

**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**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỮU CƠ
Mã số: 9 44 01 14**

Hà Nội, năm 2023

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

Người hướng dẫn khoa học: GS. TS. Thái Hoàng, Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Phản biện 1: GS. TS. Đinh Thị Ngo

Phản biện 2: PGS. TS. Nguyễn Quang Tùng

Phản biện 3: PGS. TS. Nguyễn Minh Ngọc

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 04 tháng 12 năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Quá trình “ấm” lên của trái đất đã làm gia tăng nhu cầu năng lượng làm mát cho các tòa nhà. Trong bối cảnh thích nghi và chống biến đổi khí hậu, việc giảm thải CO₂ cũng như ổn định an ninh năng lượng đang là mối quan tâm của nhiều quốc gia trên thế giới. Trong các hướng nghiên cứu, nghiên cứu và phát triển các công nghệ sơn chống nóng/phản xạ nhiệt mặt trời (SRP) cho thiết bị, tòa nhà và công trình xây dựng đang được chú trọng và quan tâm. Tuổi thọ của lớp sơn phụ thuộc vào nhiều vào sự tác động của vi sinh vật. Để kéo dài thời gian sử dụng của các màng sơn, yêu cầu màng sơn phải có khả năng ức chế sự phát triển của các vi sinh vật. Mặt khác, các nghiên cứu cho thấy, sử dụng màng sơn có khả năng kháng khuẩn có thể làm giảm đáng kể nguy cơ lây nhiễm các bệnh do vi sinh vật gây nên. Hiện nay, nghiên cứu, phát triển và hoàn thiện các lớp phủ có khả năng chống nóng và kháng khuẩn là một hướng nghiên cứu có ý nghĩa thực tiễn, khoa học cao và mang tính thời sự.

Để giảm phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi, các nhà khoa học và các công ty sản xuất đã phát triển các hệ sơn được chế tạo từ chất tạo màng gốc nước (hòa tan/phân tán trong nước). Ngoài làm giảm sự phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi, các hệ sơn nước rất an toàn trong phòng cháy (không bắt lửa) trong quá trình sản xuất, vận chuyển. Nhựa acrylic nhũ tương là một trong các chất tạo màng gốc nước được dùng phổ biến. Các công thức sơn sử dụng chất tạo màng trên cơ sở nhựa acrylic gốc nước có giá thành rẻ, cho màng sơn bền thời tiết, chịu hóa chất và ít gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, nghiên cứu sinh lựa chọn đề tài: “Nghiên cứu chế tạo, đặc trưng cấu trúc, tính chất của màng phủ đa chức năng trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia nano”.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

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

- Biến tính được các hạt nano ZrO₂, TiO₂ 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 của luận án

Đề tài gồm những nội dung nghiên cứu sau:

- Biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO₂ bằng tác nhân [3-(methacryloyloxy)-propyl] trimethoxysilane (TMSPM) và isopropyl tri(dioctylpyrophosphate)titanate (KR12), ZrO₂ bằng tác nhân TMSPM, KR12 và (3-glycidylxypropyl)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 hệ sơn SRP trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương.

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

4. Bố cục của luận án

Luận án bao gồm 120 trang, 53 hình, 40 bảng, 114 tài liệu tham khảo và 25 phụ lục. Bố cục của luận án gồm các phần như sau: mở đầu, 3 chương nội dung, kết luận. Những đóng góp mới của luận án được đăng trong 06 bài báo (04 bài trên tạp chí SCIE, 02 bài trên tạp chí SCOPUS) và 01 sáng chế được cấp bằng.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 được trình bày trong 28 trang gồm 15 hình và 04 bảng giới thiệu về tình hình nghiên cứu, phát triển nâng cao tính chất màng phủ từ nhựa acrylic nhũ tương và ứng dụng của chúng. Và tình hình nghiên cứu biến tính các hạt nano oxide kim loại bằng tác nhân ghép silane/titanate để tăng cường khả năng phân tán của hạt nano oxide kim loại trong polymer.

Trong chương 1, luận án cũng trình bày tình hình hình nghiên cứu, phát triển màng phủ hữu cơ chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời và màng phủ hữu cơ có khả năng kháng khuẩn. Từ tổng quan tình hình nghiên cứu và các kết quả đã được công bố, có thể thấy, nghiên cứu chế tạo màng phủ polymer đa chức năng, thân thiện hơn với môi trường (phản xạ nhiệt mặt trời, bền nhiệt, chống nóng, kháng vi sinh vật, hàm lượng chất hữu cơ bay hơi thấp) chưa được quan tâm nhiều, còn

ít được công bố ở nước ta. Các nghiên cứu chỉ tập trung vào từng tính chất đơn lẻ của màng phủ. Các màng phủ kháng khuẩn và chống nóng, phản xạ nhiệt mặt trời chủ yếu sử dụng các tác nhân đơn lẻ như các phụ gia vô cơ kích thước nano hoặc các phụ gia hữu cơ có tính kháng khuẩn. Sự phối kết hợp, hiệp đồng giữa phụ gia vô cơ và hữu cơ chưa được tập trung nghiên cứu sâu. Do đó, khảo sát chế tạo, ứng dụng màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và các phụ gia hữu cơ, vô cơ có kích thước nano, các chất kháng khuẩn sẽ góp phần cải thiện các tính chất, khả năng kháng khuẩn của màng acrylic nhũ tương, đa dạng hóa ứng dụng của chúng. Ngoài ra, màng phủ này còn góp phần tiết kiệm năng lượng, nâng cao tính thẩm mỹ cho các công trình, kết cấu xây dựng, kiến trúc...

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

Chương 2 được trình bày trong 14 trang, 4 hình và 5 bảng gồm các phần:

2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

2.2. Biến tính hữu cơ các hạt nano

2.3. Chế tạo màng phủ nanocomposite acrylic nhũ tương

2.4. Chế tạo hệ SRP

2.5. Phương pháp phân tích thử nghiệm

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

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

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

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

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chương 3 được trình bày trong 61 trang bao gồm:

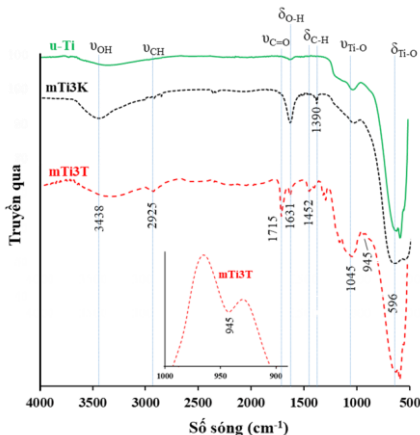
3.1. Nghiên cứu biến tính hữu cơ các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂

Trong nghiên cứu này, các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ sẽ được biến tính với tác nhân ghép là TMSPM, KR12 và GPTES với hàm lượng tác nhân ban đầu là 3 %kl (so với khối lượng nano) (được ký hiệu lần lượt là mTi3T, mTi3K và mZr3T, mZr3K, mZr3G). Các đặc trưng, tính chất của hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂

chưa biến tính (lần lượt là u-Ti, u-Zr) và biến tính hữu cơ được xác định và trình bày trong phần dưới đây.

