nhóm chức của các polymer hữu cơ sẽ bị biến đổi đầu tiên thông qua các phản ứng phân huỷ quang, oxy hóa quang, thủy phân và các quá trình tương tự. Điều này dẫn đến cắt mạch polymer, tạo thành các hợp chất có khối lượng phân tử thấp hơn. Do đó, trong quá trình thử nghiệm GTTT, khối lượng của màng phủ 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 phủ hữu cơ giảm 5-25  $\mu\text{m}/\text{năm}$ . Vì vậy, xác định tổn hao khối lượng của màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT là một trong các phương pháp đơn giản và hiệu quả để đánh giá mức độ suy giảm của màng phủ [16, 17, 43, 99]. Biến đổi khối lượng của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT được trình bày trên Hình 3.31. Rõ ràng là khối lượng của màng phủ acrylic không chứa các chất phụ gia có xu hướng giảm mạnh nhất trong quá trình thử nghiệm GTTT.



Hình 3.31. Biến đổi khối lượng của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT

Trong khi đó, khối lượng của các màng phủ acrylic chứa phụ gia có xu hướng tăng trong 72 giờ đầu thử nghiệm GTTT, sau đó, khối lượng của các màng phủ này mới có xu hướng giảm. Sau 36 chu kỳ thử nghiệm GTTT, xu hướng giảm khối lượng của các màng phủ acrylic chứa các thành phần khác nhau theo thứ tự sau: A0 > AZe > AT1Ze ~ A2mTi3T. Nguyên nhân của sự khác biệt này là do cơ chế suy giảm của các

màng phủ acrylic chứa và không chứa các chất phụ gia là khác nhau. Đối với màng phủ 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 phủ acrylic trong quá trình thử nghiệm GTTT [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 phủ acrylic tăng. Đối với màng phủ acrylic chứa phụ gia nano R-TiO<sub>2</sub>, cơ chế suy giảm của polyacrylic có khác biệt so với màng phủ polyacrylic không chứa phụ gia. Do hiệu ứng che chắn tia UV của các hạt nano mTiO<sub>2</sub> 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 hoạt hóa 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 phủ acrylic tăng trong giai đoạn đầu tiên của thử nghiệm GTTT (72 giờ). Do các mạch polymer chứa các nhóm hoạt động không bền nên các mạch polymer tiếp tục bị





ảnh hưởng của OIT tới tính chất màng phủ acrylic. Mặt khác, OIT là phụ gia kháng vi sinh vật hữu cơ (ở dạng lỏng) có khả năng phân tán tốt trong nhựa acrylic như tương và ở hàm lượng nhỏ, nên ảnh hưởng của OIT tới tính chất cơ (độ bền mài mòn cát roi), độ bền nhiệt, độ bền thời tiết của màng phủ acrylic là không đáng kể. Do đó, màng phủ acrylic chứa OIT chỉ nghiên cứu khả năng kháng vi sinh vật của màng phủ acrylic mà không khảo sát ảnh hưởng hàm lượng OIT tới các tính chất khác của màng phủ. Hoạt tính kháng khuẩn của màng phủ 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 phủ acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn E. coli*

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,00 ± 0,04	4,03	-	-
A2mTi3T/0,1 %kl OIT	4,00 ± 0,04	4,03	< 0,1	0
A2mTi3T/0,2 %kl OIT	4,00 ± 0,04	4,03	< 0,1	0
A2mTi3T/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 phủ 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 phủ, ta thấy với hàm lượng OIT 0,1 – 0,5 %kl, màng phủ 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 phủ 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 phủ 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/cm <sup>2</sup> )	Log (trung bình CFU/cm <sup>2</sup> )		
Mẫu đối chứng	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	-	-
A2mTi3T/0,1 %kl OIT	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	< 0,1	0
A2mTi3T/0,2 %kl OIT	4,08 ± 0,04	4,01 ± 0,05	< 0,1	0
A2mTi3T/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 phủ acrylic chứa Ag-Zn/zeolite và/hoặc OIT

Kết quả đánh giá khả năng chống nấm mốc của màng phủ acrylic có hàm lượng OIT khác nhau và màng phủ 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 phủ 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
A2mTi3T/0,1 %kl OIT	28 ngày	0	1
A2mTi3T/0,2 %kl OIT	28 ngày	0	0
A2mTi3T/0,5 %kl OIT	28 ngày	0	0
AT1Ze	28 ngày	11	2b
AT1Ze/0,1 %kl OIT	28 ngày	0	0

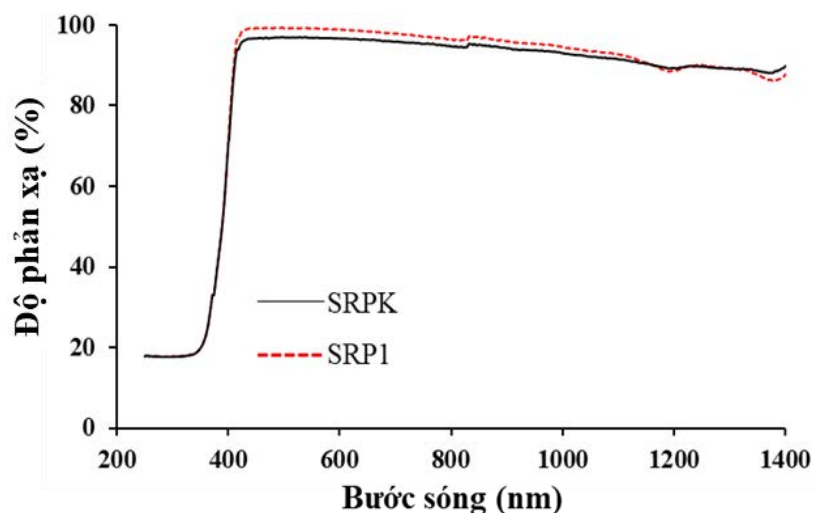
Bảng 3.28 cho thấy, mẫu màng phủ có hàm lượng OIT 0,1 % có khả năng chống nấm mốc khá tốt, diện tích bề mặt nhiễm nấm mốc là 0 %. Tuy nhiên, khi quan sát dưới kính hiển vi, màng phủ có hàm lượng OIT 0,1 % vẫn còn xuất hiện lác đác các vết nấm, chỉ có màng phủ chứa 0,2 % và 0,5 % OIT là không có vết nấm. Màng phủ 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 phủ AT1Ze lại có khả năng tiêu diệt đến hơn 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 phủ 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 Ag-Zn/zeolite khác với OIT. 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 phủ 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 enzym. 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). 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 Ag-Zn/zeolite với OIT ở các hàm lượng tương ứng 1 %kl và 0,1 %kl đưa vào màng phủ, khả năng kháng nấm màng phủ đã tăng lên rõ rệt và tốt hơn so với sử dụng từng phụ gia riêng rẽ. Sau 28 ngày thử nghiệm, màng phủ 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 phủ acrylic chứa đồng thời OIT và Ag-Zn/zeolite.

*Như vậy, màng phủ acrylic chứa các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ kết hợp với OIT không có khả năng diệt các vi khuẩn E. coli và S. aureus với hàm lượng OIT 0,1 – 0,5%kl. Tuy nhiên, màng phủ này lại có khả năng kháng nấm tốt. Sau 28 ngày thử nghiệm, màng phủ chứa OIT không bị nhiễm nấm. Màng phủ 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 OIT và Ag-Zn/zeolite tới tính chất của SRP

#### 3.4.3.1. Ảnh hưởng của OIT và Ag-Zn/zeolite tới khả năng phản xạ bức xạ của màng sơn hệ SRP

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 SRP (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 SRP được trình bày trên Hình 3.35.



Hình 3.34. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR của màng SRP chứa phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

Có thể thấy phổ phản xạ khuếch tán của màng SRPK chứa hỗn hợp phụ gia kháng vi sinh vật Ag-Zn/zeolite và OIT không có sự khác biệt nhiều về khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ với màng SRP chứa phụ gia kháng vi sinh vật thương mại. Phụ gia vô cơ kháng khuẩn Ag-Zn/zeolite không ảnh hưởng tới khả năng phản xạ khuếch tán của màng sơn.

#### 3.4.3.2. Khả năng kháng khuẩn của màng SRP chứa các loại phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

Hoạt tính kháng các vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* của màng SRP chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau được trình bày lần lượt trong các Bảng 3.29 và 3.30.

Quan sát số liệu trong các Bảng 3.29 và Bảng 3.20 ta thấy sau 24 giờ thử nghiệm, các màng SRPK và SRP1 đều có tiêu diệt được hầu hết số lượng hai chủng vi khuẩn thử nghiệm là *E. coli* và *S. aureus* (> 99 %). Như vậy, có thể nói không có

sự khác biệt nhiều về khả năng kháng khuẩn giữa hệ phụ gia Ag-Zn/zeolite và OIT với hệ phụ gia thương mại thường dùng dùng cho hệ sơn nước.

*Bảng 3.29.* Hoạt tính kháng vi khuẩn *E. coli* của màng SRP chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

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

*Bảng 3.30.* Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng SRP chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

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

#### 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 SRP chứa các loại phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau được trình bày trong Bảng 3.31. Theo đó, mẫu màng 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 SRP1 vẫn còn xuất hiện lác đác các vết nấm. Trong khi đó, màng SRPK không ghi nhận sự phát triển của nấm trên

bề mặt kể cả dưới kính hiển vi. Có thể nói, khả năng kháng nấm của SRPK tốt hơn so với SRP1. Nói cách khác là khả năng kháng vi sinh vật của Ag-Zn/zeolite và OIT tốt hơn so với hệ phụ gia kháng vi sinh vật thương mại dùng cho hệ sơn gốc nước.

*Bảng 3.31. Khả năng chống nấm mốc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa phụ gia kháng khuẩn khác nhau*

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

*Như vậy, màng SRP 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 bức xạ của màng SRP. Do đó, Ag-Zn/zeolite kết hợp OIT có thể dùng làm phụ gia kháng vi sinh vật cho màng SRP.*

## KẾT LUẬN

1. Lựa chọn được tác nhân phù hợp để biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> lần lượt là [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (TMSPM) và (3-glycidyl-oxypropyl)triethoxysilane (GPTES) với hàm lượng tác nhân thích hợp là 3 % khối lượng (% kl) (so với hạt nano). Hàm lượng tác nhân ghép thành công vào hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> lần lượt là 0,122 mmol/g (29,8 mg/g) và 0,068 mmol/g (18,9 mg/g). Biến tính hữu cơ không làm thay đổi hình thái, cấu trúc tinh thể và khả năng phản xạ bức xạ của các hạt nano nhưng đã cải thiện khả năng phân tán của các hạt nano trong màng phủ acrylic nhũ tương.

2. Hàm lượng thích hợp của các hạt nano biến tính hữu cơ nói trên đưa vào màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương (gọi là màng phủ acrylic) là 2%kl. So với màng phủ acrylic chỉ chứa một loại nano, màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano nói trên (tỉ lệ khối lượng 1/1) có tính chất tốt hơn: khả năng chịu thời tiết tốt hơn, độ bền mài mòn cao hơn 10 %, nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng hơn 10°C và khả năng phản xạ bức xạ cải thiện thêm 20%.

3. Màng sơn dùng hỗn hợp hạt nano biến tính hữu cơ (R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> với tỉ lệ khối lượng 1/1) thay thế 1 % kl các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> có khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ cao hơn 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 phủ acrylic (độ bền nhiệt, độ bền mài mòn, độ bền thời tiết) nhưng tăng khả năng diệt khuẩn của màng phủ acrylic. Trong khi, tác nhân 2-n-octyl-4-izothiazolin-3-one (OIT) không có khả năng kháng khuẩn với hai chủng *E.coli* và *S.aureus* nhưng có khả năng kháng nấm mốc tốt. Hệ phụ gia kháng vi sinh vật Ag-Zn/zeolite và OIT không ảnh hưởng tới khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời, nhưng có khả năng kháng vi sinh vật tốt: tiêu diệt hơn 99 % lượng vi khuẩn *E.coli* và *S.aureus* (với mật độ vi khuẩn ban đầu ~ 10<sup>4</sup> tế bào/cm<sup>2</sup>) và kháng nấm mốc (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 TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite - Progress in Organic Coatings 163 (2022) 106641 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106641>) (SCIE – IF<sub>2023</sub>: 6,2)

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<sub>2023</sub>: 6,2).

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<sub>2023</sub>: 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<sub>2023</sub> = 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, 61(5) (2023) 844-853 (doi: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-LaFeO<sub>3</sub> 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-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-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  $\gamma$ -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-TiO<sub>2</sub> 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-SiO<sub>2</sub> 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. Báo cáo đề tài cấp Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia (Nay là Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) giai đoạn 1996 - 1997: “Nghiên cứu chế tạo và sử dụng hệ sơn phản nhiệt mặt trời”. Chủ nhiệm đề tài: PGS.TS. Mai Văn Thanh; Cơ quan chủ trì: Viện Kỹ thuật nhiệt đới (1997).
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 bức xạ 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> flake prepared from TiO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/bismaleimide composites - *Journal of Materials Science* 42 (2007), 958–965.
58. P. Tao, Y. Li, R. W. Siegel, *et al.* - Transparent Dispensable High-Refractive Index ZrO<sub>2</sub>/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 ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> highly reflective coatings- *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000) 319–323.
61. S. Bhattacharyya, S. Manna, S. K. Medda - ZrO<sub>2</sub> incorporated TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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.

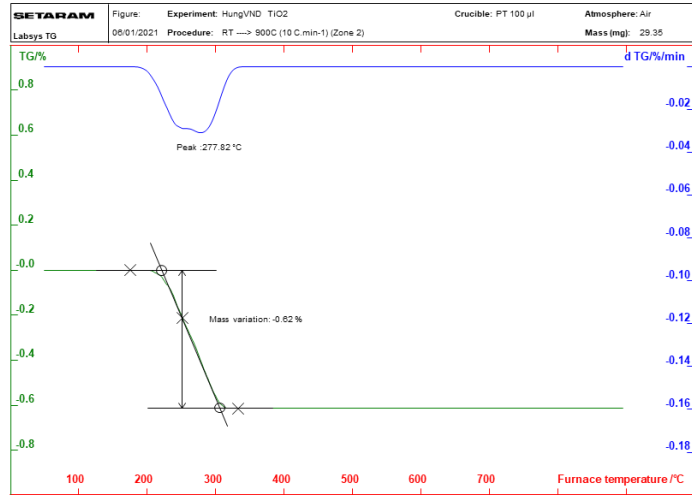
74. The Tam Le, Thien Vuong Nguyen, Tuan Anh Nguyen, *et al.* -Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic polymer/SiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite coating - *Materials Chemistry and Physics*, 232 (2019), 362-366.
75. Thi Ngoc Linh Nguyen, Truc Vy Do, Thien Vuong Nguyen, *et al.* - Antimicrobial activity of acrylic polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-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-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> - *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2-3) (2007), 162–168.
87. P. Hui, W. XiaoDong, X. ShaSha, *et al.* - Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> 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-ZrO<sub>2</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 ZrO<sub>2</sub> and surface modification with 2-acetoacetoxyethyl methacrylate - *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51 (2009) 182–189.

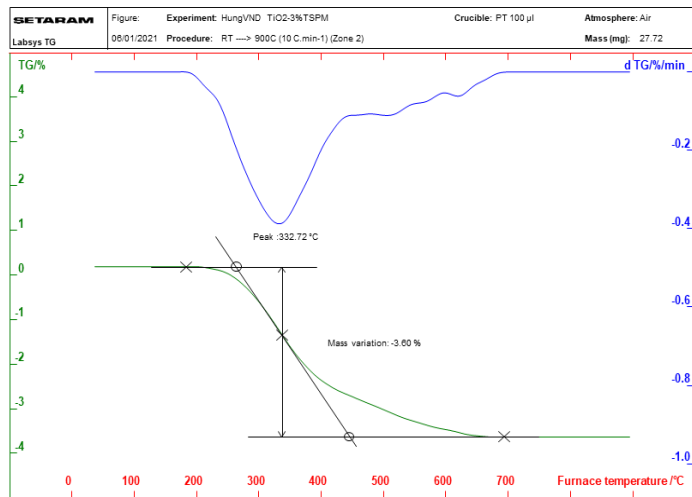
93. L. Bao, X. Li, Z. Wang, *et al.* - Fabrication and characterization of functionalized zirconia microparticles and zirconia-containing bone cement, *Materials Research Express*, 5 (7) (2018), 075404.
94. A. H. Zapi'en, J. M. H. Enríquez, R. G. Alamilla, *et al.* - Influence of molybdenum content and MoOxy-species on the textural and structural ZrO<sub>2</sub> 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](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. Hamadani, A. R. Ghasemi - Epoxy/Polyethylene Glycol/TiO<sub>2</sub>: 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-TiO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effect of silica and isolation approach - *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 552 (2018), 130–141.