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

3.1.1.1. Phân tích phổ hồng ngoại



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của hạt nano u-Ti, mTi3K và mTi3T

So với phổ FTIR của u-Ti, phổ FTIR của mTi3K và mTi3T (Hình 3.1) xuất hiện thêm các vân phổ mới tại các số sóng 2925 cm⁻¹ và 1383 cm⁻¹ đặc trưng của liên kết C-H có trong tác nhân biến tính KR12, TMSPM. Đặc biệt, phổ FTIR của mTi3T, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại 945 cm⁻¹, đặc trưng cho liên kết Ti-O-Si. Kết quả này chứng minh đã hữu cơ hóa thành công bề mặt hạt nano R-TiO₂.

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

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

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

Trong đó: Δm 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.

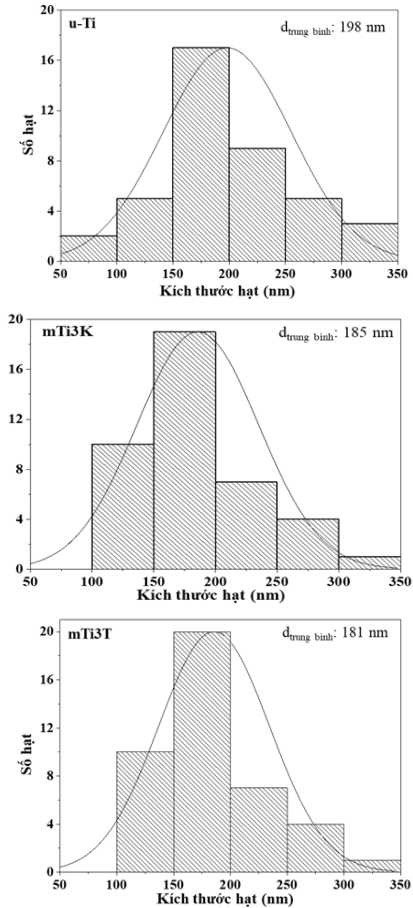
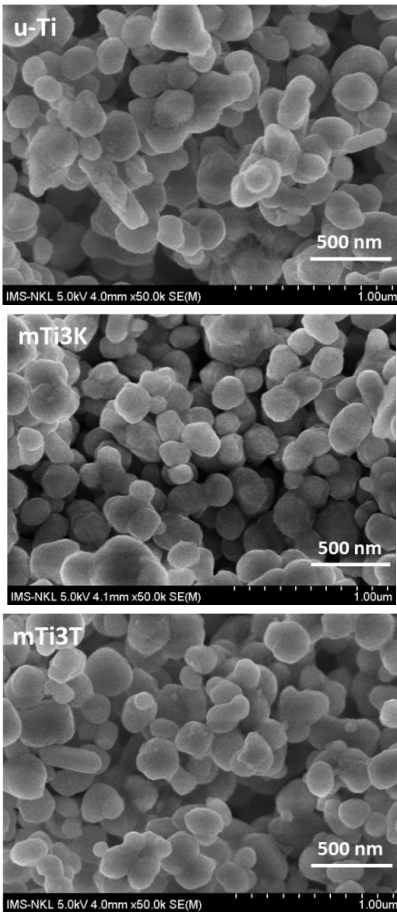
Bảng 3.1. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂

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 ⁻³	1,3
mTi3T	3,6	322	248	0,122	29,8

Cùng sử dụng hàm lượng ban đầu như nhau, hàm lượng tác nhân KR12 được ghép lên bề mặt các hạt nano R-TiO₂ thấp hơn rất nhiều so với TMSPM.

Nguyên nhân là do sự khác biệt về án ngữ không gian của nhóm chức trong trong tác nhân đã ảnh hưởng tới khả năng phản ứng của nhóm hydroxyl trong titanol.

3.1.1.3. Phân tích hình thái học

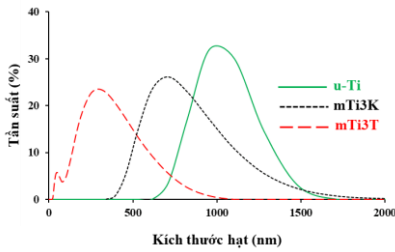


Hình 3.2. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của các hạt u-Ti, mTi3T và mTi3K

Kết quả phân tích cho thấy, quá trình biến tính hữu cơ làm giảm sự kết tụ nhưng không làm thay đổi hình thái học của chúng.

3.1.1.4. Phân tích giản đồ phân bố kích thước hạt

Có thể thấy, khi phân tán trong nước, các hạt nano TiO_2 biến tính hữu cơ có khả năng phân tán trong nước tốt hơn so với các hạt nano u-Ti (Hình 3.4).



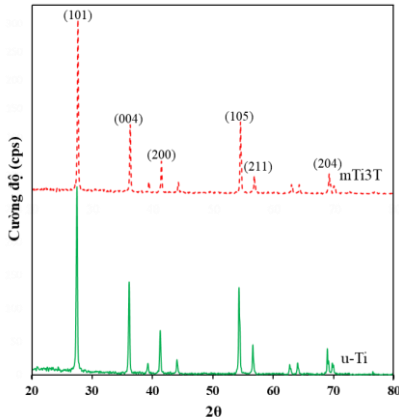
Hình 3.3. Giản đồ phân bố kích thước hạt trong nước của các hạt nano u-Ti, mTi3T và mTi3K

Các hạt nano u-Ti bị kết tụ lại với nhau thành các hạt lớn. Sự kết tụ của mTi3K và mTi3T giảm đáng kể. Các hạt nano mTi3T có khả năng phân tán trong nước tốt hơn là do hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép thành công (mục 3.1.1.2). Do đó, hạt nano mTi3T được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Khả năng phản xạ bức xạ của hạt nano mTi3T thấp hơn so với hạt nano u-Ti (Hình 3.4) nhưng không đáng kể.