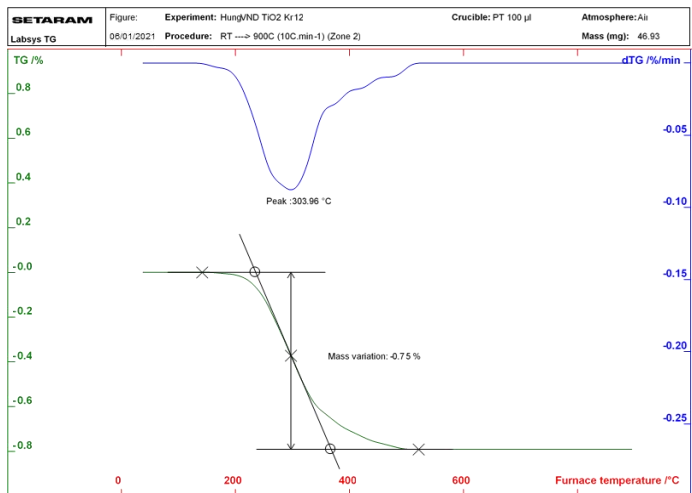
**PHỤ LỤC**



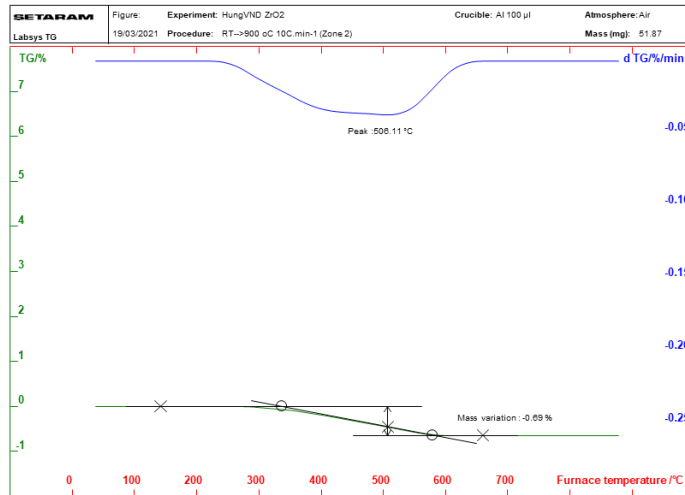
*Phụ lục 1. Giải đồ TGA của hạt nano u-Ti*



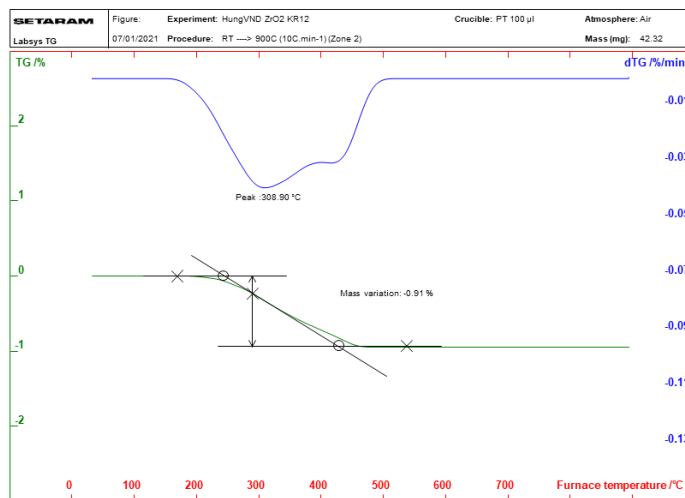
*Phụ lục 2. Giải TGA của hạt nano mTi3T*



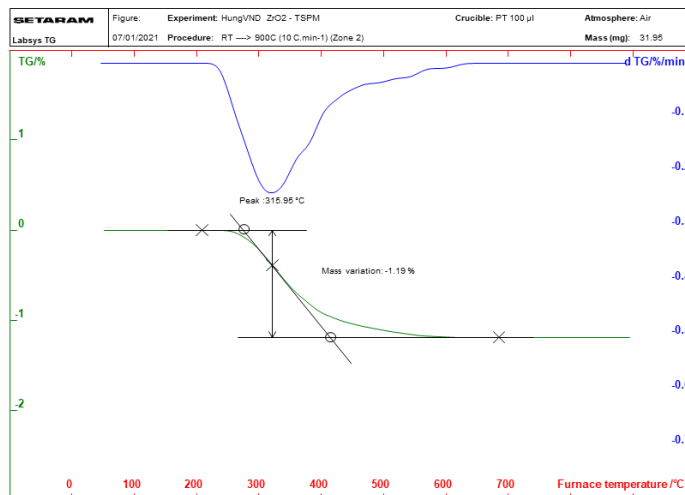
*Phụ lục 3. Giải đồ TGA của hạt nano mTi3K*



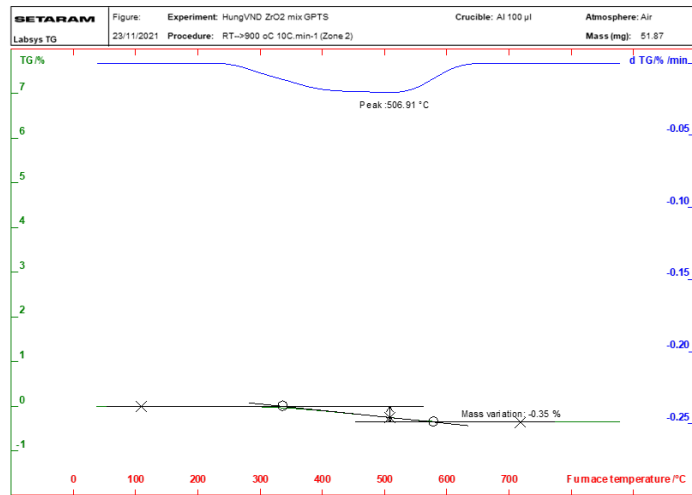
Phụ lục 4. Giải đồ TGA của hạt nano u-Zr



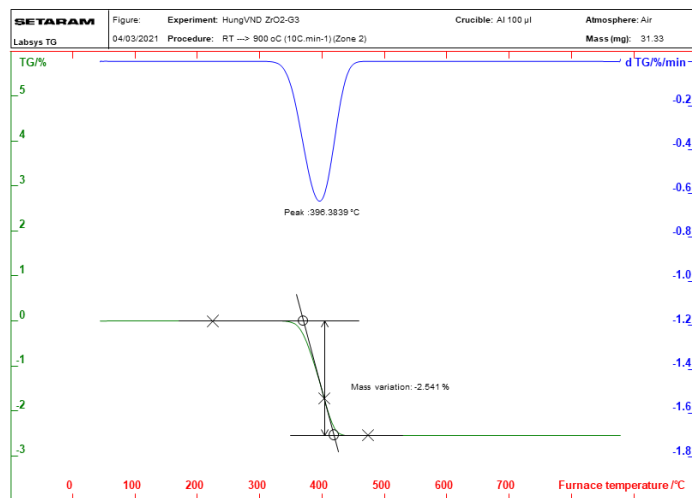
Phụ lục 5. Giải đồ TGA của hạt nano mZr3K