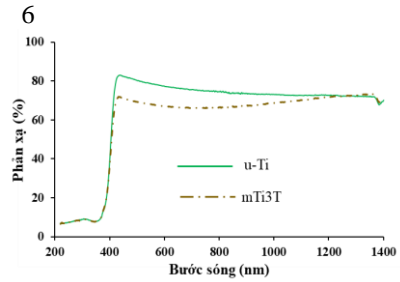
3.1.1.6. Phân tích giản đồ XRD



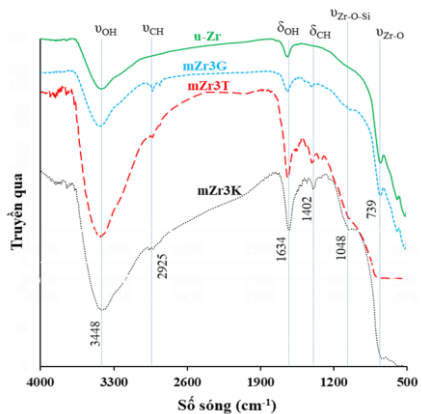
Hình 3.5. Giản đồ XRD của hạt nano u-Ti và mTi3T

Không có sự khác biệt giữa giản đồ XRD của hạt nano u-Ti và mTi3T (Hình 3.5). Kết quả này cho thấy quá trình biến tính hữu cơ không làm thay đổi/ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của hạt nano.

Như vậy, hạt nano mTi3T có khả năng phân tán và ổn định tốt hơn so với hạt nano mTi3K. Do đó, mTi3T được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.4. Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano u-Ti và mTi3T



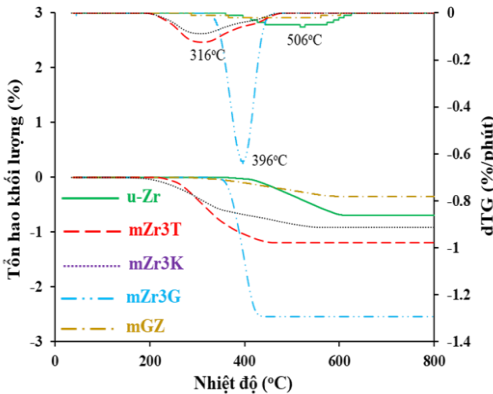
Hình 3.6. Phổ FTIR của hạt nano u-Zr, mZr3K, mZr3T và mZr3G

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

3.1.2.1. Phân tích phổ hồng ngoại

So với phổ FTIR của hạt nano u-Zr (Hình 3.6), phổ FTIR của ZrO_2 biến tính hữu cơ có xuất hiện các đỉnh hấp thụ của liên kết C – H có trong các tác nhân biến tính hữu cơ. Mặt khác, trong phổ của mZr3T và mZr3G còn xuất hiện đỉnh hấp thụ ở 1048 cm^{-1} , đặc trưng cho liên kết Zr-O-Si. Kết quả này là minh chứng cho các hạt nano 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 ZrO_2



Hình 3.7. Giảm đồ TGA và dTG của các hạt nano u-Zr, mZr3K, mZr3T, u-Zr và hỗn hợp GPTES (đã thủy phân) với nano ZrO_2 (mGZ)

Để dàng nhận thấy, hình dạng của giảm đồ TGA của mGZ cũng tương tự đối với các hạt nano u-Zr (Hình 3.7). Điều này chứng tỏ khi không có gia nhiệt, không xảy ra phản ứng tách nước giữa nhóm OH của silanol và nhóm OH có trên bề mặt hạt nano và các silanol không tham gia phản ứng ghép lên bề mặt hạt nano đã bị rửa hết.

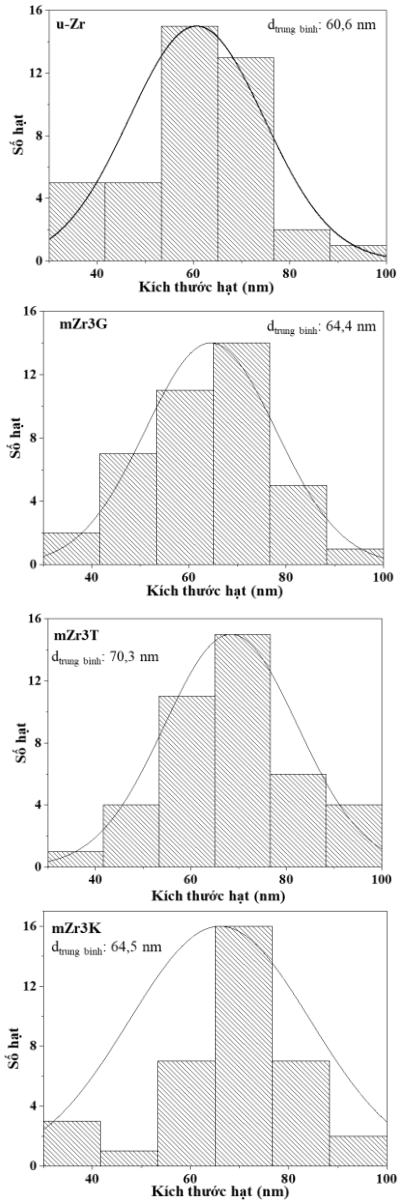
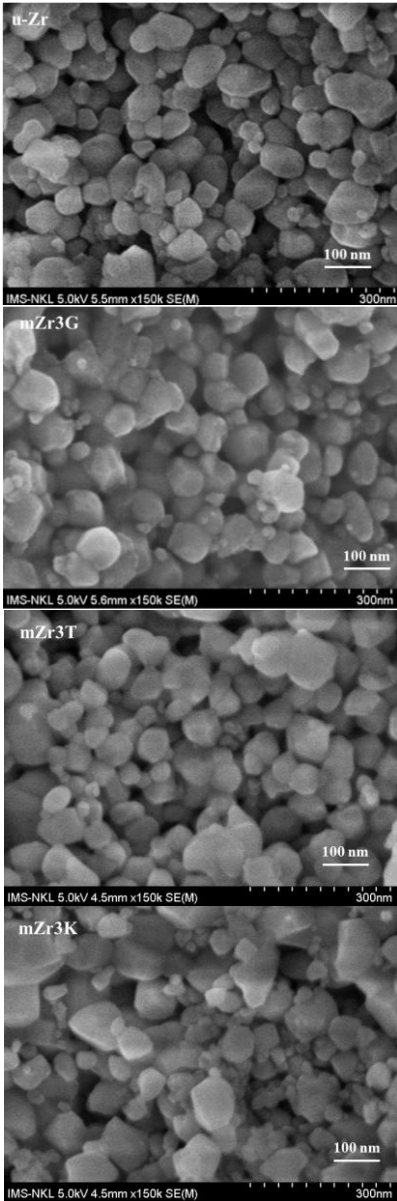
Bảng 3.2. Hàm lượng tác nhân hữu cơ ghép lên bề mặt hạt nano ZrO_2

Mẫu	Tổn hao khối lượng tại 900°C (%)	Nhiệt độ phân hủy cực đại ($^\circ\text{C}$)	Khối lượng phân tử tác nhân ghép (đ.v.C)	Hàm lượng tác nhân được ghép lên bề mặt hạt	
				(mmol/g)	(mg/g)
u-Zr	0,69	506	-	-	-
mZr3K	0,91	308	1311	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
mZr3T	1,19	316	248	0,02	5,0
mZr3G	2,54	396	278	0,068	18,9

Dựa vào tổn hao khối lượng của hạt nano ZrO_2 trước và sau khi biến tính có thể tính được lượng tác nhân ghép trên bề mặt các hạt nano ZrO_2 theo công thức (1) (ở mục 3.1.1.2) (Bảng 3.2). Có thể thấy hàm lượng tác nhân GPTES ghép vào bề mặt hạt nano là lớn nhất do án ngữ không gian của nhóm chức hữu

ơ trong GPTES thấp nhất (như giải thích ở mục 3.1.1.2).

3.1.2.3. Phân tích hình thái học



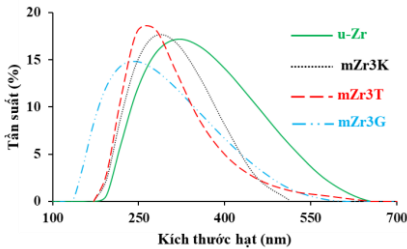
Hình 3.8. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng của hạt nano u-Zr, mZr3T, mZr3K và mZr3G

Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt tương ứng (Hình 3.8) cho thấy sau khi biến tính hữu cơ, kích thước hạt nano ZrO_2 có tăng nhẹ, nhưng hình thái học của hạt nano không thay đổi.

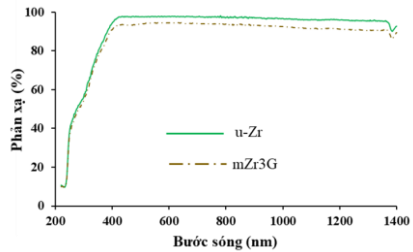
3.1.2.4. Phân tích giản đồ phân bố kích thước hạt

Có thể thấy các hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ có khả năng phân tán trong nước tốt hơn, ổn định hơn so với hạt nano u-Zr (Hình 3.10). Và các hạt mZr3G có khả năng phân tán tốt nhất, nên được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

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



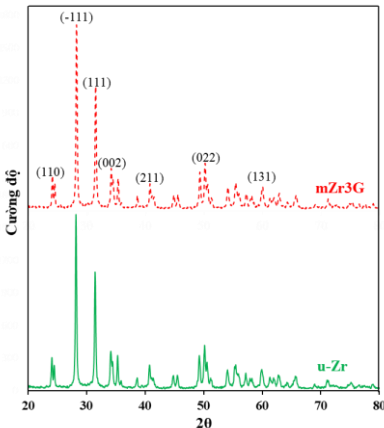
Hình 3.9. Giản đồ phân bố kích thước hạt của nano u-Zr, mZr3T, mZr3K và mZr3G



Hình 3.10. Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano u-Zr và mZr3G

Có thể thấy khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của các hạt nano mZr3G thấp hơn so với hạt nano u-Zr (Hình 3.11) và sự khác biệt này không nhiều.

3.1.2.6. Phân tích giản đồ XRD



Hình 3.11. Giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G

So sánh giản đồ XRD của các hạt nano u-Zr và mZr3G (Hình 3.12) cho thấy không có sự khác biệt cấu trúc tinh thể giữa của các hạt nano u-Zr và mZr3G.

Như vậy, hạt nano mZr3G có khả năng phân tán và ổn định tốt hơn tốt nhất trong các hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ. Do đó, mZr3G được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Đặc trưng, tính chất của màng nanocomposite acylic nhũ tương

3.2.1. Ảnh hưởng của hạt nano mTi3T đến tính chất màng phủ

Tính chất của màng phủ nanocomposite phụ thuộc vào khả năng phân tán và hàm lượng hạt nano. Trong luận án, độ bền mài mòn cát rơi được dùng để xác định hàm lượng tác nhân biến tính thích hợp cũng như hàm lượng hạt nano biến tính hữu cơ thích hợp.

3.2.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân biến tính

Bảng 3.3. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa 2 %kl các hạt nano R-TiO₂ khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/mil)	ANOVA một chiều
A0	84 ± 3,35	Thống kê F: 287,8 Giá trị p: 8,1.10 ⁻²⁴
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 quả độ bền mài mòn cát rơi màng phủ chứa 2%kl hạt nano R-TiO₂ biến tính bằng TMSPM với các hàm lượng khác nhau(mTixT, trong đó x = 1, 3, 5, 10 và 20 %kl TMSPM so với nano R-TiO₂) cho thấy, màng phủ A2mTi3T có độ bền mài mòn cát rơi cao nhất. Vì vậy, màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

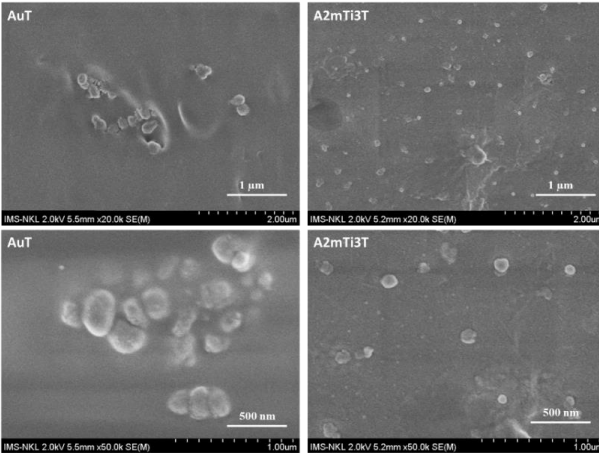
Bảng 3.4. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T ở các hàm lượng khác nhau

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

Kết quả khảo sát độ bền mài mòn cát rơi màng phủ chứa các hàm lượng mTi3T khác nhau (được ký hiệu AxmTi3T, với x=0.5, 1, 2 và 4 % kl mTi3T) (Bảng 3.4) cho thấy màng phủ A2Ti3T có độ bền mài mòn cát rơi cao nhất và

được lựa chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

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



Ảnh FESEM (Hình 3.13) cho thấy, màng phủ AuT có các hạt nano u-Ti bị kết tụ trong khi các hạt nano mTi3T đã phân tán khá đồng đều với kích thước hạt R-TiO₂ khoảng 100 nm.