Phụ lục 6. Giải đồ TGA của hạt nano mZr3T

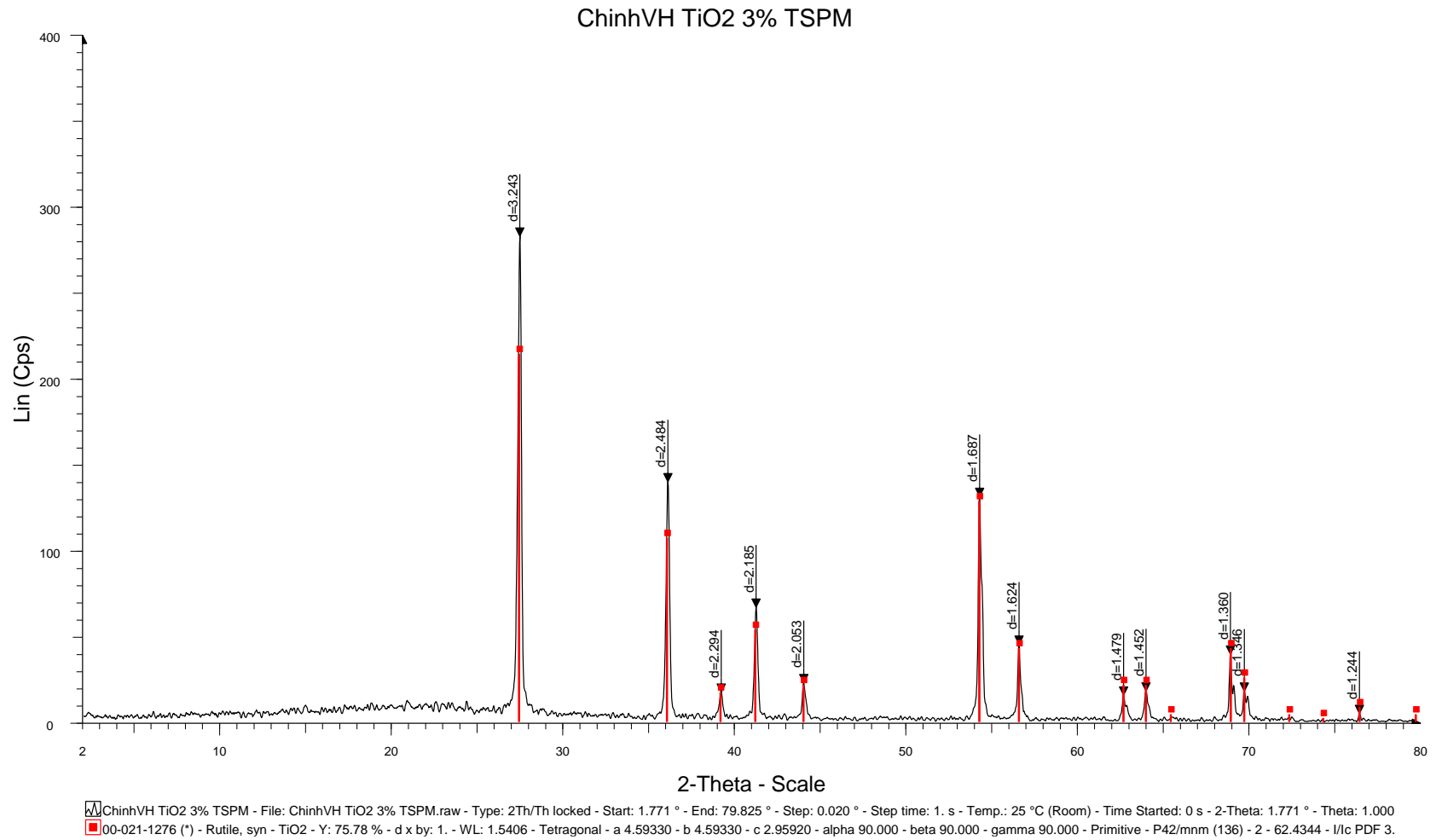


*Phụ lục 7. Giảm đồ TGA của hỗn hợp mGZ*

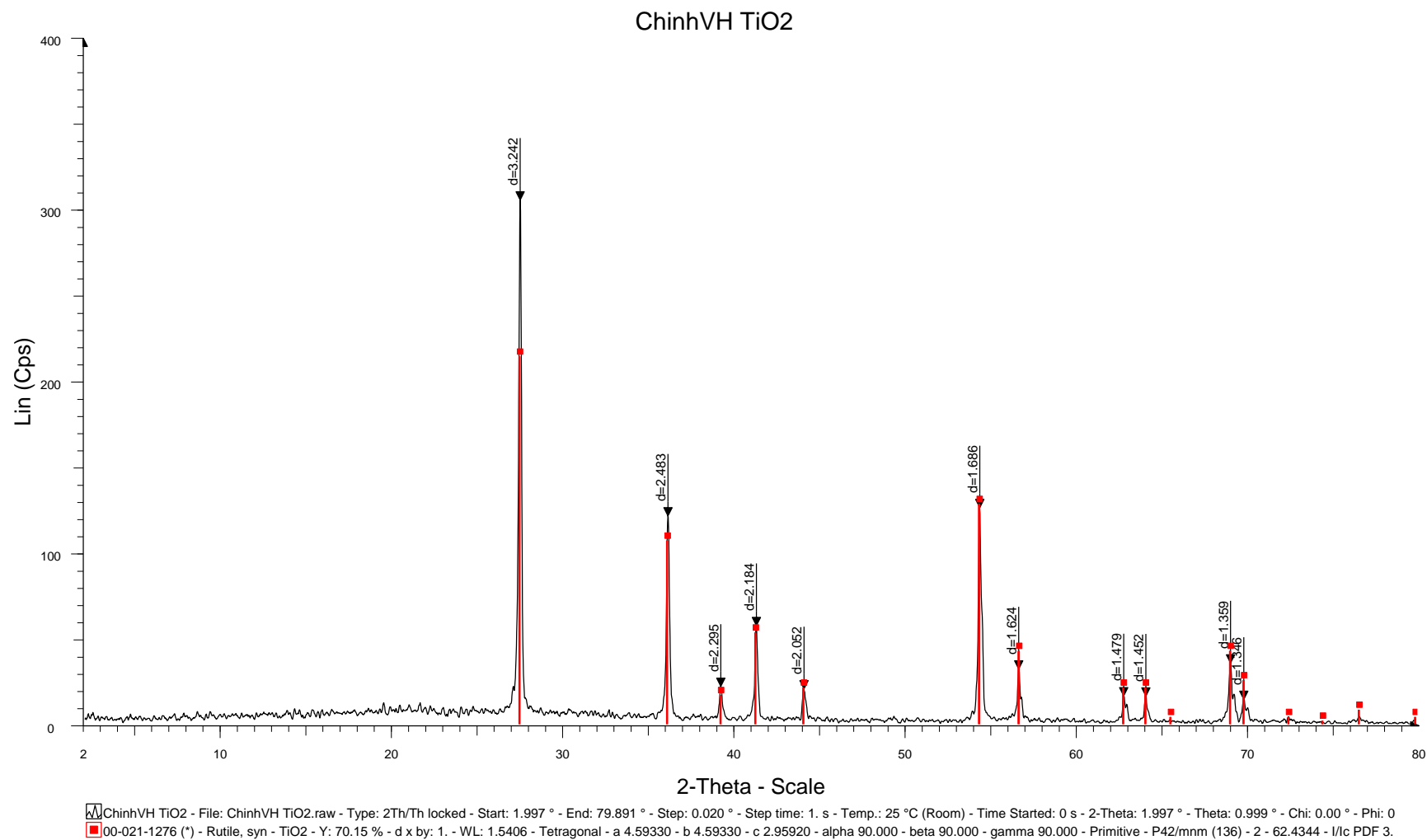


*Phụ lục 8. Giảm đồ TGA của hỗn hợp mZr3G*



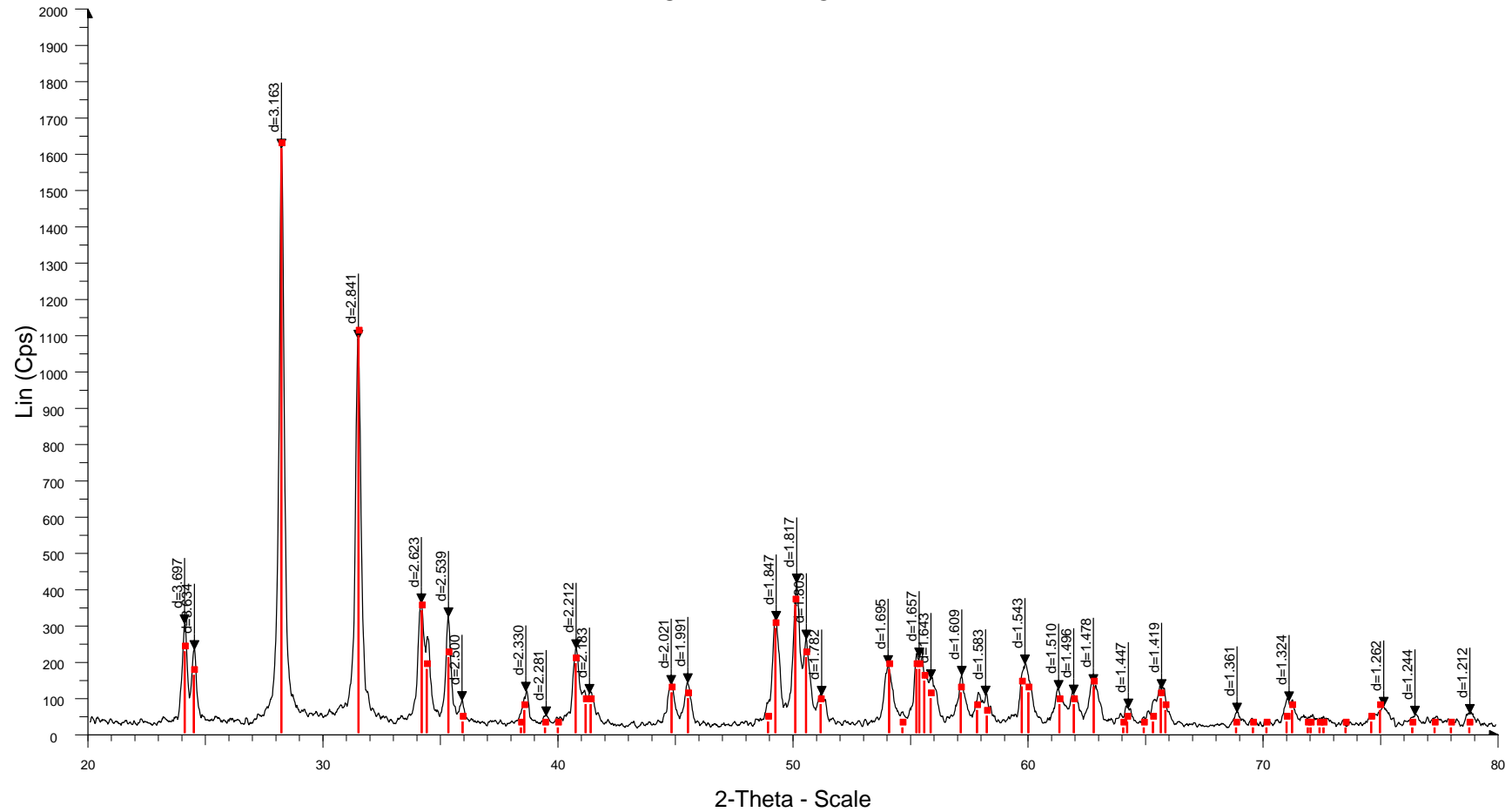


Phụ lục 9. Giải đồ XRD của hạt nano mTi3T



Phụ lục 10. Giải đồ XRD của hạt nano u-Ti

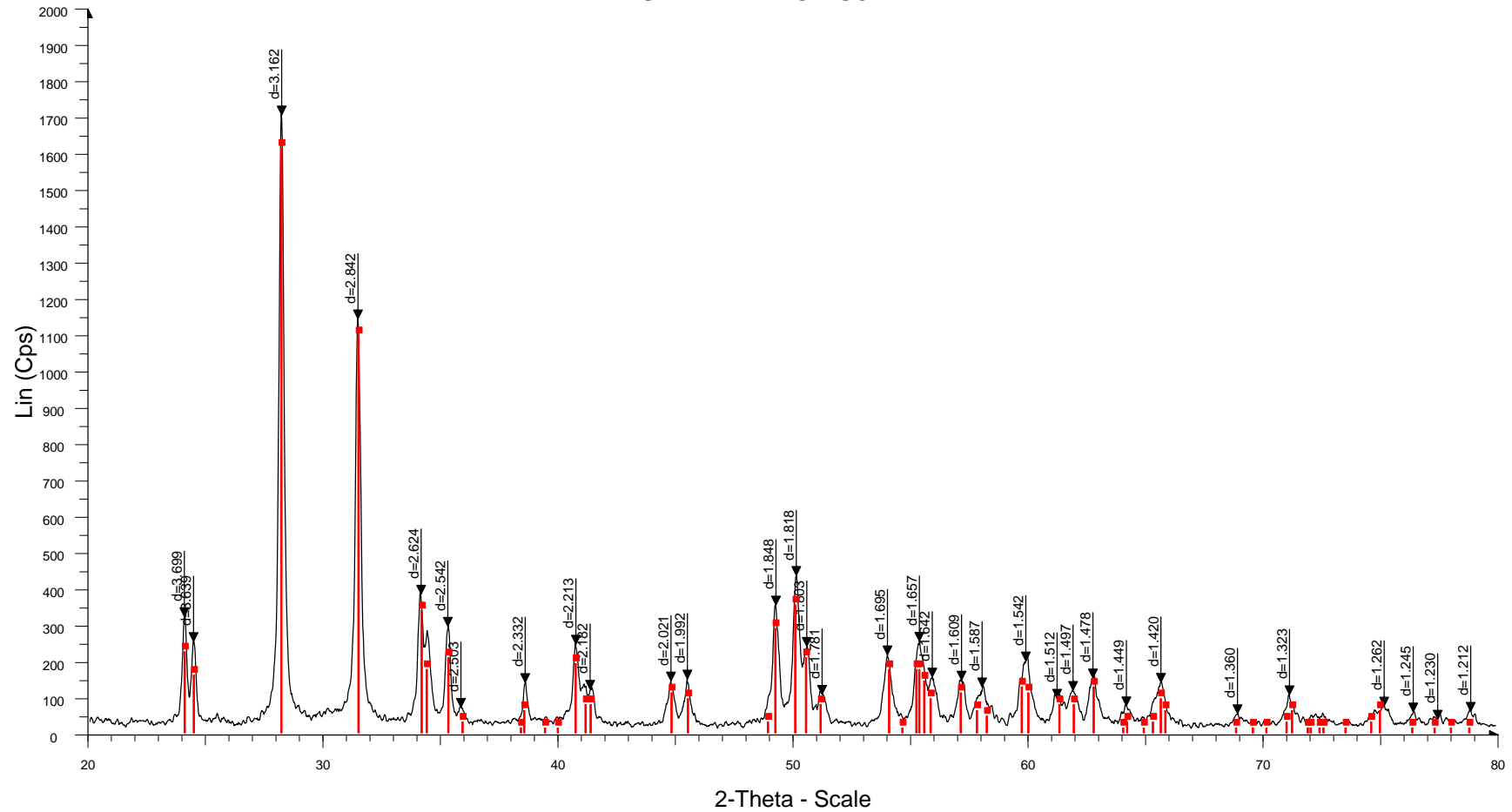
## ChinhVND ZrO2



File: ChinhVND ZrO2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - Aux  
 00-037-1484 (\*) - Baddeleyite, syn - ZrO2 - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.31290 - b 5.21250 - c 5.14710 - alpha 90.000 - beta 99.218 - gamma 90.000 - Primitive - P21/a (14) - 4 - 140.700 - I/c PDF

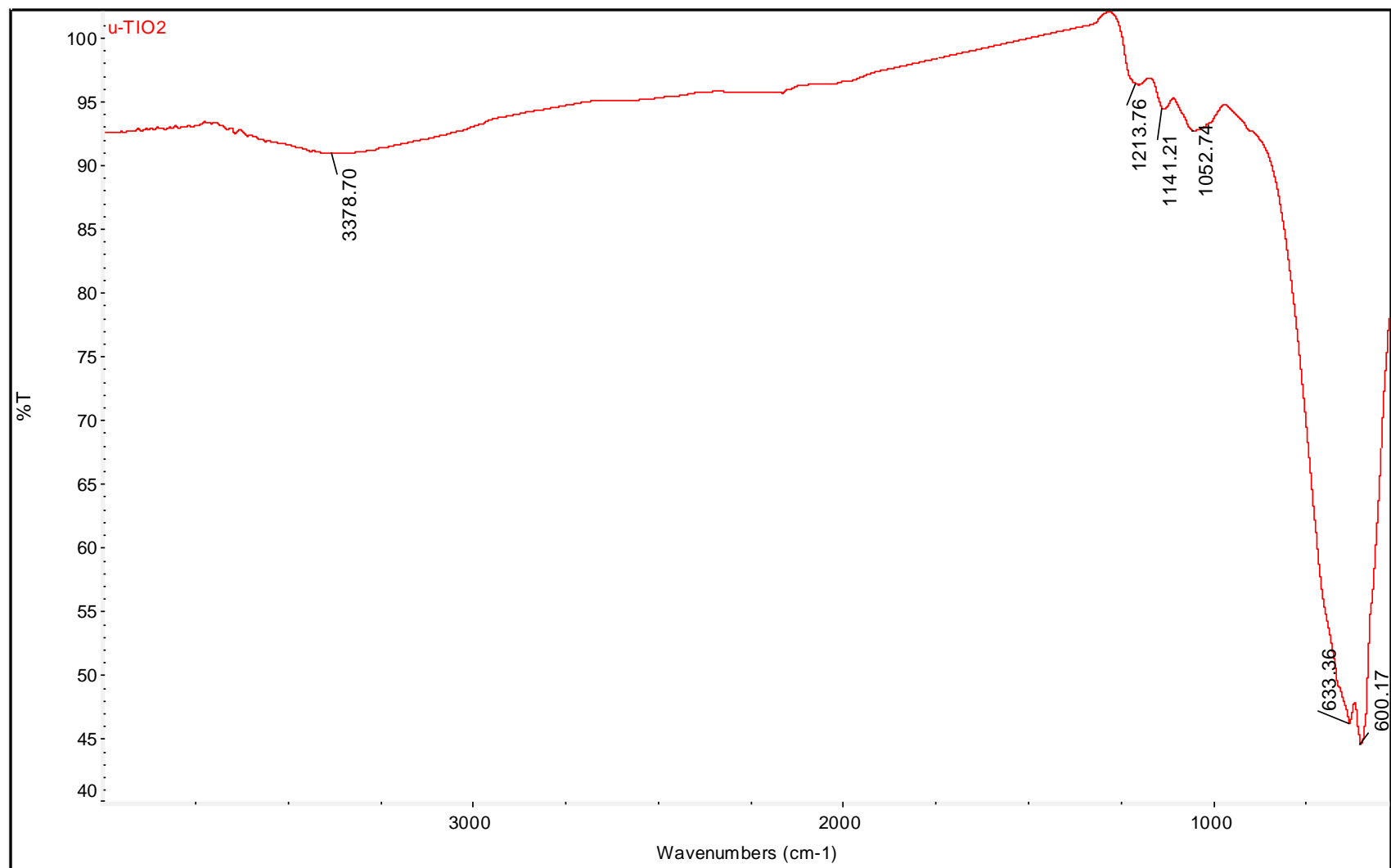
Phụ lục 11. Giảm đồ XRD của hạt nano u-Zr

## ChinhVND ZrO2-G3

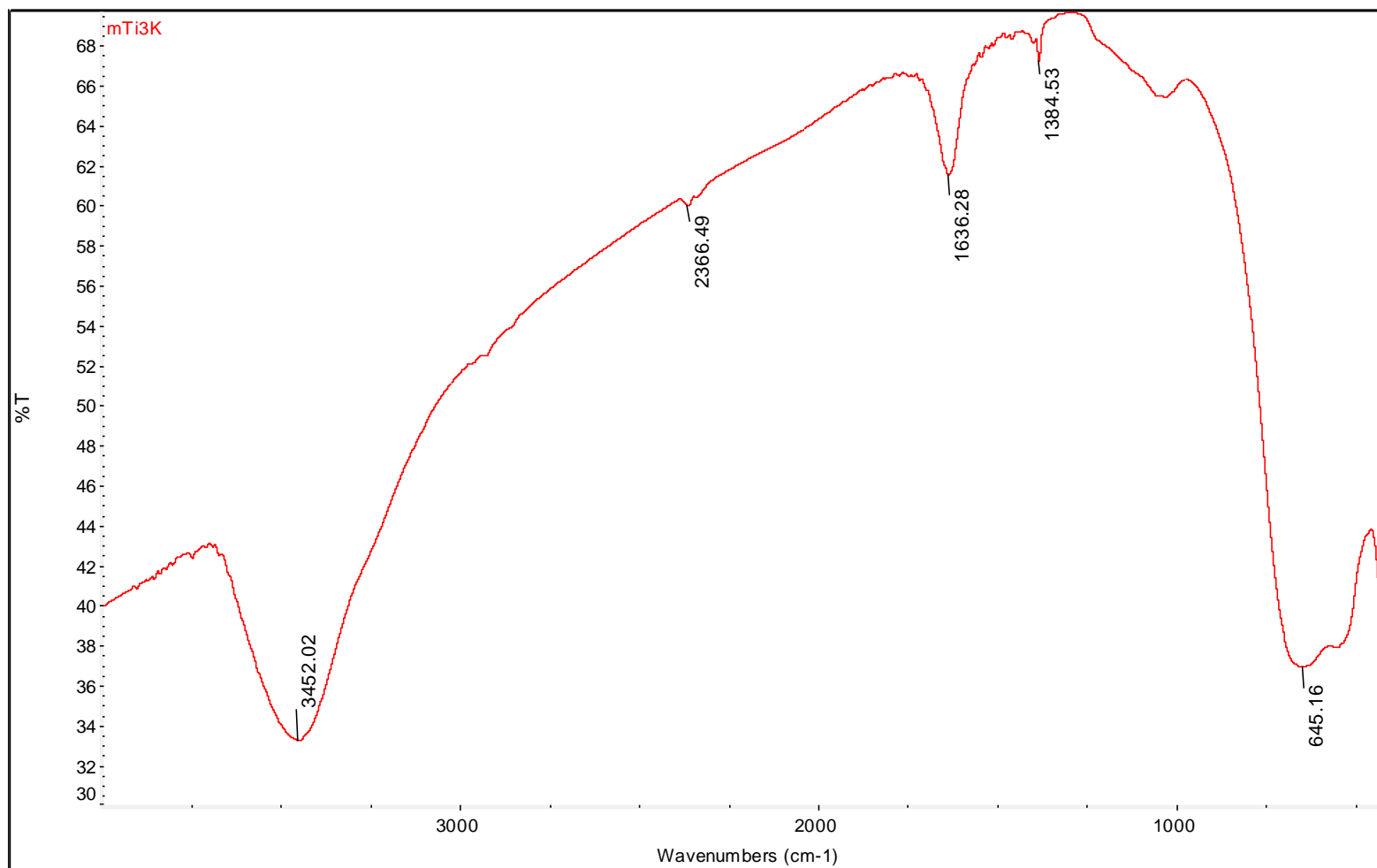


File: ChinhVND ZrO2-G3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° -  
 00-037-1484 (\*) - Baddeleyite, syn - ZrO2 - Y: 94.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.31290 - b 5.21250 - c 5.14710 - alpha 90.000 - beta 99.218 - gamma 90.000 - Primitive - P21/a (14) - 4 - 140.700 - I/c PDF