Hình 3.12. Ảnh FESEM của màng phủ AuT và A2mTi3T

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

3.2.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân biến tính

Kết quả khảo sát độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ chứa 2 %kl hạt nano ZrO₂ biến tính với hàm lượng tác nhân GPTES khác nhau (mZrxG, trong đó x = 1, 3, 5, 10 và 20 %kl GPTES so với nano ZrO₂) cho thấy màng phủ chứa hạt mZr3G có độ bền cao nhất và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo (Bảng 3.5).

Bảng 3.5. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa 2%kl các hạt nano ZrO₂ khác nhau

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

3.2.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano ZrO₂ biến tính hữu cơ

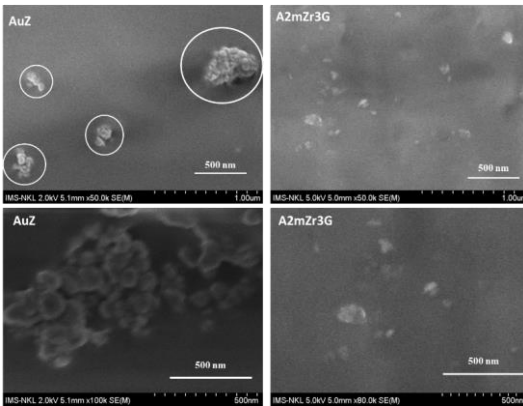
Đã xác định ảnh hưởng của hàm lượng mZr3G tới độ bền mài mòn cát rơi

của màng phủ acrylic (được ký hiệu AxmZr3G, với x = 0,5; 1; 2; 3 và 5 % kl mZr3G) (Bảng 3.6). Kết quả cho thấy, màng phủ A2mZr3G có độ bền cao nhất đạt, 174 L/mil và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.6. Độ bền mài mòn cát rơi màng phủ acrylic chứa các hàm lượng mZr3G khác nhau

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

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



Hình 3.13. Ảnh FESEM

của màng phủ AuZ và A2mZr3G

Ảnh FESEM (Hình 3.15) cho thấy, màng phủ AuZ chứa có các hạt nano u-Zr bị kết tụ tạo thành các hạt với kích thước lớn hơn. Các hạt mZr3G phân tán khá đồng đều trong A2mZr3G, sự kết tụ 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.

3.2.3. Ảnh hưởng của các hạt nano mZr3G và mTi3T đến tính chất của màng phủ

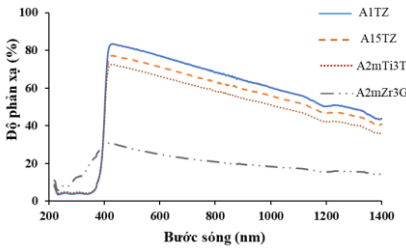
3.2.3.1. Ảnh hưởng của các hạt nano mZr3G và mTi3T đến độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ

Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ chứa hỗn hợp của mZr3G và mTi3T với các tỉ lệ khác nhau (mTi3T/mZr3G = 2/0; 1,5/0,5; 1/1; 0,5/1,5 và 0/2 lần lượt được ký hiệu là A2mTi3T, A15TZ, A1TZ, AT15Z và A2mZr3G) cho thấy màng phủ A1TZ và A15TZ có độ bền cao nhất và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo (Bảng 3.7).

Bảng 3.7. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp mZr3G và mTi3T có tỉ lệ khối lượng khác nhau

Mẫu	Độ bền mài mòn cát rơi (L/ml)	ANOVA một chiều
A2mTi3T	187 ± 6,62	Thống kê F = 18,03 Giá trị p = 10 ⁻⁴
A15TZ	188 ± 3,33	
A1TZ	199 ± 3,78	
AT15Z	181 ± 3,14	
A2mZr3G	172 ± 7,52	

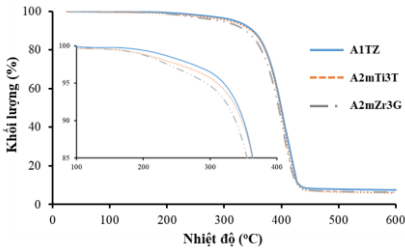
3.2.3.2. Ảnh hưởng các hạt nano mZr3G và mTi3T tới độ phản xạ khuếch tán ánh sáng của màng phủ



Hình 3.14. Phổ phản xạ khuếch tán của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp các hạt nano mZr3G và mTi3T với tỉ lệ khối lượng khác nhau

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 là do hiệu ứng cộng hưởng, tương tác giữa các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ (Hình 3.14). Màng phủ A1TZ có khả năng phản xạ ánh sáng tốt nhất nên được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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



Hình 3.15. Giảm đồ TGA của các màng phủ chứa hỗn hợp mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau

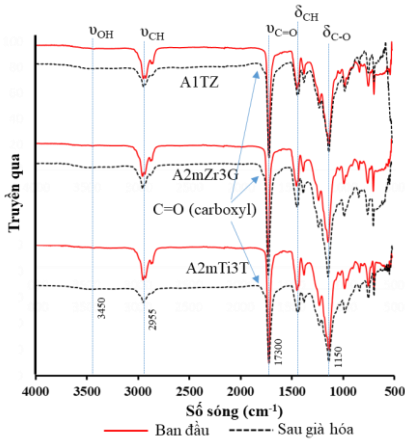
Giảm đồ TGA (Hình 3.15) cho thấy, màng phủ A1TZ có nhiệt độ bắt đầu tổn hao khối lượng và độ bền nhiệt cao nhất so với các màng phủ khác. Nguyên nhân là do hiệu ứng cộng hưởng, tương tác giữa các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ hạn chế tác động của nhiệt độ cao và sự xâm nhập của oxy vào màng phủ.

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

Thử nghiệm gia tốc thời tiết (GTTT) là một trong các phương pháp có hiệu quả để dự đoán nhanh tuổi thọ của màng phủ polymer. Mức độ suy giảm/già hóa của màng phủ acrylic, có thể được đánh giá thông qua các thay

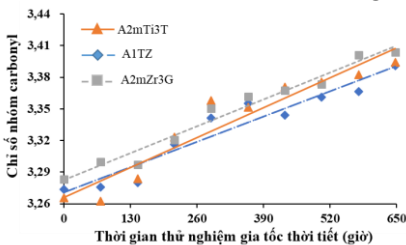
đổi trong hàm lượng các nhóm chức (thông qua phương pháp phổ FTIR là chủ yếu) và tổn hao khối lượng trong quá trình thử nghiệm GTTT.

- Phân tích phổ FTIR



Hình 3.16. Phổ FTIR của các màng phủ chứa hỗn hợp mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau ở thời điểm ban đầu và sau 54 chu kỳ thử nghiệm GTTT

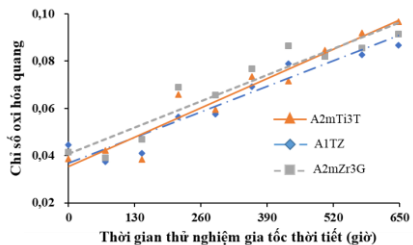
Đánh giá độ bền thời tiết của màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT thường dùng chỉ số nhóm carbonyl (CI) và chỉ số oxy hóa quang (PI) được tính bằng tỉ số của cường độ vân phổ đặc trưng cho nhóm carbonyl (1730 cm^{-1}) và nhóm OH (3450 cm^{-1}) so với cường độ của nhóm C-H (1450 cm^{-1}).



Hình 3.17. Biến đổi CI của màng phủ acrylic chứa hỗn hợp mTi3T và mZr3G với tỉ lệ khối lượng khác nhau trong thử nghiệm GTTT

Trong quá trình thử nghiệm GTTT, CI (Hình 3.17) và PI (Hình 3.18) của các màng phủ có xu hướng tăng rất nhẹ. Chứng tỏ các màng phủ có khả năng chịu thời tiết tốt. Độ dốc của đường xu hướng biến đổi CI và PI của các màng

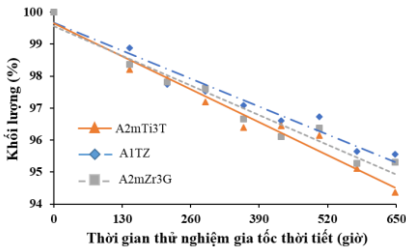
Phân tích phổ FTIR (Hình 3.16) cho thấy, màng phủ sau thử nghiệm GTTT đã xuất hiện một đỉnh hấp thụ mới tại 1780 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C = O trong nhóm acid carboxylic. So sánh với phổ FTIR của màng phủ trước thử nghiệm GTTT, cường độ của các đỉnh hấp thụ đã có sự biến đổi. Cường độ đỉnh hấp thụ tại 3440 cm^{-1} , đặc trưng cho liên kết O – H, đã tăng, trong khi cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các liên kết C = O, C-H và C-O đã giảm.



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

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.

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



Hình 3.19. 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

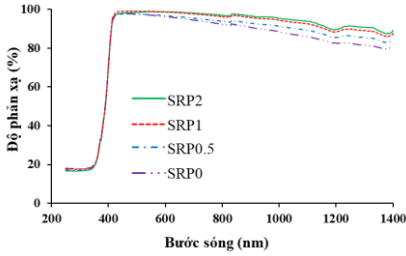
Rõ ràng sự tồn hao khối lượng của màng phủ trong quá trình thử nghiệm GTTT khá nhỏ (Hình 3.19), chỉ giảm khoảng 5 % (sau 54 chu kỳ thử nghiệm). Kết quả này, một lần nữa cho thấy các màng phủ acrylic được khảo sát có độ bền thời tiết tốt. Độ dốc đường xu hướng tồn hao khối lượng của màng phủ A1TZ là thấp nhất. Đồng nghĩa màng phủ A1TZ có độ bền thời tiết tốt nhất.

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 01 loại hạt nano riêng biệt.

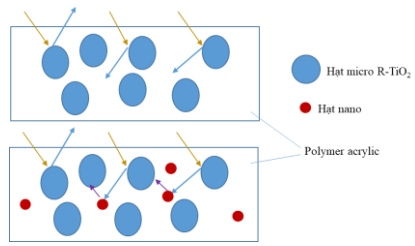
3.3. Nghiên cứu nâng cao tính chất màng SRP

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 + mZr3G (với tỉ lệ khối lượng 1/1) được lựa chọn để sử dụng như phụ gia trong SRP. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G khi thay thế hạt micro R-TiO₂ 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-TiO₂, lần lượt là 0%, 0,5%, 1% và 2%. Có thể nhận thấy thay thế hạt micro R-TiO₂ bằng hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G đã đóng góp vào tăng khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng SRP (Hình 3.20). 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 cho phép chúng điền vào các khoảng trống giữa các hạt micro R-TiO₂. Nhờ đó, tăng cường khả năng phản xạ khuếch tán bức xạ của màng SRP (Hình 3.21). Màng sơn SRP1 có độ phản xạ tốt sẽ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



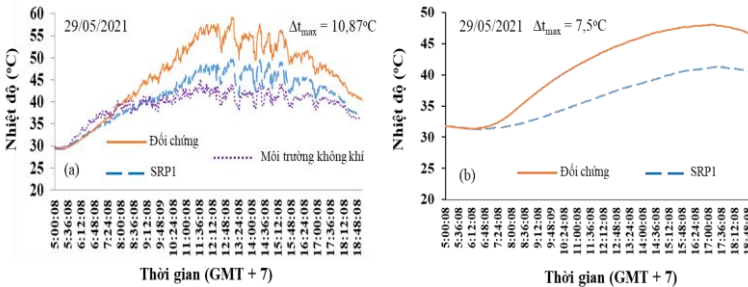
Hình 3.20. Phổ phản xạ khuếch tán của màng SRP chứa hỗn hợp mTi3T + mZr3G thay thế các hạt micro R-TiO₂



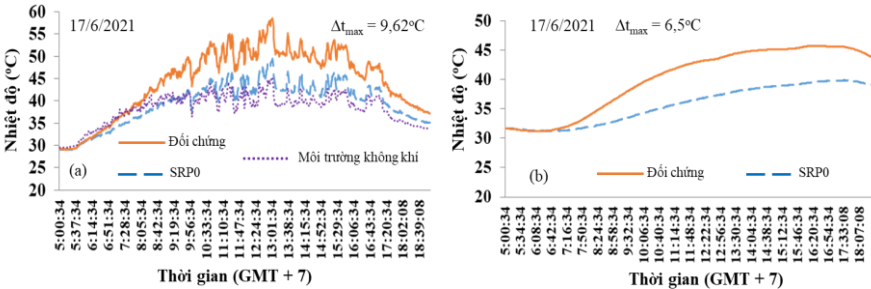
Hình 3.21. Cấu trúc mô phỏng hệ SRP không có và có hỗn hợp hạt nano vô cơ biến tính hữu cơ