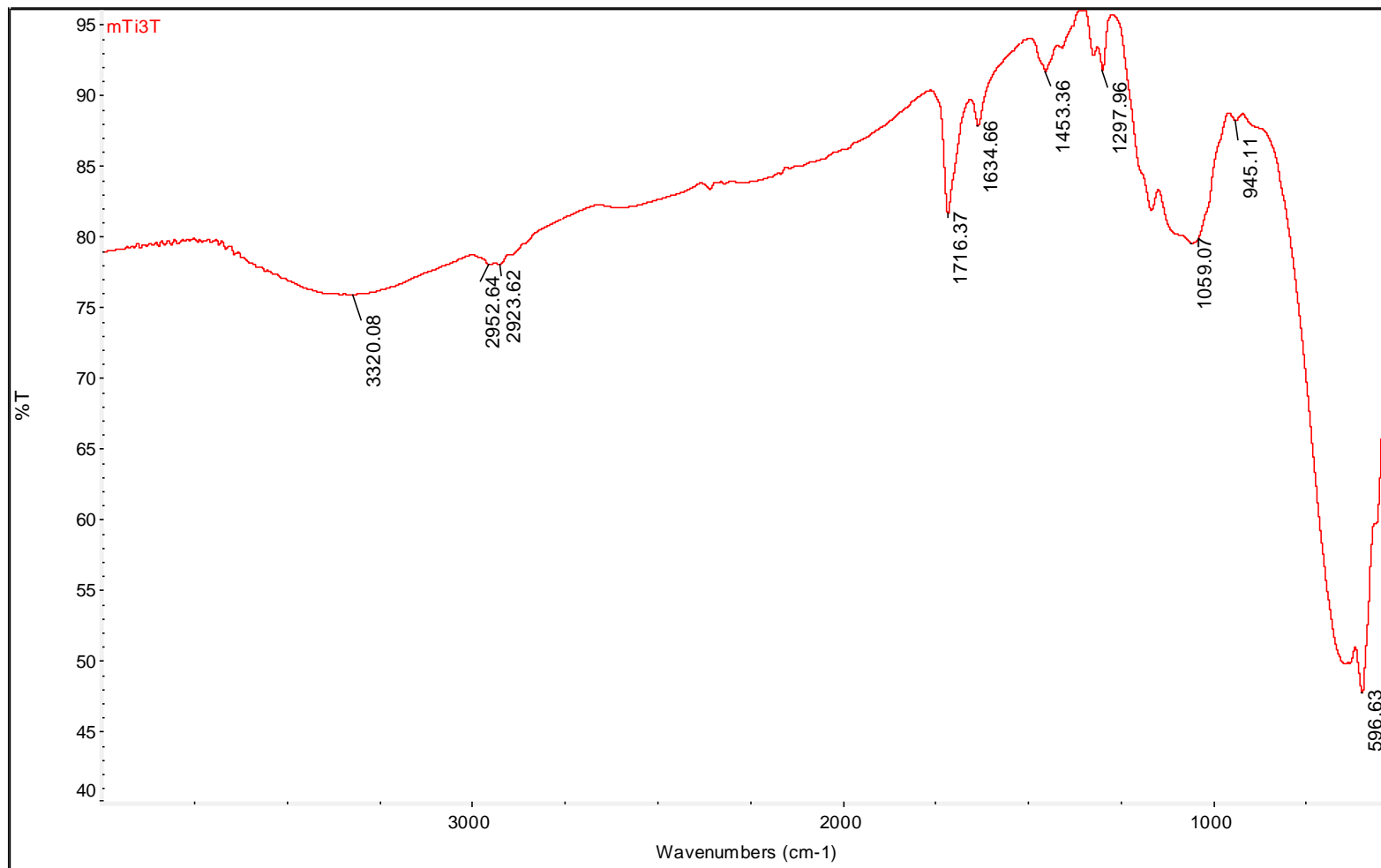
Phụ lục 12. Giải đồ XRD của hạt mZr3G



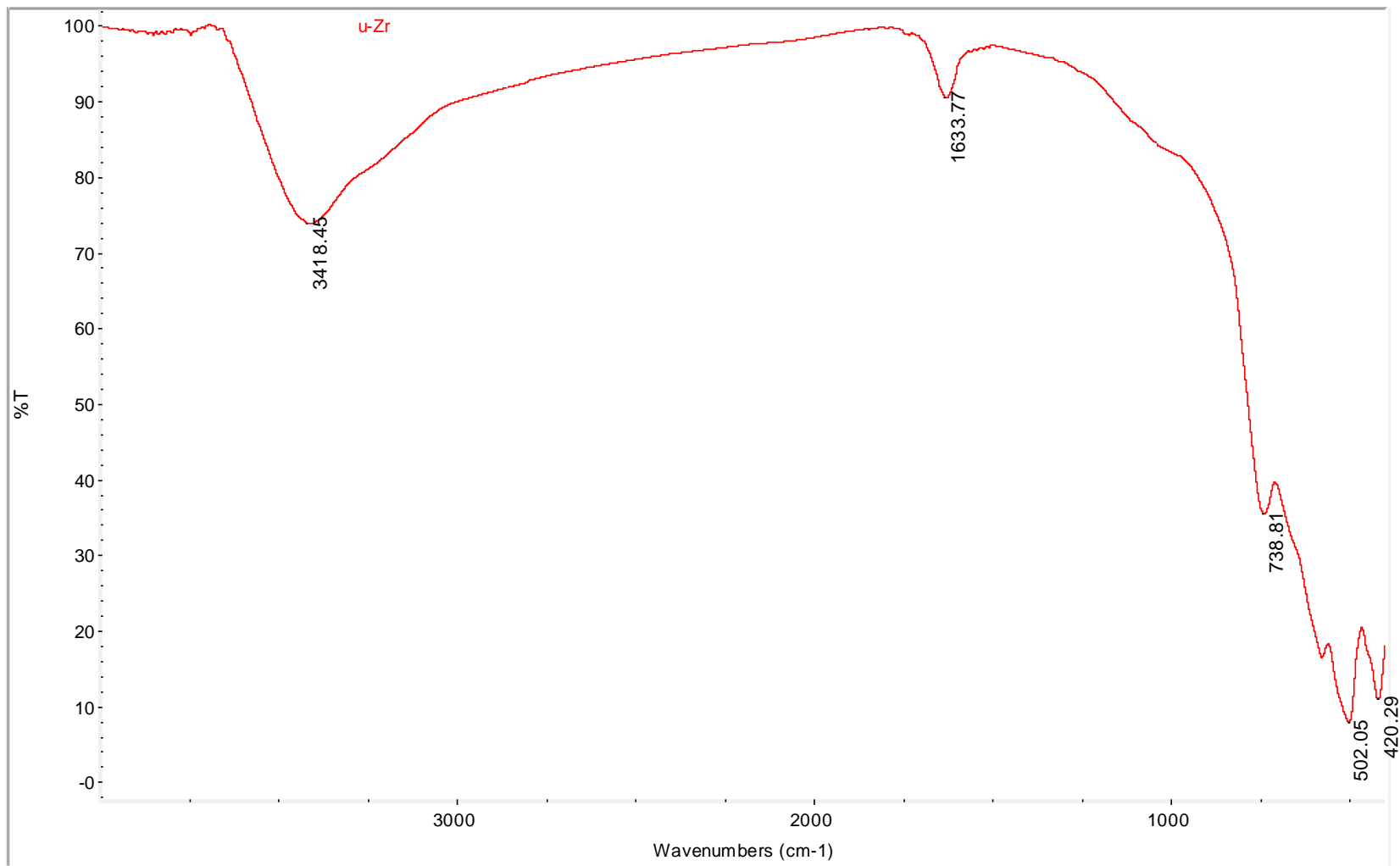
Phụ lục 13. Phổ FTIR của hạt nano u-Ti



Phụ lục 14. Phổ FTIR của hạt nano mTi3K

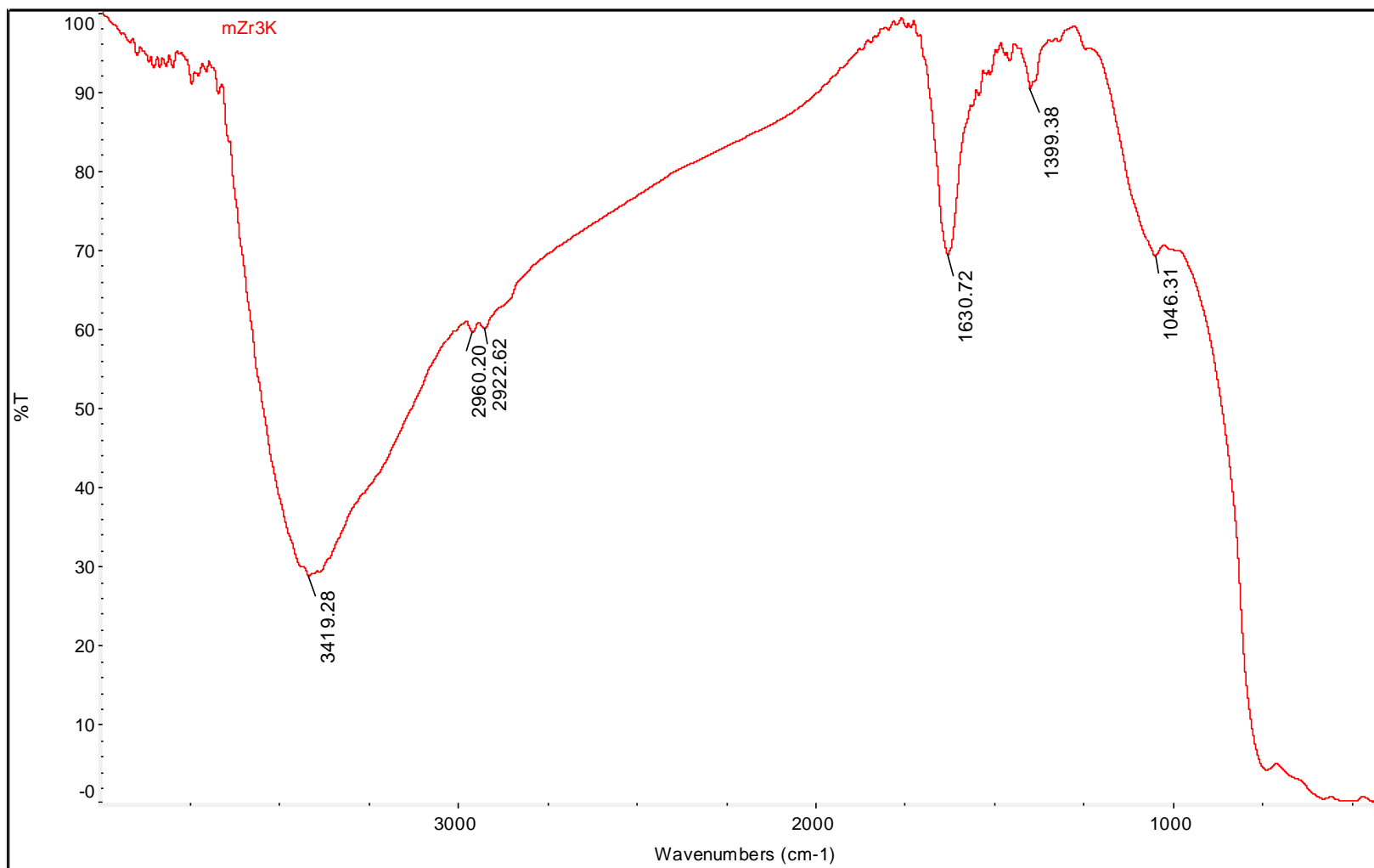


Phụ lục 15. Phổ FTIR của hạt nano mTi3T

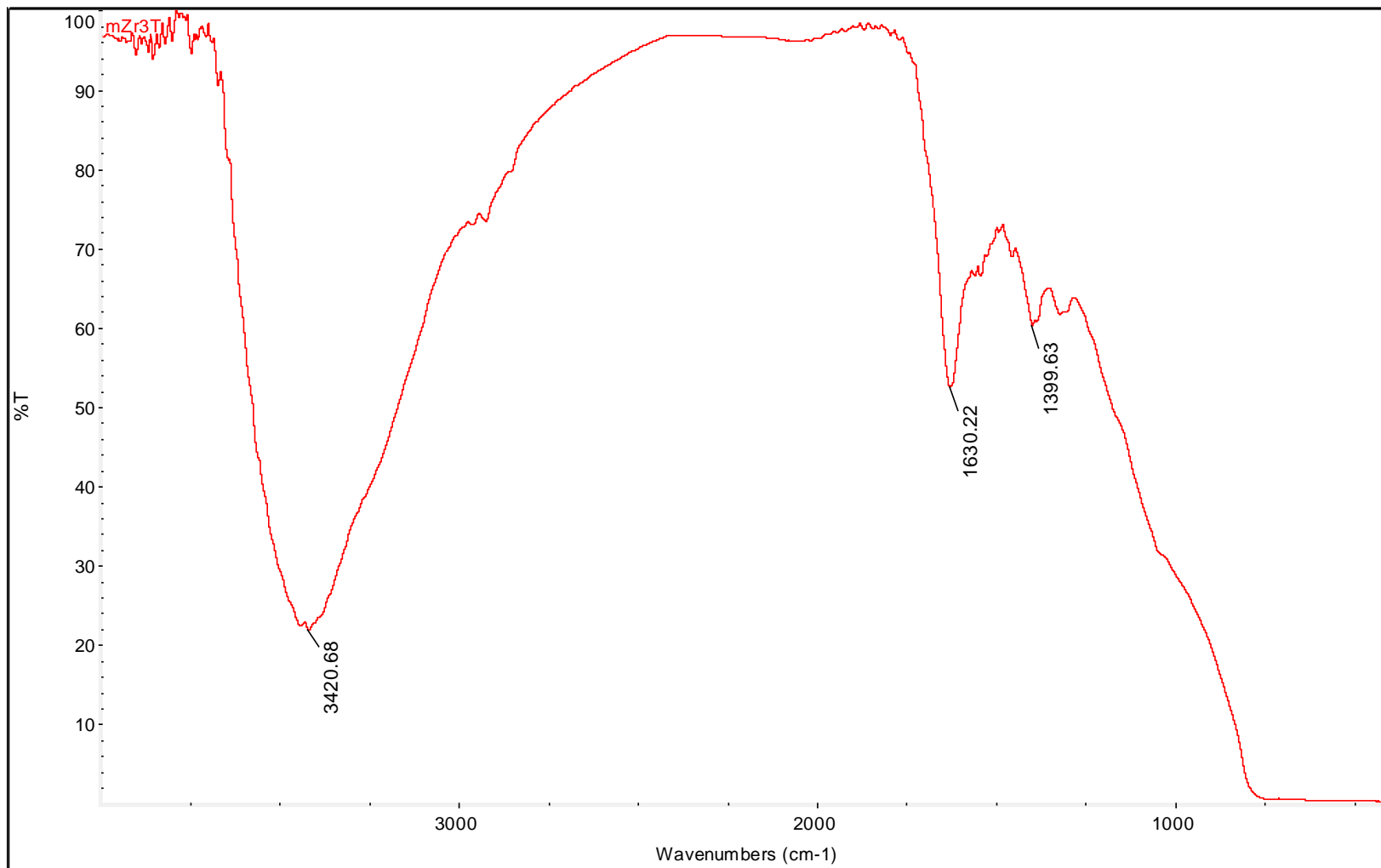


Phụ lục 16. Phổ FTIR của hạt nano u-Zr

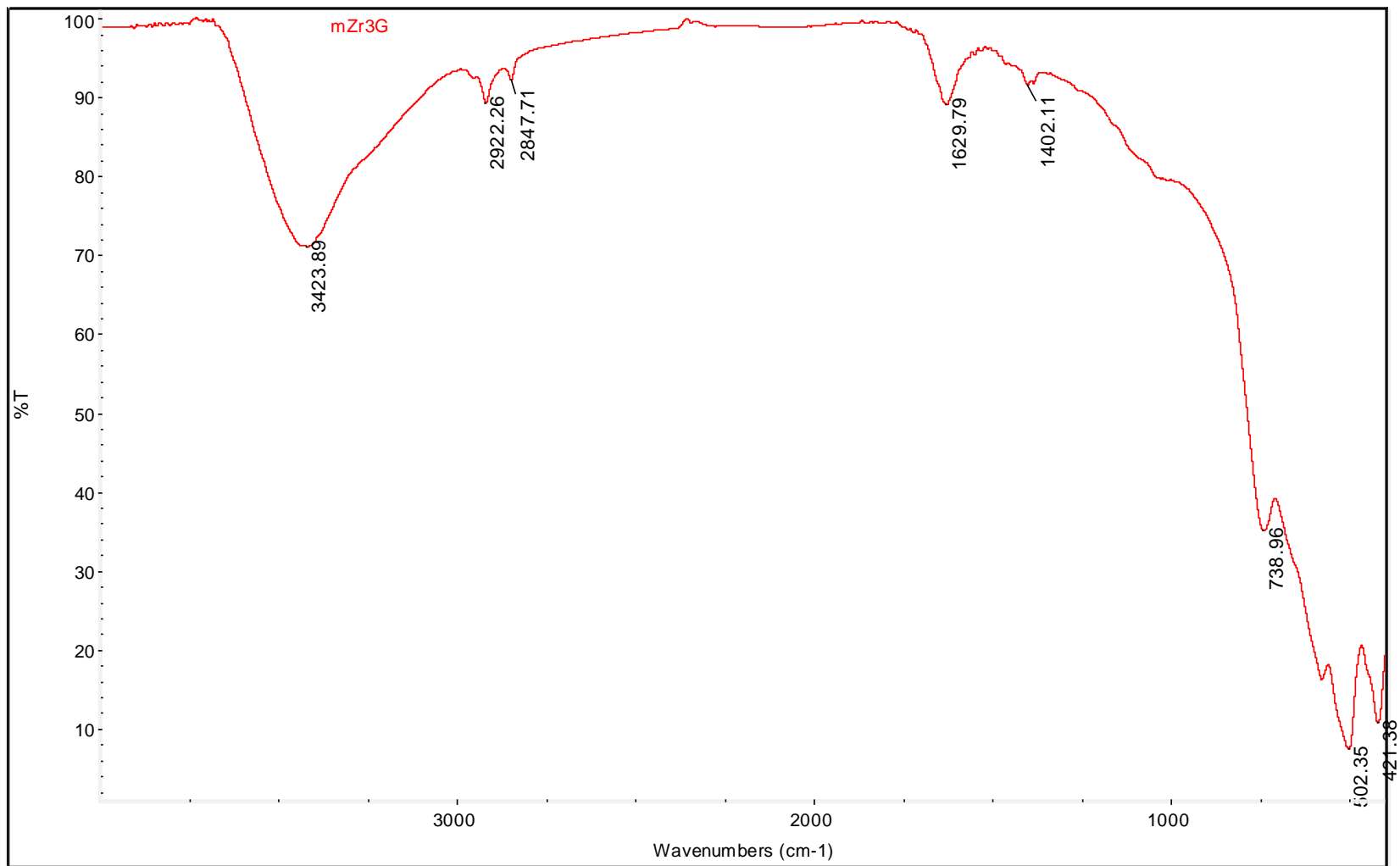




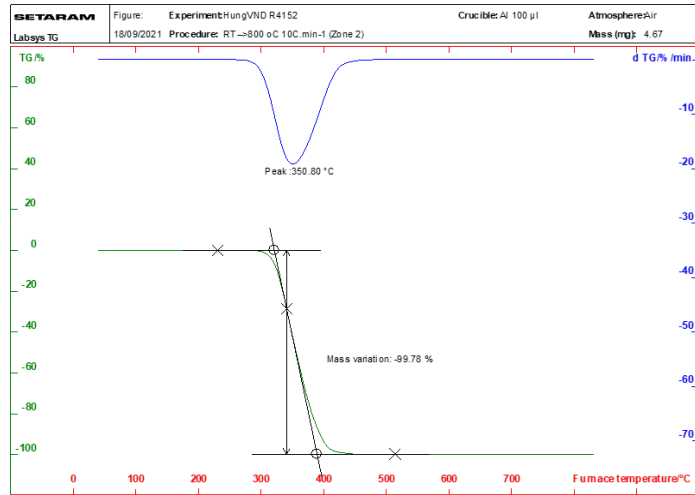
Phụ lục 17. Phổ FTIR của hạt nano mZr3K



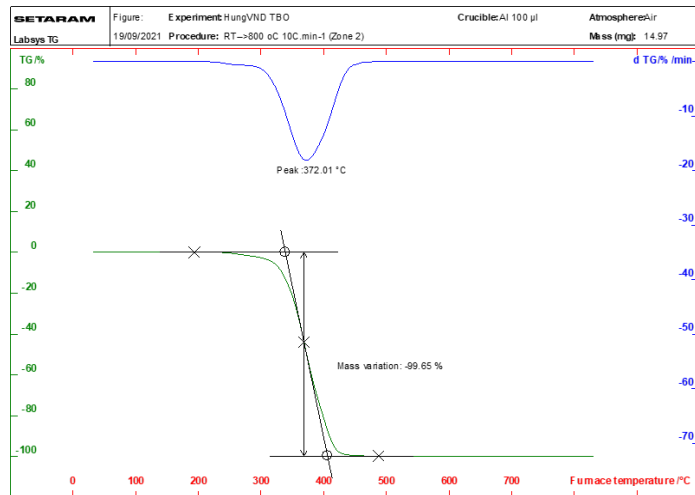
Phụ lục 18. Phổ FTIR của hạt nano mZr3T



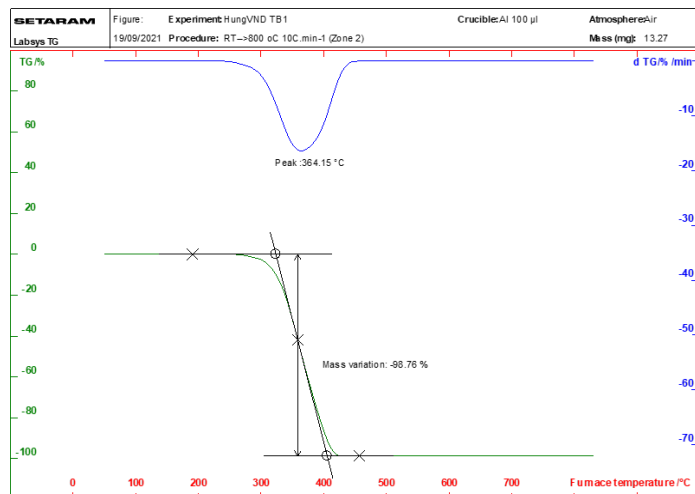
Phụ lục 19. Phổ FTIR của hạt nano mZr3G



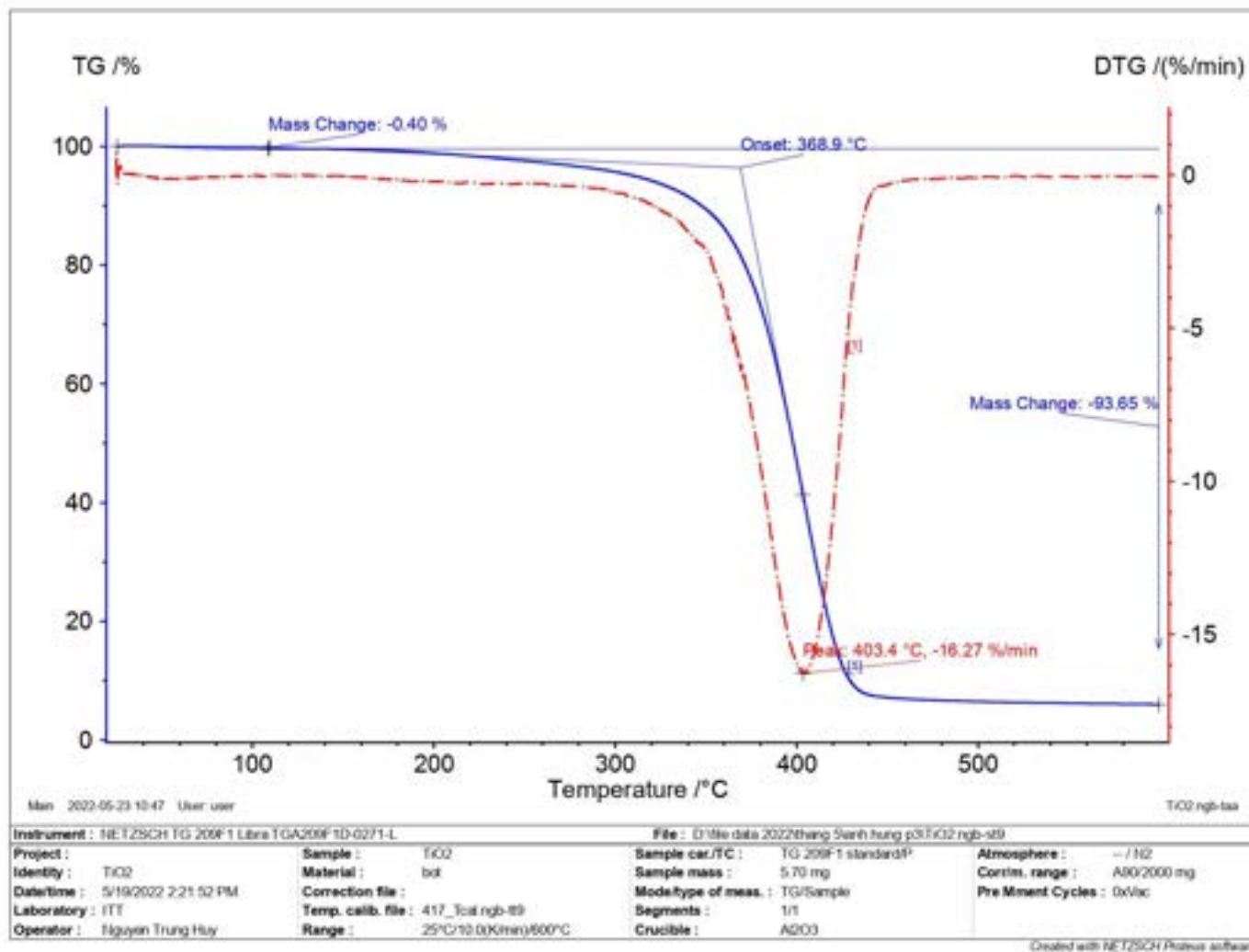
Phụ lục 20. Giải đồ TGA của màng phủ A0



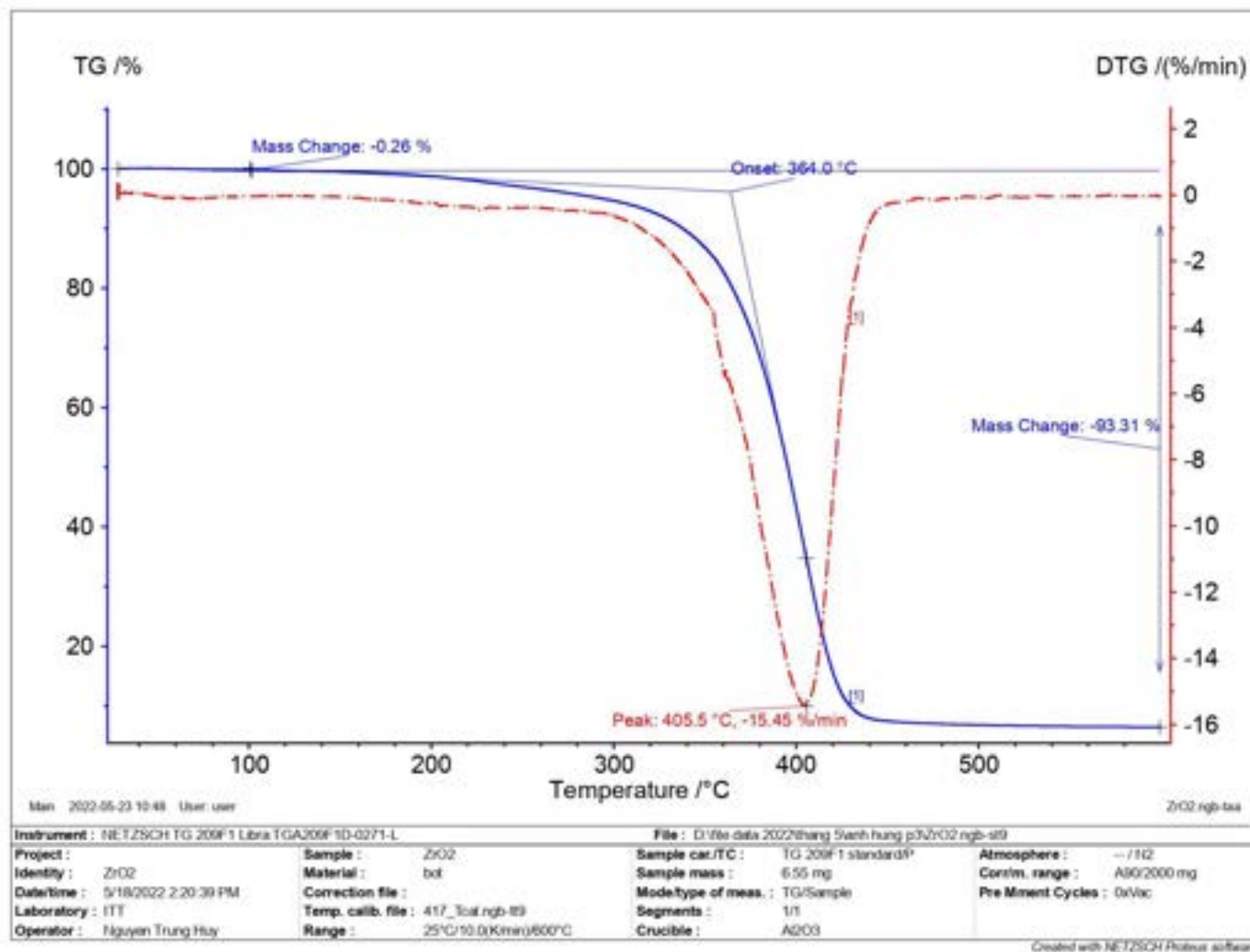
Phụ lục 21. Giải đồ TGA của màng phủ A2mTi3T



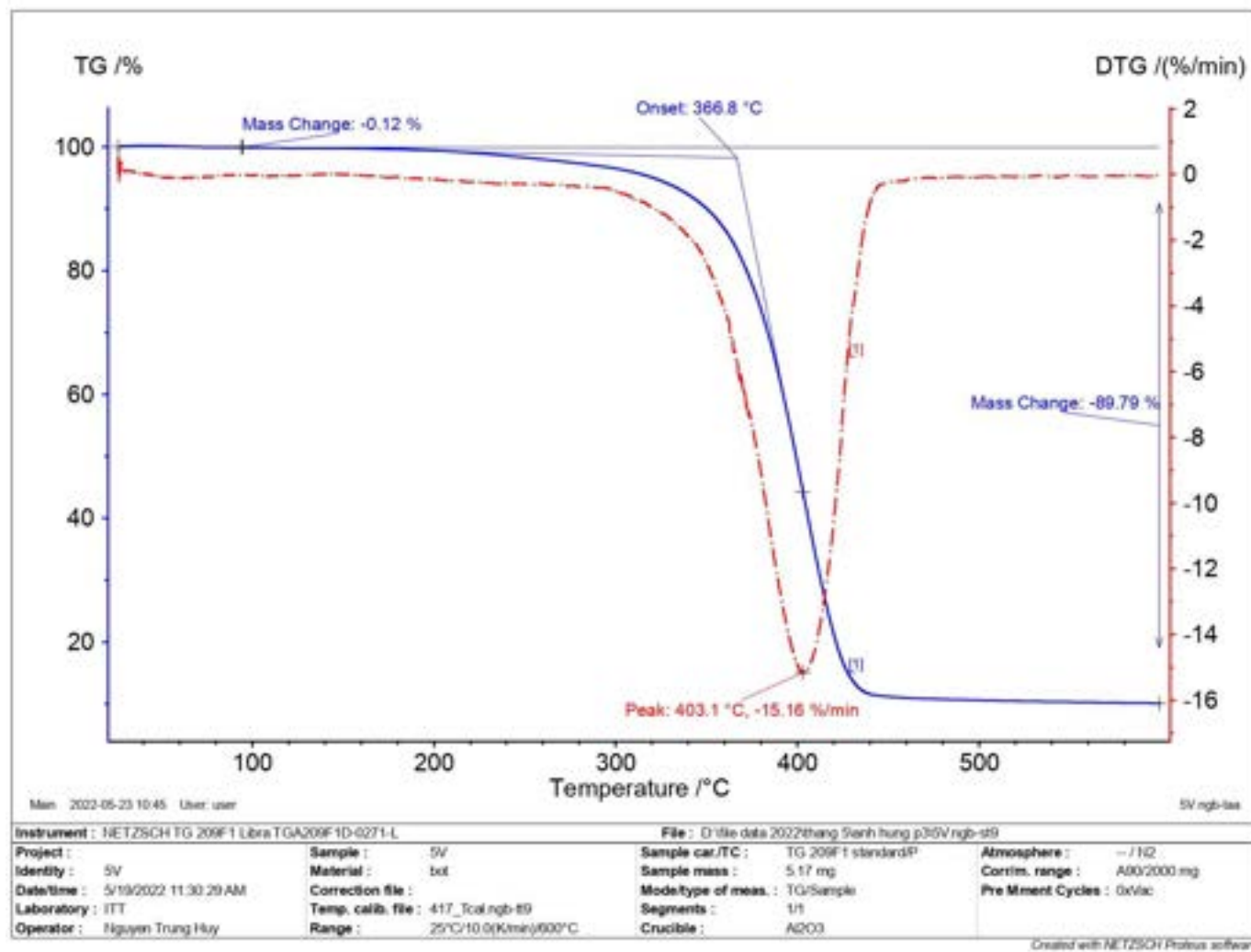
Phụ lục 22. Giải đồ TGA của màng phủ AmT1Ze



Phụ lục 23. Giải đồ TGA của màng phủ A2mT3T



Phụ lục 24. Giải đồ TGA của màng phủ A<sub>2</sub>mZr<sub>3</sub>G



Phụ lục 25. Giải đồ TGA của màng phủ AT1Z

## **HỒ SƠ ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN**

- 1. Quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận án;**
- 2. Danh sách hội đồng đánh giá luận án;**
- 3. Các nhận xét/phản biện luận án;**
- 4. Quyết nghị của hội đồng đánh giá luận án;**
- 5. Biên bản Hội đồng đánh giá luận án;**
- 6. Giải trình chỉnh sửa và bổ sung của luận án;**



Số: 1138/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 17 tháng 01 năm 2023

**QUYẾT ĐỊNH**  
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện

**GIÁM ĐỐC**  
**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

Căn cứ Quyết định số 303/QĐ-VHL ngày 01/03/2023 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 08/2017/TT-BGDĐT ngày 04/4/2017 của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế Tuyển sinh và Đào tạo trình độ Tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1948/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2018 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy định đào tạo trình độ tiến sĩ tại Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 2020/QĐ-HVKHCN ngày 10/12/2020 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh;

Xét đề nghị của Trưởng phòng Đào tạo.

**QUYẾT ĐỊNH:**

**Điều 1.** Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Đào Phi Hùng với 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”

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

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận án kèm theo Quyết định này.

**Điều 2.** Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định có hiệu lực tối đa 90 ngày kể từ ngày ký. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

**Điều 3.** Trưởng phòng Tổ chức - Hành chính và Truyền thông, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và nghiên cứu sinh có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này.

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Lưu: VT, ĐT, TN16.



GS.TS. Vũ Đình Lâm



HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIÊN SĨ  
CẤP HỌC VIỆN

Quyết định số *1187/QĐ-HVKHCN* ngày *18/10/2023*  
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận án của nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

“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”.

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng – Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN

TT	Họ và tên, học hàm, - học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1	GS.TS. Phạm Quốc Long	Hóa học các HCTN	Viện Hóa học các HCTN, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2	GS.TS. Đinh Thị Ngo	Hóa hữu cơ	Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội	Phản biện 1