3.3.2. Hiệu năng chống nóng của màng SRP

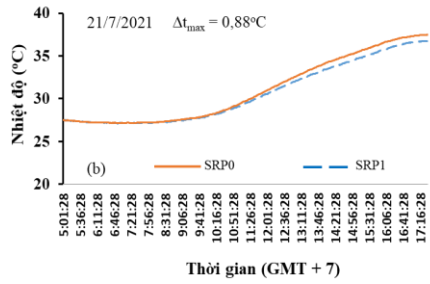
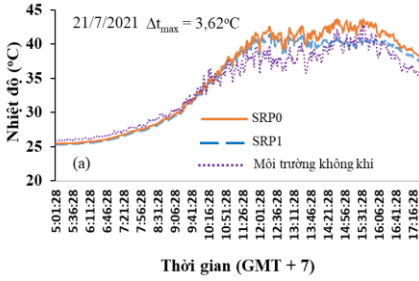
Hiệu năng làm mát của hệ SRP chứa (SRP1) và không chứa (SRP0) hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G so với sơn chống thấm (trên cơ sở nhựa acrylic kết hợp với xi măng) đã được trình bày trên Hình 3.22 - Hình 3.24. Màng sơn SRP1 có khả năng làm mát tốt nhất.



Hình 3.22. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a), nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP1 so với buồng đối chứng



Hình 3.23. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a) và nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP0 so với buồng đối chứng



Hình 3.24. Chênh lệch nhiệt độ bề mặt ngoài (a) và nhiệt độ không khí (b) trong buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP1 so với buồng thử nghiệm được phủ sơn SRP0

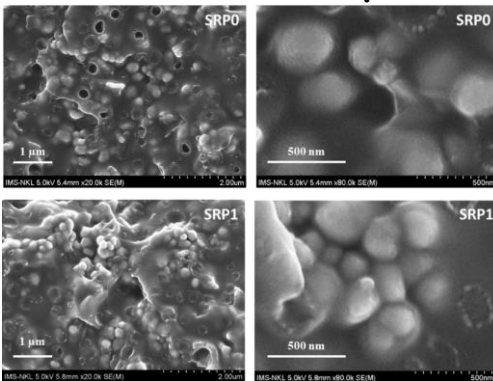
3.3.3. Khả năng thấm nước của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời

Có thể thấy độ thấm nước của màng sơn SRP1 thấp hơn đáng kể so với màng sơn SRP0 (Bảng 3.8). Điều này có nghĩa là màng sơn chứa hỗn hợp hạt nano mTi3T + mZr3G có khả năng chống thấm nước cao hơn so với màng sơn không chứa hỗn hợp hạt nano biến tính.

Bảng 3.8. Độ thấm nước của các màng sơn SRP và SRP1

Mẫu màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời	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 hệ SRP



Hình 3.25. Ảnh FESEM bề mặt cắt của màng SRP0 và SRP1

Ảnh FESEM cho thấy (Hình 3.26), màng sơn SRP0 không đồng nhất, có nhiều các khuyết tật: khe và vi lỗ rỗng. Đối với màng SRP1, cấu trúc màng sơn chặt chẽ, đồng nhất hơn và màng sơn ít khuyết tật hơn so với màng sơn SRP0. Đây chính là nguyên nhân tính chất của màng sơn SRP1 tốt hơn SRP0.

Như vậy, sử dụng các hạt nano biến tính hữu cơ (mTi3T + mZr3G) thay thế các hạt micro R-TiO₂ trong công thức SRP đã cải thiện các tính chất của màng sơn.

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

Để tăng thời gian sử dụng, màng phủ cần có khả năng kháng vi sinh vật tốt. Trong các công thức sơn, hạt R-TiO₂ thường được sử dụng làm bột màu với độ phủ cao. Vì vậy, để giảm tác động của các yếu tố khác, nghiên cứu về các phụ gia kháng vi sinh vật được tiến hành dựa trên công thức của A2mTi3T.

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

Khi đưa thêm tác nhân Ag-Zn/zeolite vào công thức A2mTi3T với hàm lượng 0,5; 1 và 2%kl (lần lượt được ký hiệu là AmT0.5Ze, AmT1Ze và AmT2Ze) đã làm giảm không đáng kể độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ (Bảng 3.9). Chứng tỏ, Ag-Zn/zeolite không ảnh hưởng nhiều tới tính chất cơ học của màng phủ.

Bảng 3.9. Độ bền mài mòn cát rơi của màng phủ chứa 2 %kl các hạt nano mTi3T với các hàm lượng Ag-Zn/zeolite khác nhau

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

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

Bảng 3.10. Hoạt tính kháng vi khuẩn *E. coli* của màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano mTi3T với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite

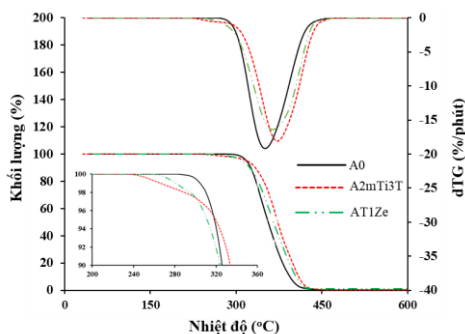
Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (trung bình CFU/cm ²)	Log (trung bình CFU/cm ²)		
Mẫu đối chứng	4,00 ± 0,04	4,03 ± 0,05	-	-
A2mTi3T	4,00 ± 0,04	4,03 ± 0,05	< 0,1	0
AmT0.5Ze	4,00 ± 0,04	1,52 ± 0,05	2,51 ± 0,1	99,69
AmT1Ze	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 3.11. Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng phủ acrylic chứa 2 %kl hạt nano mTi3T với các hàm lượng khác nhau của Ag-Zn/zeolite

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

Nhận thấy khả năng kháng khuẩn của màng phủ được cải thiện đáng kể khi có mặt của Ag-Zn/zeolite, màng phủ có thể tiêu diệt được 99% vi khuẩn *E. coli* (Bảng 3.10) và *S. aureus* (Bảng 3.11). 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

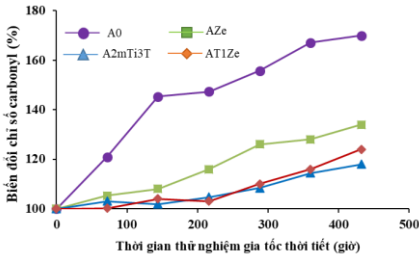


Hình 3.26. Các giản đồ TGA của màng phủ chứa các thành phần khác nhau

Giản đồ TGA (Hình 3.26) cho thấy, màng phủ có chứa thêm tác nhân Ag-Zn/zeolite có độ bền nhiệt thấp hơn so với màng phủ chỉ chứa nano R-TiO₂ biến tính hữu cơ.