3	PGS.TS. Nguyễn Quang Tùng	Hóa hữu cơ	Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Bộ Công Thương	Phản biện 2
4	PGS.TS. Nguyễn Minh Ngọc	Hóa học polymer	Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội	Phản biện 3
5	PGS. TS. Nguyễn Tuấn Dung	Hóa lý thuyết và hóa lý	Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên - Thư ký
6	TS. Đường Khánh Linh	Hóa hữu cơ	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Ủy viên
7	TS. Hoàng Mai Hà	Hóa hữu cơ	Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên

Hội đồng gồm 07 thành viên./ *JW*

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM  
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

**BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Tên đề tài Luận án: “ **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**”.

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9.44.01.14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS.TS Thái Hoàng

Người nhận xét luận án: GS.TS Phạm Quốc Long

Cơ quan công tác: Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**NỘI DUNG NHẬN XÉT**

**I. Tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án**

Hiện nay, hướng nghiên cứu và phát triển các công nghệ sơn chống nóng/phản xạ nhiệt mặt trời cho thiết bị, tòa nhà và công trình xây dựng đang được chú trọng và quan tâm; vì phù hợp với bối cảnh thích nghi và chống biến đổi khí hậu, việc giảm thải CO<sub>2</sub> đang là mối quan tâm của nhiều quốc gia trên thế giới.

Tuổi thọ của lớp sơn phụ thuộc vào nhiều vào sự tác động của vi sinh vật, vì nếu màng sơn có khả năng ức chế sự phát triển của các vi sinh vật sẽ kéo dài thời gian sử dụng của các màng sơn và có khả năng làm giảm đáng kể nguy cơ lây nhiễm các bệnh do vi sinh vật gây nên.

Một trong những giải pháp khắc phục hiệu quả là sử dụng màng phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia nano. Các công thức sơn sử dụng chất tạo màng trên cơ sở nhựa acrylic gốc nước có giá thành rẻ, cho màng sơn bền thời tiết, chịu hóa chất và ít gây ô nhiễm môi trường; tuy nhiên vẫn còn tồn tại một số nhược điểm như hàm rắn thấp, kém bền nước, khả năng kháng ăn mòn thấp... đã làm giảm phạm vi ứng dụng của nhựa acrylic nhũ tương.

Chính vì vậy, việc lựa chọn đề tài Luận án: “*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*”, nhằm 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 và thực tiễn cao.





## 2. Đánh giá về sự trùng hợp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án khoa học đã công bố trong và ngoài nước, tính trung thực, rõ ràng trong trích dẫn các tài liệu tham khảo

Nội dung nghiên cứu của đề tài luận án tập trung vào việc nghiên cứu, 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 nội dung cụ thể:

i) 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-glycidyloxypropyl)triethoxysilane (GPTES). Xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của các hạt nano biến tính. Sau đó, phân tán hạt nano biến tính hữu cơ vào nhựa acrylic nhũ tương và xác định một số đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của lớp phủ acrylic.

ii) 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.

iii) 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.

Các nội dung nghiên cứu được thiết kế đầy đủ, hợp lý, logic và các kết quả thu được của luận án không trùng lặp với các công trình của các tác giả khác đã công bố trong và ngoài nước.

Các tài liệu tham khảo được trích dẫn khá đầy đủ, hợp lý, rõ ràng (114 tài liệu tham khảo, bao gồm cả tài liệu trong nước và quốc tế), được cập nhật đến năm 2023.

## 3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Luận án có tên đề tài phù hợp với nội dung, và các nội dung hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành Hóa hữu cơ, Mã số 9.44.01.14

## 4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu

Luận án đã sử dụng các phương pháp nghiên cứu chế tạo màng sơn và biến tính hữu cơ các hạt nano là qui chuẩn; Các phương pháp phân tích xác định đặc trưng cấu trúc, tính chất các màng phủ như phổ FT-IR, giản đồ phân tích nhiệt TGA, giản đồ XRD, phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis NIR, ảnh FESEM... là các phương pháp hiện đại; Các phương pháp đánh giá hoạt tính kháng khuẩn và nấm mốc là hợp qui, do đó các kết quả thu được là đáng tin cậy, và có đóng góp bổ ích cho lĩnh vực chuyên ngành.

## 5. Các kết quả nghiên cứu mới của tác giả

1) Biến tính hữu cơ hạt nano R- $TiO_2$  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.

2) Phối, kết hợp các phụ gia (hạt nano biến tính hữu cơ, tác nhân kháng vi sinh vật thích hợp như Ag-Zn/zeolite, OIT) để tạo hiệu ứng hiệp đồng nâng cao tính chất của màng sơn



acrylic nhũ tương (tính chất cơ, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ mặt trời, độ bền thời tiết, kháng khuẩn).

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

#### 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

Luận án bao gồm 120 trang, 53 hình, 40 bảng và 114 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án hợp lý gồm các phần như sau: mở đầu, 3 chương nội dung, kết luận, với 114 tài liệu tham khảo; được trình bày sáng sủa, rõ ràng, ít lỗi chính tả.

Các phần biện luận phổ để xác định cấu trúc hoá học các hợp chất phân lập được khoa học, logic, chi tiết, rõ ràng. Nội dung nghiên cứu của luận án phong phú, đã tập trung giải quyết được các mục tiêu đặt ra. Tóm tắt luận án phản ánh trung thực những nội dung chính của luận án, hợp lý.

#### Một số góp ý:

- rà soát và chỉnh sửa một số lỗi in ấn, thuật ngữ khoa học trong cả 2 quyển Luận án và tóm tắt luận án.
- các hình vẽ và biểu đồ biểu diễn cần thống nhất kích thước (to/nhỏ?) và độ đậm nhạt
- sử dụng 2 chủng vi khuẩn và 3 chủng nấm mốc phải có mã ngắn hàng xuất xứ chủng?
- Bổ sung kiến nghị sau Luận án?
- Thiếu quyển tóm tắt Luận án bằng tiếng Anh?

#### 7. Chất lượng và số lượng các bài báo khoa học đã được công bố:

Những kết quả và đóng góp mới của luận án được thể hiện qua công bố trên 06 bài báo quốc tế (04 bài trên tạp chí SCIE, 02 bài trên tạp chí SCOPUS) và 01 sáng chế đã được cấp bằng.

Nội dung các công bố đều phù hợp với nội dung luận án và có chất lượng tốt.

#### 8. Kết luận chung:

Luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức của một luận án Tiến sĩ ngành Hoá học, mã số 9 44 01 14.

Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.

Tôi đánh giá cao kết quả của Luận án và đồng ý đề NCS. Đào Phi Hùng được đưa luận án ra bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án Tiến sĩ cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ chuyên ngành.

Hà Nội, ngày 26 tháng 10 năm 2023

Người viết nhận xét

Xác nhận của cơ quan công tác



**Phạm Thị Hồng Minh**

  
GS.TS Phạm Quốc Long

## BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: *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*

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS.TS Thái Hoàng

Người nhận xét: GS.TS Đinh Thị Ngọc

Cơ quan công tác: Đại học Bách khoa Hà Nội

### NỘI DUNG NHẬN XÉT:

#### 1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án

Trong bối cảnh hiện nay trên thế giới, việc giảm phát thải CO<sub>2</sub>, giảm độc hại cho môi trường đang là vấn đề cấp thiết khiến cho tất cả các công trình nghiên cứu, các ngành công nghiệp đều có xu hướng tiến tới công nghệ xanh, công nghệ thân thiện môi trường; trong đó các vật liệu polime không phải là ngoại lệ. Đề tài của NCS đã lựa chọn nghiên cứu liên quan đến vật liệu polime là màng sơn nhũ tương gốc nước (nhựa acrylic) có rất nhiều tính năng nổi trội, nhưng lại rất ít ảnh hưởng đến môi trường; đây là đề tài nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng. Tuy nhiên, nhựa acrylic nhũ tương có một số nhược điểm như hàm rắn thấp, kém bền nước, khả năng kháng ăn mòn thấp... đã làm giảm phạm vi ứng dụng của nhựa acrylic nhũ tương. Đứng trước tình hình đó, tác giả đã sử dụng nhiều phương pháp khoa học để nghiên cứu biến tính, cải thiện các tính chất của màng sơn, nhằm đáp ứng các yêu cầu thực tiễn và thu được kết quả rất khả quan. Đề tài có giá trị khoa học cao

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Đề tài có nhiều đóng góp mới, không trùng lặp với các công trình đã công bố trước đó. Tác giả sử dụng 114 tài liệu tham khảo; phần lớn các tài liệu đó đều cập nhật trong vòng 10 năm trở lại đây. Các tài liệu được dẫn chứng đầy đủ và trung thực

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành



Tên đề tài phù hợp với nội dung, bao trùm được kết quả trong lĩnh vực nghiên cứu, phù hợp với mã số chuyên ngành hóa hữu cơ 9 44 01 14

#### 4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Luận án đã sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại và tin cậy để nghiên cứu như: XRD, FT-IR, FESEM, Phổ phản xạ, Phổ phản xạ khuếch tán, UV-Vis, TGA, PP gia tốc, PP kháng khuẩn... Các PP đó rất tin cậy và phù hợp với mục đích nghiên cứu trong luận án. Sự biện luận chặt chẽ và khai thác tối đa các thông tin về phổ đã sử dụng khiến cho kết quả thu được thêm phần tin tưởng.

#### 5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả

Luận án đã thu được các kết quả mới sau đây:

\*Đã biến tính được hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> bằng tác nhân hữu cơ phù 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.

\* Tìm được các loại phụ gia thích hợp (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 nhằm 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).

\*Chế tạo được 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. Vật liệu màng sơn này sẽ góp phần nâng cao sự an toàn, giảm lượng khí thải/khí nhà kính CO<sub>2</sub>, tăng tính thẩm mỹ của các công trình.

#### 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

*\*Về nội dung và hình thức:* Luận án có hàm lượng khoa học cao thể hiện qua phần nghiên cứu cơ bản. Các kết quả nghiên cứu có ý nghĩa thực tiễn và có khả năng ứng dụng thực tế. Bài viết luận án được trình bày, biện luận chặt chẽ, logic; giải thích thỏa đáng, văn phong sáng sủa và rất ít sai sót. Luận án có kết cấu hài hòa giữa các phần tổng quan lý thuyết, thực nghiệm và thảo luận kết quả. Các bảng biểu, hình vẽ được đưa ra đầy đủ, rõ ràng.

*\*Một số ý kiến cần trao đổi:*

-Dựa trên cơ sở khoa học nào mà tác giả lựa chọn phụ gia nano ZrO<sub>2</sub>

-Trang 36 và các trang 87-91 tác giả nghiên cứu về phụ gia Ag-Zn/zeolite; vậy đề nghị cho biết là loại zeolite nào, các loại zeolite khác nhau có vai trò và ảnh hưởng gì đến tính chất của màng sơn

-Trang 60 đưa ra nhận định .....polimer hóa tạo pha thứ ba trong màng sơn, vậy pha thứ ba đó là pha gì? Cũng tương tự như vậy, pha mới trong nền nhựa (đoạn cuối trang 63) là pha gì?

-Tác giả giải thích giữa Ti và Zr có hiệu ứng hiệp đồng, từ đó nâng cao các tính chất của màng sơn (phần lớn tương tác cơ học, vật lý được giải thích: kích thước nhỏ, dễ chèn vào...); vậy cho biết giữa chúng có hiệu ứng hiệp đồng hóa học (tương tác hóa học) nào không? Giữa bản chất hóa học phụ gia (oxit Ti, Zr) và kích thước nano của chúng thì điều gì quan trọng hơn?

-Xem lại tài liệu tham khảo số 38, 39, 40. Các tài liệu là báo cáo đề tài thường ít có giá trị trích dẫn. Hơn nữa chưa được rõ ràng, ví dụ tài liệu 38, đề mục đó thuộc đề tài cấp nào, tìm ở đâu... đều không rõ. Nhìn chung nếu được thì NCS nên thay bằng tài liệu khác sẽ tốt hơn.

### **7.Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.**

Nội dung luận án đã được công bố trên 6 bài báo và 1 sáng chế. Đó là: 1 bài trên tạp chí *Journal of Chemistry* (ISI), 2 bài trên tạp chí *Progress in Organic Coatings* (ISI), 1 bài trên tạp chí *Journal of Applied Polymer Science* (Scopus), 1 bài trên tạp chí *Vietnam J. Chem* (Scopus), 1 bài trên tạp chí *Vietnam Journal of Science and Technology* (Scopus). Tất cả các tạp chí trên đều là các tạp chí có uy tín cao trong ngành hóa học, có IF cao hoặc khá cao. Ngoài ra tác giả còn có 01 Sáng chế số 35923 (Được cấp bằng theo Quyết định 26122/QĐ-SHTT.IP ngày 04/5/2023). Như vậy công trình công bố là rất xuất sắc đối với một NCS, đầy đủ và dư để có thể bảo vệ luận án TS.

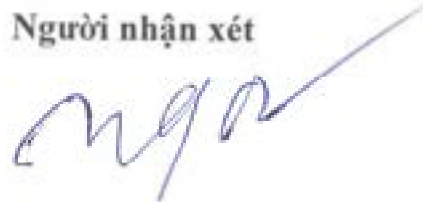
Các bài báo khoa học trên cũng minh chứng cho giá trị khoa học cao của kết quả nghiên cứu trong luận án.

### **8.Kết luận chung**

Bản luận án "*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*" hoàn toàn đáp ứng yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành hóa hữu cơ với mã số 944 01 14. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án. Các công trình trên báo Quốc tế chứng tỏ NCS Đào Phi Hùng có trình độ chuyên môn vững vàng; đề tài có giá trị khoa học và thực tiễn. Người nhận xét đánh giá cao chất lượng luận án và hoàn toàn đồng ý cho NCS Hùng đưa Luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ

Hà Nội, Ngày 01 tháng 11 năm 2023

**Người nhận xét**



**GS.TS Đinh Thị Ngộ**



## BẢN PHÂN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: *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*

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng – Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện HLKH và CN Việt Nam

Người phân biệt: PGS.TS. Nguyễn Quang Tùng

Cơ quan công tác: Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

### NỘI DUNG NHẬN XÉT

#### 1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án

Nghiên cứu, phát triển và sử dụng các loại sơn vừa có tác dụng chống nóng, vừa có tác dụng ức chế sự phát triển của các vi sinh vật và có tác dụng làm giảm sự phát thải của các chất hữu cơ dễ bay hơi gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe con người là việc làm cần được quan tâm.

Các hệ sơn sử dụng chất tạo màng gốc nước, ngoài làm giảm sự phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi lại rất an toàn trong phòng cháy nổ trong quá trình sản xuất và vận chuyển. Nhựa acrylic nhũ tương là một trong các chất tạo màng gốc nước được dùng phổ biến, có giá thành rẻ, cho màng sơn bền thời tiết, chịu hóa chất và ít gây ô nhiễm môi trường. 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 làm cho nhựa kém bền nước, kém bền kiềm, khả năng kháng ăn mòn thấp, nên phạm vi ứng dụng của nhựa acrylic nhũ tương bị hạn chế.

Việc khảo sát ứng dụng màng phủ trên nền nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia vô cơ, hữu cơ kích thước nano, kết hợp với chất kháng khuẩn không những cải thiện được các nhược điểm trên mà có khả năng nâng cao được các ứng dụng của nó như phản xạ nhiệt để chống nóng từ đó tiết kiệm được năng lượng điện cho việc làm mát, cũng như kháng khuẩn để cho môi trường sống được tốt hơn.

Do đó nghiên cứu, chế tạo các lớp phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic và các phụ gia nano có khả năng chống nóng và kháng khuẩn có ý tính cần thiết, thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

#### 2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Không tìm thấy sự trùng lặp của mục tiêu, các nội dung nghiên cứu của luận án với các công trình, luận án, đề tài đã công bố ở trong nước và ngoài nước.

Việc trích dẫn các tài liệu là rõ ràng, trung thực và đầy đủ.

#### 3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài, nội dung nghiên cứu, chuyên ngành và mã số chuyên ngành là phù hợp nhau

#### 4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

+ Xác định các đặc trưng, tính chất của hạt nano biến tính hữu cơ bằng các phương pháp: phổ hồng ngoại (FTIR), phân tích nhiệt - khối lượng (TGA), ảnh kính hiển vi điện

từ quét phát xạ trường (FESEM), phổ khuếch tán UV-Vis-NIR, nhiễu xạ tia X (XRD) và xác định phân bố kích thước hạt được đo bằng phương pháp tán xạ động.

+ Xác định đặc trưng tính chất của màng sơn bằng các phương pháp: Xác định độ bền mài mòn cát rơi, TGA, FESEM, độ thấm nước, độ bền thời tiết, ...

Các phương pháp sử dụng là phù hợp, hiện đại. Các số liệu thu thập được có độ tin cậy.

### 5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

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

+ 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).

+ 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, từ đó góp phần vào việc tiết kiệm năng lượng, giảm lượng khí thải nhà kính CO<sub>2</sub>, tăng thẩm mỹ và an toàn của các công trình.

### 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

\* *Luận án có nhiều ưu điểm:*

Kết cấu và bố cục hợp lý giữa các phần, trình bày tương đối rõ ràng, ít lỗi chính tả.

Luận án đã thực hiện được các nội dung sau:

- Đã đưa ra các cơ sở khoa học để lựa chọn được tác nhân ghép để biến tính hạt nano R-TiO<sub>2</sub> là TMSPM, hạt nano ZrO<sub>2</sub> là GPTES với 3% khối lượng của tác nhân ghép so với khối lượng của hạt nano.

- Qua kết quả khảo sát độ bền mài mòn cát rơi của các mẫu sơn acrylic được phân tán bởi các hạt nano TiO<sub>2</sub>, nano ZrO<sub>2</sub> biến tính và không biến tính bởi các tác nhân ghép, đã chỉ ra được:

+ Hạt nano TiO<sub>2</sub> biến tính với 3% khối lượng của tác nhân ghép TMSPM, hạt nano ZrO<sub>2</sub> biến tính của tác nhân ghép GPTES, khi đưa riêng rẽ vào màng sơn acrylic nhũ tương với 2% của các hạt nano biến tính này so với khối lượng mẫu đã làm tăng tính chất cơ học của màng sơn.

+ Khi đưa đồng thời cả hạt nano TiO<sub>2</sub>, nano ZrO<sub>2</sub> biến tính vào màng sơn acrylic nhũ tương với 1% khối lượng nano TiO<sub>2</sub> và 1% nano ZrO<sub>2</sub> biến tính so với khối lượng mẫu có độ bền mài mòn cát rơi cao nhất đối với các mẫu thí nghiệm.

- Khảo sát ảnh hưởng của các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng sơn cho kết quả khả năng phản xạ ánh sáng của màng sơn acrylic chứa các tỷ lệ khác nhau về khối lượng giữa mZr3G/mTi3T: A2mZ < A2mT < A15TZ < A1TZ.

- Các kết quả nghiên cứu về độ bền mài mòn cát rơi, độ bền nhiệt, độ bền thời tiết, khả năng khuếch tán ánh sáng của màng sơn cho thấy việc kết hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng từ đó nâng cao tính chất của màng sơn so với màng sơn chỉ chứa 1 loại hạt nano riêng biệt.

- Các hạt nano nano TiO<sub>2</sub>, nano ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ có khả năng phản xạ ánh sáng mặt trời tốt hơn các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> và làm giảm khả năng thấm nước vào màng sơn.

- Ag-Zn/zeolit không làm ảnh hưởng đến tính chất của màng sơn nhưng làm tăng khả năng diệt khuẩn của màng sơn. Hợp chất hữu cơ OIT không có khả năng kháng vi khuẩn *E. Coli* và *S. Aureus* nhưng có khả năng kháng nấm, mốc tốt. Khi kết hợp Ag-

Zn/zeolit với OIT không làm ảnh hưởng tới khả năng phản xạ ánh sáng của màng sơn nhưng lại cho khả năng kháng *E. Coli* và *S. Aureus* và kháng nấm tốt.

\* *Nhược điểm:*

- Cần thống nhất những đóng góp mới của luận án với tóm tắt luận án.
- Kiểm tra và vẽ lại một số hình, công thức cho rõ hơn (trang 3, 9, 10...), xem lại hình 1.5 trang 10.
- Một số câu văn cần viết lại cho rõ hơn, tránh viết thiếu từ trong câu;
- Chú ý thống nhất viết và sử dụng thuật ngữ ví dụ: *tương tác* và *phương pháp* cần dùng cho phù hợp.

**7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.**

Tác giả luận án đã công bố 6 bài báo khoa học và 1 sáng chế số 35923-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). Trong 6 bài báo, có 4 bài đăng trên các tạp chí quốc tế có uy tín, 2 bài đăng trên các tạp chí khoa học trong nước thuộc hệ thống Scopus.

Các công bố phản ánh nội dung của luận án và có giá trị khoa học

**8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.**

Luận án có khối lượng lớn, có chất lượng được thể hiện qua 6 bài báo đã công bố và 1 bằng sáng chế. Cho nên nội dung luận án của NCS Đào Phi Hùng hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu đối với luận án tiến sĩ hoá học. Nội dung tóm tắt phản ánh trung thực các kết quả của luận án.

Tờ ý kiến trên, cho thấy NCS Đào Phi Hùng có thể đưa luận án của mình ra bảo vệ trước Hội đồng cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

Hà Nội, Ngày 30 tháng 10 năm 2023

Người nhận xét



PGS.TS. Nguyễn Quang Tùng



Mẫu trình bày Bản nhận /phản biện (làm 02 bản)

(Mẫu 8-HV-Mẫu nhận xét luận án)

## BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: 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

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng

Người nhận xét/ Người phản biện: PGS.TS. Nguyễn Minh Ngọc

Cơ quan công tác: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Nội dung nhận xét:

### 1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Việt Nam là đất nước đang phát triển với tốc độ đô thị hóa ngày càng tăng kéo theo sự gia tăng nhanh chóng các công trình xây dựng dân dụng và công nghiệp. Điều này làm gia tăng hiệu ứng đảo nhiệt đô thị, đặc biệt vào mùa hè khi nhiệt độ tăng cao dẫn đến nhu cầu làm mát cho các tòa nhà, công trình xây dựng, thiết bị... bằng các hệ sơn chống nóng/phản xạ nhiệt mặt trời ngày càng được quan tâm, chú ý. Mặt khác, Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới nóng ẩm nên tuổi thọ của lớp sơn phụ thuộc vào nhiều vào sự tác động của vi sinh vật làm suy giảm các tính chất của hệ sơn. Để kéo dài thời gian sử dụng của các màng sơn, yêu cầu màng sơn phải có khả năng ức chế sự phát triển của các vi sinh vật. Chính vì vậy, nghiên cứu và phát triển các công nghệ sơn chống nóng/phản xạ nhiệt mặt trời và kháng khuẩn cho các thiết bị, tòa nhà và công trình xây dựng là một hướng nghiên cứu vừa có tính thời sự, vừa mang ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Tên đề tài luận án, các số liệu, các kết quả nghiên cứu được trình bày trong bản luận án chưa thấy có sự trùng lặp với các luận án đã bảo vệ trong nước và ở nước ngoài.

Trong bản luận án tác giả đã trích dẫn 114 tài liệu tham khảo. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, rõ ràng, nhiều tài liệu được cập nhật đến năm 2022, 2023.

### **3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.**

Tên đề tài luận án “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” phù hợp với nội dung nghiên cứu. Các nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành Hóa hữu cơ.

### **4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.**

Nghiên cứu đã được tiến hành bài bản, sử dụng kỹ thuật và phương pháp nghiên cứu hiện đại nên kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao. Kết quả nghiên cứu sử dụng lớp phủ có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời, chống nóng, kháng khuẩn sẽ góp phần làm giảm năng lượng làm mát cho các tòa nhà, công trình xây dựng và tăng tính thẩm mỹ cho công trình. Như vậy, kết quả nghiên cứu vừa có ý nghĩa khoa học vừa có ý nghĩa thực tiễn.

### **5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.**

Kết quả nghiên cứu của luận án có những đóng góp mới cho lĩnh vực khoa học thể hiện trên những điểm sau:

- Đã nghiên cứu biến tính các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> (phụ gia giúp tăng độ mài mòn, độ bền nhiệt, độ bền thời tiết và khả năng phản xạ ánh sáng) bằng tác nhân hữu cơ giúp tăng cường khả năng phân tán của các hạt nano trong màng sơn acrylic.

- Đã nghiên cứu chế tạo thành công màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic và các phụ gia (kết hợp 2 loại hạt nano biến tính hữu cơ, tác nhân kháng vi sinh vật như Ag-Zn/zeolit, OIT) giúp tăng khả năng phản xạ ánh sáng (tăng 5% so với màng sơn phản xạ nhiệt chứa hạt micro R-TiO<sub>2</sub>), giảm độ thấm nước (giảm 50%), giảm nhiệt độ bề mặt của màng sơn (giảm 4 °C so với màng sơn không chứa hạt nano) và tăng khả năng diệt khuẩn (diệt 99% vi khuẩn E. Coli và S. aureus), kháng nấm (28 ngày) của màng sơn.

### **6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.**

Luận án được bố cục logic, cân đối. Các nội dung của luận án được trình bày khoa học, rõ ràng, dễ theo dõi, có hàm lượng khoa học cao.

Một số hình vẽ bị mờ, không rõ cần tăng độ phân giải.

Để đảm bảo tính logic trong trình bày, nên chuyển phần giải thích về cơ chế phân hủy quang hóa màng sơn (trang 98, 99) từ mục 3.4 (nghiên cứu nâng cao khả năng kháng

vi sinh vật) sang mục 3.2.3.4 (Ảnh hưởng các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ bền thời tiết của màng sơn). Mục 3.4 nên tập trung vào nghiên cứu tính kháng vi sinh vật.

**7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỹ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.**

Tác giả đã công bố 6 công trình khoa học trên các tạp chí quốc tế uy tín và được cấp 1 sáng chế số 35923. Trong số các bài báo, có 2 bài đăng trên tạp chí *Progress in Organic Coatings* là tạp chí ISI uy tín trong lĩnh vực nghiên cứu về lớp phủ, có chỉ số ảnh hưởng cao ( $IF_{2022} = 6,13$ ), 1 bài đăng trên tạp chí *Journal of Chemistry* (SCIE,  $IF_{2022} = 3,24$ ), 1 bài đăng trên tạp chí *Journal of Applied Polymer Science* (SCIE,  $IF_{2022} = 3,12$ ), 2 bài đăng trên tạp chí thuộc danh mục Scopus. Nội dung các bài báo, sáng chế phản ánh đầy đủ, rõ ràng các kết quả chủ yếu của luận án và có hàm lượng khoa học cao.

**8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.**

Luận án tiến sĩ của NCS Đào Phi Hùng đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ hóa học, bản tóm tắt luận án phản ánh đầy đủ nội dung cơ bản của luận án, luận án có thể đưa ra bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Học viện.

Hà Nội, ngày 02 tháng 11 năm 2023  
Người nhận xét



PGS.TS. Nguyễn Minh Ngọc



## BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: *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.*

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng

Người nhận xét luận án: PGS.TS. Nguyễn Tuấn Dung

Cơ quan công tác: Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### NỘI DUNG NHẬN XÉT

#### **1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án:**

Các lớp sơn phủ gốc nước được phát triển ứng dụng ngày càng rộng rãi thay thế các hệ sơn dung môi vì lý do môi trường. Tuy nhiên sơn gốc nước có nhiều tính năng vẫn còn thua kém sơn dung môi. Các nhà khoa học hiện vẫn đang tập trung giải quyết vấn đề này bằng nhiều con đường khác nhau, trong đó hướng nghiên cứu sử dụng các phụ gia nano tỏ ra đặc biệt hấp dẫn và có triển vọng. Đề tài luận án của NCS. Đào Phi Hùng đặt ra mục tiêu nghiên cứu chế tạo màng phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương sử dụng các phụ gia nano có khả năng phản xạ nhiệt và ức chế vi sinh vật. Đây là nội dung nghiên cứu có tính cấp thiết, có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tế tốt. Cách đặt vấn đề và giải quyết vấn đề của luận án có tính logic.

#### **2. Sự trùng lặp của luận án, tính trung thực trong trích dẫn tài liệu tham khảo**

Theo hiểu biết của người nhận xét, luận án có nội dung và các số liệu không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước.

Luận án đã tham khảo 114 tài liệu, các tài liệu được trích dẫn trung thực, rõ ràng, có tính cập nhật tốt.

#### **3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.**

Tên đề tài hoàn toàn phù hợp với nội dung luận án và phù hợp với chuyên ngành Hóa hữu cơ, mã số 9 44 01 14.

#### **4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu**

Luận án đã sử dụng các phương pháp nghiên cứu hiện đại và phù hợp với nội dung nghiên cứu: phương pháp phổ hồng ngoại, phổ phát xạ khuếch tán, kính hiển vi điện tử quét, nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt khối lượng, xác định phân bố kích

thức hạt, các phương pháp xác định tính năng cơ lý, khả năng kháng khuẩn của lớp phủ theo tiêu chuẩn hiện hành.

Các thiết bị sử dụng trong luận án đều hiện đại, đảm bảo độ chính xác cao cho các kết quả thu được.

### **5. Kết quả nghiên cứu mới của luận án.**

- Luận án đã đưa ra điều kiện biến tính nano TiO<sub>2</sub> (rutil) và ZrO<sub>2</sub> với các hợp chất hữu cơ silane (TMSPM và GPTES), cải thiện khả năng phân tán của phụ gia trong hệ sơn nước acrylic.

- Luận án đã nghiên cứu phối, kết hợp các phụ gia (nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> biến tính silane, Ag-Zn/zeolit và 2-octyl-4-isothiazolin-3-one) để chế tạo hệ sơn nước acrylic đa chức năng (phản xạ nhiệt và kháng khuẩn), định hướng ứng dụng cho các công trình xây dựng, kiến trúc.

### **6. Những ưu điểm và thiếu sót cần sửa chữa.**

- Ưu điểm của luận án: Đây là một nghiên cứu bài bản, nghiêm túc, khối lượng thực nghiệm lớn, kết quả phong phú, trình bày khoa học, hình thức sáng sủa, dễ theo dõi.

- Góp ý: Phần Kết luận biên soạn còn chưa thật rõ, cần chỉnh sửa:

+ Viết đầy đủ TMSPM và GPTES trước khi viết tắt.

+ Tỷ lệ tác nhân hữu cơ biến tính chưa rõ, và nên để đơn vị mg/g thay vì mmol/g (để thống nhất với tỷ lệ 3% kl. ban đầu).

+ Chỉ rõ sự khác biệt của “màng sơn” giữa kết luận 2 với kết luận 3.

+ Nên chỉ rõ mật độ vi sinh ban đầu trong kết luận 4.

+ Lưu ý văn phong phần Kết luận cần ngắn gọn.

### **7. Nhận xét về chất lượng công bố khoa học của NCS.**

Kết quả của luận án đã được đăng trong 06 bài báo trên các tạp chí quốc tế có uy tín, có chỉ số IF cao (03 bài báo NCS. đứng tên đầu), 01 bằng phát minh sáng chế. Các công trình khoa học có nội dung liên quan đến luận án. Kết quả công bố của NCS. thực sự xuất sắc.

### **8. Kết luận:**

Luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ Hóa học. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án. Tôi đồng ý cho phép NCS. được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 05 tháng 11 năm 2023

**Người nhận xét**



Nguyễn Tuấn Dung



## BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: “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”.

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9.44.01.14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng

Người nhận xét: TS. Đường Khánh Linh

Cơ quan công tác: ĐH Sư phạm Hà Nội

### Ý kiến nhận xét

#### 1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

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. Để giảm phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi, các hệ sơn hiện nay có xu hướng 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). Nhựa acrylic nhũ tương là một trong các chất tạo màng gốc nước được dùng phổ biến do có giá thành rẻ, cho màng sơn bền thời tiết, chịu hóa chất và ít gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, để phân tán tốt trong nước, trên mạch polyacrylic được biến tính để gắn các nhóm ưa nước đã tạo điều kiện cho không khí và nước dễ xâm nhập vào trong phân tử nhựa. Vì vậy, nhựa acrylic nhũ tương có một số nhược điểm như hàm rắn thấp, kém bền nước, khả năng kháng ăn mòn thấp... đã làm giảm phạm vi ứng dụng của nhựa acrylic nhũ tương. Cho đến nay, nhựa acrylic nhũ tương vẫn tiếp tục được quan tâm nghiên cứu phát triển để cải thiện các tính chất của màng sơn, nhằm đáp ứng các yêu cầu thực tiễn. Vì vậy, nghiên cứu sinh lựa chọn đề tài: “Nghiên cứu chế tạo, đặc trưng cấu trúc, tính chất của màng phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia nano”.

Đây là một hướng nghiên cứu đang được nhiều nhà khoa học quan tâm và có phạm vi ứng dụng rộng rãi. Do vậy đề tài của luận án có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, hứa hẹn có thể ứng dụng trong thực tế.

**2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:**

Luận án có nội dung và kết quả nghiên cứu không trùng lặp với các công trình luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước. Kết quả phản ánh trung thực quá trình nghiên cứu công phu và nghiêm túc của NCS. Có 114 tài liệu tham khảo trong luận án được tác giả trích dẫn rõ ràng, trung thực và đầy đủ theo đúng quy định, phù hợp với nội dung luận án.

**3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành:**

Luận án có nội dung phù hợp với tên đề tài, nội dung luận án, các kết quả nghiên cứu và phương pháp thực nghiệm sử dụng trong luận án phù hợp với chuyên ngành Hóa hữu cơ như đã đăng kí.

**4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu:**

Luận án đã sử dụng các phương pháp phổ biến để chế tạo các vật liệu và nghiên cứu cấu trúc, tính chất bằng các phương pháp có độ chính xác và độ tin cậy cao như phổ hồng ngoại (FT-IR), phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-NIR, phân tích nhiệt TGA, DSC, kính hiển vi điện tử quét (FESEM), giản đồ XRD, phương pháp tán xạ ánh sáng động. Đây là các phương pháp phân tích hiện đại, có độ tin cậy cần thiết và phù hợp với nội dung nghiên cứu.

**5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống, ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó:**

NCS đã thực hiện một khối lượng công việc nghiên cứu khá lớn. Dưới đây là một số kết quả nghiên cứu cụ thể:

- Đã nghiên cứu biến tính bề mặt của hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> sử dụng các tác nhân ghép khác nhau. Hàm lượng biến tính thích hợp cho các hạt nano là 3 %kl (so với khối lượng hạt nano). Hàm lượng của các hợp chất silane TMSPM và GPTES được ghép vào bề mặt của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> lần lượt là 0,122 và 0,068 mmol/g. Quá trình biến tính hữu cơ đã cải thiện khả năng phân tán của các hạt nano trong nước.

- Hàm lượng thích hợp của các hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ đưa vào màng sơn acrylic là 2%kl đã cải thiện đáng kể các tính chất của màng sơn acrylic: 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 phân xạ ánh sáng cải thiện hơn 20 %.

- Khi thay thế các hạt micro R-TiO<sub>2</sub> bằng hỗn hợp hạt nano biến tính hữu cơ (R-

TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub>) đã nâng cao phản xạ nhiệt mặt trời của màng sơn acrylic, tăng khoảng 5 % so với không chứa hạt nano và giảm tới 50 % lượng nước thấm vào màng sơn và giảm nhiệt độ bề mặt của màng sơn khoảng 4 °C.

- Sự có mặt của Ag-Zn/zeolite tăng khả năng diệt khuẩn của màng sơn: màng sơn chứa 1%kl Ag-Zn/zeolite có thể diệt gần như hoàn vi khuẩn E. coli và S. aureus sau 24h. Hợp chất hữu cơ OIT 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 Ag-Zn/zeolite kết hợp OIT 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).

#### **6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu của luận án:**

Luận án có bố cục hợp lý, trình bày đẹp, rõ ràng, logic và khoa học, ít lỗi in ấn.

Khối lượng công việc của luận án lớn, các kết quả của luận án có độ tin cậy cao và biện luận các kết quả dựa trên các khoa học.

Tuy nhiên trong luận án vẫn còn một số lỗi in ấn, trình bày cần chỉnh sửa:

- Cần thống nhất khi sử dụng các thuật ngữ trong danh mục viết tắt và trong phần kết quả thảo luận của luận án: FTIR (hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier/hồng ngoại biến đổi Fourier); UV-Vis-NIR (Tử ngoại-khả kiến – hồng ngoại gần/phản xạ khuếch tán); nhóm carbonyl trong phần lời và carboxyl trong phần chú thích ở hình 3.17; 3.28.

- Nên trình bày thống nhất công thức hóa học về kích thước, font chữ, một số hình còn hơi mờ (hình 1.3; 1.4; 1.5; 3.3; 3.32; 3.33...).

- Phần thực nghiệm nên mô tả chi tiết hơn về qui trình chế tạo màng sơn (lượng cụ thể các chất là bao nhiêu, thực hiện trong dụng cụ gì,...).

#### **7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.**

Luận án đã công bố được 7 công trình từ năm 2021 đến 2023, bao gồm 6 công trình trên các tạp chí quốc tế có uy tín (SCIE và Scopus) và 1 sáng chế. Nội dung các công trình công bố đều có liên quan đến nội dung nghiên cứu của luận án.

#### **8. Kết luận chung: khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ quy định tại Điều 20 Quy chế; luận án có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Tiến sĩ hay không?**

Đây là luận án tiến sĩ có chất lượng tốt, khối lượng công việc lớn, đề tài của luận án và có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Tác giả có chuyên môn tốt về lĩnh vực tổng hợp, biến tính chế tạo các vật liệu màng phủ và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của chúng bằng các phương pháp hiện đại. Kết quả của luận án có ý nghĩa đối với lĩnh vực Hóa hữu cơ trong việc nghiên cứu chế tạo màng phủ đa chức năng.

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa hữu cơ qui định tại Điều 20 Quy chế. Tôi nhất trí để luận án được đưa ra bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án cấp Học viện để nghiên cứu sinh nhận học vị Tiến sĩ.

*Hà Nội, ngày 28 tháng 10 năm 2023*

**Người viết nhận xét**  
*(Ký và ghi rõ họ và tên)*



**TS.Đường Khánh Linh**



**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**  
**Độc lập – Tự do – Hạnh phúc**

**BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Tên đề tài luận án: “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”.

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Nghiên cứu sinh: Đào Phi Hùng

Người hướng dẫn: GS. TS. Thái Hoàng

Người nhận xét luận án: TS. Hoàng Mai Hà

Cơ quan công tác của người nhận xét: Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**NỘI DUNG NHẬN XÉT**

**1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án**

Hướng nghiên cứu và phát triển các công nghệ sơn chống nóng/phản xạ nhiệt mặt trời, có khả năng kháng khuẩn cho thiết bị, tòa nhà và công trình xây dựng đang được chú trọng và quan tâm. Trong đó, các hệ sơn sử dụng chất tạo màng gốc nước, ngoài làm giảm sự phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi lại rất an toàn trong phòng cháy trong quá trình sản xuất, vận chuyển. Đây là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, có tính thời sự cao.

**2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo**

Các kết quả nghiên cứu của luận án không trùng lặp với các nghiên cứu công bố trong các công trình, luận án ở trong và ngoài nước của các tác giả khác. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, cập nhật, rõ ràng và trung thực.

**3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành**

Tên đề tài luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu. Nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành Hóa hữu cơ, mã số 9 44 01 14.



#### **4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu**

Luận án sử dụng các phương pháp và thiết bị nghiên cứu hiện đại bao gồm: Phương pháp biến tính hữu cơ các hạt nano, các phương pháp chế tạo màng sơn, phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt (TGA), hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), giản đồ XRD, phân bố kích thước hạt (DLS), phổ phân xạ khuếch tán (UV-Vis-NIR); độ bền mài mòn cát rơi, độ thấm nước, độ bền thời tiết, khả năng kháng vi sinh vật (vi khuẩn, nấm), khả năng chống nóng được xác định theo các tiêu chuẩn ASTM, ISO và TCVN phù hợp. Nghiên cứu sinh đã thể hiện nỗ lực tìm tòi, sáng tạo trong việc chế tạo và xác định tính chất của màng phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia nano. Việc sử dụng các phương pháp nghiên cứu này là hợp lý, có độ tin cậy và chính xác cao.

#### **5. Các kết quả nghiên cứu mới của tác giả**

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

- Nghiên cứu sinh đã 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.

- Nghiên cứu sinh đã chế tạo thành công màng sơn thân thiện môi trường có khả năng phân xạ nhiệt mặt trời, chống nóng, kháng khuẩn, có tuổi thọ cao góp phần giảm lượng khí thải/khí nhà kính, làm mát, tăng thẩm mỹ cho các công trình.

#### **6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án**

Luận án gồm 120 trang, bố cục các phần mở đầu, tổng quan, thực nghiệm, kết quả và thảo luận, kết luận hợp lý, hình thức trình bày đẹp, ít sai sót, ít lỗi in ấn. Các số liệu mà nghiên cứu sinh thu được là phong phú với luận giải chi tiết, khoa học khiến cho kết quả và ý nghĩa của luận án có tính thuyết phục cao.

Luận án còn một số lỗi chính tả, một số câu thảo luận chưa thật sự thuyết phục cần được xem xét, chỉnh sửa lại.

#### **7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố**

Trong quá trình tiến hành đề tài luận án, Nghiên cứu sinh đã có 7 công bố bao gồm 4 bài báo quốc tế có chất lượng tốt, 1 bài trên Tạp chí Hóa học, 1 bài trên Tạp chí Khoa học và Công nghệ và 1 bằng độc quyền sáng chế. Các công trình công bố có giá trị khoa học và phản ánh đúng nội dung của luận án.

## 8. Kết luận chung

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án Tiến sĩ chuyên ngành Hóa Hữu cơ theo các quy định của Bộ Giáo dục và đào tạo. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực và đầy đủ các nội dung đã được trình bày trong bản luận án toàn văn. Tôi nhất trí đề NCS. Đào Phi Hùng được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện.

*Hà Nội, ngày 30 tháng 10 năm 2023*

**Xác nhận của cơ quan công tác**

**TL. VIỆN TRƯỞNG  
TRƯỞNG PHÒNG QUẢN LÝ TỔNG HỢP**



**Nguyễn Thị Lan Anh**

**Người nhận xét**



**Hoàng Mai Hà**



Hà Nội, ngày 04 tháng 12 năm 2023

**QUYẾT NGHỊ CỦA  
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: Đào Phi Hùng

Tên đề tài luận án: “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”

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng

**Quyết nghị của Hội đồng:**

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng

Số phiếu tán thành: 7/7

Số phiếu không tán thành: 0/7

Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc: 7/7

- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án

+ Luận án đã đưa ra điều kiện thích hợp để biến tính hạt nano R-TiO<sub>2</sub> và ZrO<sub>2</sub> bằng tác nhân tương ứng [3-methacryloyloxy)propyl]-trimethoxysilane (TMSPM) và (3-glycidyoxypropyl)triethoxysilane (GPTES), để tăng khả năng tương hợp, phân tán trong hệ sơn acrylic nhũ tương, từ đó nâng cao tính chất của màng sơn.

+ Luận án đã chỉ ra hiệu ứng hiệp đồng khi phối hợp các phụ gia nano biến tính cùng với tác nhân kháng vi sinh vật Ag-Zn/zeolite, 2-n-octyl-4-izothiazolin-3-one (OIT) để nâng cao đồng thời các tính năng của màng sơn acrylic gốc nước (tính chất cơ, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ bức xạ mặt trời, kháng khuẩn, kháng nấm).

+ Luận án có đóng góp quan trọng trong lĩnh vực chế tạo sơn gốc nước thân thiện môi trường, có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời và kháng vi sinh vật, ứng dụng cho các công trình xây dựng.

- Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án:

Luận án được thực hiện bài bản, nghiêm túc, sử dụng các phương pháp nghiên cứu hiện đại và phù hợp đảm bảo độ tin cậy cao cho các kết quả thu được.

- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án:

Luận án có nhiều đóng góp mới, có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn rõ ràng. Kết quả nghiên cứu có triển vọng phát triển, áp dụng trong lĩnh vực chế tạo sơn gốc nước đa chức năng sử dụng cho các công trình xây dựng, có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời và kháng vi sinh vật.

- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án:





Bổ sung Phụ lục các minh chứng cần thiết.

- Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án:

Luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ hóa học.

- Những điểm cần bổ sung, sửa chữa trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam:

Chỉnh sửa các lỗi in ấn, biên soạn, các thuật ngữ, theo góp ý của các thành viên Hội đồng.

- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh:

Hội đồng nhất trí công nhận trình độ và đề nghị cấp bằng Tiến sĩ cho NCS. Đào Phi Hùng

- Nghị quyết được 7/7 thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai.

**THƯ KÝ**

PGS. TS. Nguyễn Tuấn Dung

**CHỦ TỊCH**

GS. TS. Phạm Quốc Long

**XÁC NHẬN CỦA  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

**KT. GIÁM ĐỐC  
PHÓ GIÁM ĐỐC**



**Nguyễn Thị Trung**



Hà Nội, ngày 04 tháng 12 năm 2023

**BIÊN BẢN CỦA  
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: Đào Phi Hùng

Tên đề tài luận án: “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”

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Người hướng dẫn: GS.TS. Thái Hoàng

Đại biểu tham dự: GS.TS. Vũ Đình Lãm, Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ

**Phần I:**

1. Đại diện cơ sở đào tạo tuyên bố lý do, đọc quyết định của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện và đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển phiên họp.
2. Chủ tịch Hội đồng công bố danh sách thành viên có mặt (7/7), thông qua chương trình buổi bảo vệ, đề nghị Thư ký thông báo các điều kiện chuẩn bị cho buổi bảo vệ và đọc lý lịch khoa học của NCS.
3. Thư ký thông báo các điều kiện cho buổi bảo vệ.
4. Nghiên cứu sinh trình bày nội dung luận án.
5. Các phản biện đọc nhận xét và đặt câu hỏi:

**\* GS.TS. Đinh Thị Ngo-Phản biện 1:**

Luận án có nhiều đóng góp mới, có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn cao. Thành tích công bố của NCS. rất xuất sắc.

Một số góp ý và câu hỏi:

- Nêu rõ hơn cơ sở lý thuyết của việc lựa chọn  $ZrO_2$ .
- Làm rõ loại zeolite sử dụng và sự ảnh hưởng của nó tới tính chất vật liệu.
- Giải thích tương tác hóa học giữa các phụ gia?
- Màng sơn có bền dung môi không?
- Không nên trích dẫn tài liệu tham khảo là các đề tài nghiên cứu.

**\* PGS.TS. Nguyễn Quang Tùng-Phản biện 2:**

- Lưu ý sửa chữa một số lỗi biên soạn. thống nhất các thuật ngữ và ký hiệu.
- Thiết kế lại Bảng 3.1.



- Kiểm tra lại trang 61 và 62 có đoạn văn bản bị trùng.
- Câu hỏi:
  - + Vì sao chỉ khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ một loại silan, còn các loại khác lại cố định 3%?
  - + Cần cải thiện yếu tố nào nếu tiếp tục phát triển hướng đến thương mại hóa?

\* PGS.TS. Nguyễn Minh Ngọc-Phản biện 3:

- Chính sửa một số lỗi biên soạn, cải thiện hình vẽ.
- Phần Tổng quan cần nêu kỹ hơn về acrylic nhũ tương.
- Làm rõ hơn các thông tin về nguyên liệu nhựa.
- Cơ chế phân hủy quang nên chuyển lên phần trước đó.
- Câu hỏi: Độ phân tán của phụ gia trong hệ sơn được xác định như thế nào?

\* NCS. trả lời:

- Lựa chọn phụ gia Ag-Zn/zeolite vì có tính kháng khuẩn cao và khả năng phân tán dễ dàng.
- Trong hệ sơn có pha hữu cơ và pha nano vô cơ, nếu tác nhân biến tính nhiều các hạt nano có thể kết hợp với nhau tạo thành pha thứ 3.
- Giữa các phụ gia  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  không có tương tác hóa học với nhau.
- Bản chất hóa học và kích thước của phụ gia ảnh hưởng mạnh đến tính năng lớp phủ.
- Sơn một thành phần không bền dung môi.
- Tỷ lệ tác nhân biến tính được cố định ban đầu là 3%, sau khi so sánh lựa chọn được tác nhân tiến tính mới khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ.
- Để phát triển thương mại hóa sản phẩm cần tiếp tục nghiên cứu cải tiến quy trình công nghệ để đảm bảo hiệu quả kinh tế.
- Độ phân tán mới chỉ được đánh giá bằng cách tạo màng trên kính và quan sát bằng kính hiển vi quang học.

6. Các thành viên Hội đồng nhận xét và đặt câu hỏi:

\* TS. Đường Khánh Linh:

- Lưu ý thống nhất các thuật ngữ, chuẩn hóa trình bày các công thức, chỉnh sửa một số lỗi biên soạn.
- Quy trình chế tạo màng sơn nên trình bày chi tiết hơn.
- Kiểm tra lại sơ đồ trên hình 3.33.
- Câu hỏi: Trong thực tế, sơn xây dựng luôn cần một lớp lót kháng kiềm, vậy hệ sơn luận án nghiên cứu dùng để sơn trực tiếp hay phủ lên lớp lót?

\* PGS.TS. Hoàng Mai Hà:

- Giải thích rõ hơn vì sao hạt nano khi được biến tính hữu cơ sẽ trở nên ưa dầu nhưng lại giảm kích thước khi phân tán trong môi trường nước?
- Lưu ý đến khả năng sử dụng phép đo thế zeta để đánh giá độ phân tán của vật liệu.





(tính chất cơ, độ bền nhiệt, khả năng phản xạ bức xạ mặt trời, kháng khuẩn, kháng nấm).

+ Luận án có đóng góp quan trọng trong lĩnh vực chế tạo sơn gốc nước thân thiện môi trường, có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời và kháng vi sinh vật, ứng dụng cho các công trình xây dựng.

- Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án

Luận án được thực hiện bài bản, nghiêm túc, sử dụng các phương pháp nghiên cứu hiện đại và phù hợp đảm bảo độ tin cậy cao cho các kết quả thu được.

- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án

Luận án có nhiều đóng góp mới, có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn rõ ràng. Kết quả nghiên cứu có triển vọng phát triển, áp dụng trong lĩnh vực chế tạo sơn gốc nước đa chức năng sử dụng cho các công trình xây dựng, có khả năng phản xạ nhiệt mặt trời và kháng vi sinh vật.

- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án

Bổ sung Phụ lục các minh chứng cần thiết.

- Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án

Luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ hóa học.

- Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam

Chỉnh sửa các lỗi in ấn, biên soạn, các thuật ngữ, theo góp ý của các thành viên Hội đồng.

- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh

Hội đồng nhất trí công nhận trình độ và đề nghị cấp bằng Tiến sĩ cho NCS. Đào Phi Hùng.

3. Nghị quyết của Hội đồng được 7/7 các thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai

### **Phần III:**

1. Trường ban kiểm phiếu công bố kết quả đánh giá luận án

Số phiếu tán thành: 7/7

Số phiếu không tán thành: 0/7

Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc: 7/7

2. Chủ tịch Hội đồng đọc quyết nghị của Hội đồng

10/10/2024

3. Chủ tịch Hội đồng tuyên bố Hội đồng đã hoàn thành nhiệm vụ và trao lại quyền điều khiển cho Cơ sở đào tạo

**THƯ KÝ**



**PGS. TS. Nguyễn Tuấn Dung**

**CHỦ TỊCH**



**GS. TS. Phạm Quốc Long**

**XÁC NHẬN CỦA  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

**KT. GIÁM ĐỐC  
PHÓ GIÁM ĐỐC**



**Nguyễn Thị Trung**



**BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA, BỔ SUNG LUẬN ÁN TIẾN SĨ  
CẤP HỌC VIỆN**

Ngày 04 tháng 12 năm 2023, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Đào Phi Hùng theo Quyết định số 1188/QĐ-HVKHCN ngày 28 tháng 10 năm 2023 của Giám đốc Học viện.

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

Ngành: Hóa hữu cơ, Mã số: 9 44 01 14

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

Theo Biên bản của Hội đồng, NCS phải bổ sung và chỉnh sửa luận án các điểm sau đây:

TT	Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung	Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung (Ghi rõ số trang/chương/mục... đã được chỉnh sửa)
1	Nêu rõ hơn cơ sở lý thuyết của việc lựa chọn $ZrO_2$	Đã bổ sung phần cơ sở lý thuyết của việc lựa chọn $ZrO_2$ ở trang 19, 20 (Mục 1.3.2.2)
2	Sửa chữa một số lỗi biên soạn, thống nhất các thuật ngữ, ký hiệu	Các lỗi biên soạn đã được hiệu chỉnh, các thuật ngữ và ký hiệu được thống nhất.
3	Thiết kế lại Bảng 3.1. Bổ sung đơn vị tính hàm lượng ghép của các tác nhân là đơn vị mg/g	Bảng 3.1 đã được hiệu chỉnh (Trang 48)
4	Kiểm tra lại trang 61 và trang 62 có đoạn văn bản bị trùng	Đoạn văn bị trùng lặp đã được xóa bỏ
5	Một số các hình vẽ cần được cải thiện độ phân giải	Một số hình vẽ đã được vẽ lại: Hình 1.1 (trang 5), Hình 1.2 (trang 6), Hình 1.4, Hình 1.5 (trang 10), Hình 2.1 (trang 33), Hình 2.2 (trang 34), Hình 3.1 (trang 46) Hình 3.3 (trang 49), Hình 3.8 (trang 54).
6	Cần nêu kỹ hơn về nhựa acrylic trong phần tổng quan	Phần tổng quan về nhựa acrylic đã được bổ sung (mục 1.1, trang 4 và mục 1.1.1 trang 5).
7	Làm rõ thông tin về nguyên liệu nhựa/chất tạo màng	Thông tin về nguyên liệu chất tạo màng acrylic nhũ tương đã được bổ sung (Mục 2.1, trang 32).





8	Cần chuẩn hóa các công thức hóa học	Các công thức đã được chuẩn hóa (Hình 1.1 (trang 5), Hình 3.3 (trang 49))
9	Nên đưa thêm vào phần phụ lục một số phổ gốc	Phần phụ lục đã được bổ sung
10	Cần hiệu chỉnh phần kết luận cho gọn hơn nữa, trong phần kết luận phải viết đầy đủ trước khi viết tắt, cần nhắc thay thuật ngữ “màng sơn” ở kết luận số 2, nên đưa thêm mật độ vi sinh vật ban đầu ở kết luận số 4.	Phần kết luận đã được hiệu chỉnh (Trang 107)

Nghiên cứu sinh chân thành cảm ơn Quý thầy, cô trong Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện đã góp ý và tạo cơ hội cho NCS hoàn thiện luận án của mình.

Xin trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 19 tháng 12 năm 2023

NGƯỜI HƯỚNG DẪN



GS. TS. Thái Hoàng

NGHIÊN CỨU SINH



Đào Phi Hùng

XÁC NHẬN CỦA  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
**KT. GIÁM ĐỐC**  
**PHÓ GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Thị Trung

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



GS. TS. Phạm Quốc Long