3.4.1.4. Ảnh hưởng của Ag-Zn/zeolite tới độ bền thời tiết của màng phủ - Phân tích phổ FTIR

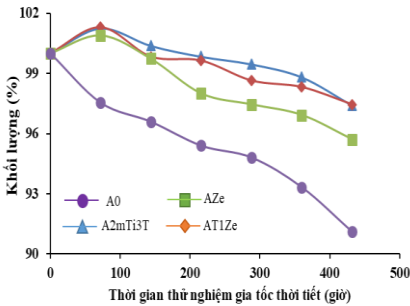
Dựa vào phân tích phổ FTIR của màng phủ trước và sau khi thử nghiệm thời tiết đã xác định biến đổi CI (Hình 3.27) và PI (Hình 3.28) của các màng phủ. Nhận thấy, màng phủ A0 có xu hướng tăng chỉ số CI lớn nhất nhưng lại tăng chỉ số PI nhỏ nhất.



Hình 3.27. Biến đổi CI của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT

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

Trong quá trình thử nghiệm, khối lượng của các màng phủ acrylic chứa phụ gia có xu hướng tăng trong 72 giờ đầu thử nghiệm GTTT (Hình 3.31). Sau đó, khối lượng của các màng phủ này mới có xu hướng giảm. 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 khác nhau là khác nhau.

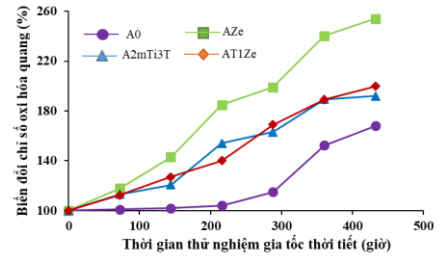


Hình 3.29. Biến đổi khối lượng của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT

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

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

OIT có thể ức chế sự phát triển của các vi sinh vật ở nồng độ rất nhỏ (nồng độ ức chế tối thiểu của OIT chỉ trong khoảng 2,5-10 phần triệu). Vì vậy, trong luận án, màng phủ chứa OIT với hàm lượng là 0,1%; 0,2% và 0,5% chỉ khảo sát khả năng kháng vi sinh vật của màng phủ A2mTi3T mà không khảo sát ảnh



Hình 3.28. Biến đổi PI của màng phủ acrylic chứa các hạt nano mTi3T và/hoặc Ag-Zn/zeolite trong quá trình thử nghiệm GTTT

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

hường hàm lượng OIT tới tính chất khác của màng phủ. Kết quả thử nghiệm cho thấy OIT không có hoạt tính kháng khuẩn với 2 chủng vi khuẩn *E. coli* (Bảng 3.12) và *S. aureus* (Bảng 3.13).

Bảng 3.12. 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 (CFU/cm ²)	Log (CFU/cm ²)		
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

Bảng 3.13. Hoạt tính kháng khuẩn của màng phủ acrylic chứa hàm lượng OIT khác nhau với vi khuẩn *S. aureus*

Kết quả kháng khuẩn			Hoạt tính kháng khuẩn R	Số vi khuẩn bị tiêu diệt (%)
Thời gian nuôi cấy	0 giờ	24 giờ		
Mẫu	Log (CFU/cm ²)	Log (CFU/cm ²)		
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 hàm lượng OIT khác nhau và Ag-Zn/zeolite

Bảng 3.14. 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

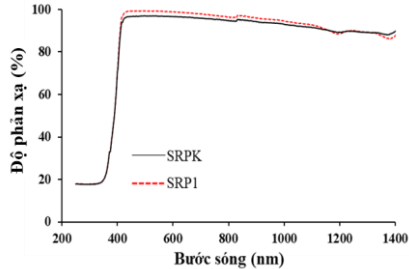
Màng phủ chứa OIT lại có khả năng kháng nấm tốt. Màng phủ acrylic sử dụng kết hợp 1%kl Ag-Zn/zeolite và 0,1 %kl OIT có khả năng hiệp đồng tăng

cường hoạt tính kháng khuẩn và kháng nấm tốt.

3.4.3. Ảnh hưởng của phụ gia kháng vi sinh vật tới tính chất của SRP

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

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). Có thể thấy, khả năng phản xạ bức xạ của SRPK không chênh lệch so với SRP1.



Hình 3.30. Phổ phản xạ khuếch tán của SRP chứa phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

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

Bảng 3.15. Hoạt tính kháng vi khuẩn *E. coli* của màng sơn hệ 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 (CFU/cm ²)	Log (CFU/cm ²)		
Mẫu đối chứng	4,04 ± 0,04	4,06 ± 0,05	-	-
SRP1	4,04 ± 0,04	1,35 ± 0,05	2,71 ± 0,1	99,81
SRPK	4,04 ± 0,04	0,05	4,01	99,99

Bảng 3.16. Hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa các phụ gia kháng vi sinh vật khác nhau

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

Quan sát số liệu trong các Bảng 3.15 và Bảng 3.16 ta thấy sau 24 giờ

thử nghiệm, các màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời đều có tiêu diệt được hầu hết số lượng hai chủng vi khuẩn thử nghiệm là *E. coli* và *S.aureus* (> 99 %).

3.4.3.3. Khả năng nấm mốc của hệ SRP

Bảng 3.17. Khả năng chống nấm mốc của màng sơn phản xạ nhiệt mặt trời chứa phụ gia kháng khuẩn khác nhau

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

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

KẾT LUẬN

1. Lựa chọn được tác nhân phù hợp để biến tính các hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ 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-TiO₂ và ZrO₂ 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-TiO₂ và ZrO₂ với tỉ lệ khối lượng 1/1) thay thế 1 % kl các hạt micro R-TiO₂ 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 $\sim 10^4$ tế bào/cm²) và kháng nấm mốc tốt (sau 28 ngày, không có sự phát triển của nấm).

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án đã đưa ra điều kiện thích hợp để biến tính hạt nano R-TiO₂ và ZrO₂ 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.

2. Luận án đã chỉ ra hiệu ứng hiệp đồng khi phối hợp các phụ gia nano biến tính cùng các 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).

3. 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.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN

LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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 (SCIE – IF: 3,241).

2. **Phi Hung Dao**, Tien Dung Nguyen, Thuy Chinh Nguyen, Anh Hiep Nguyen, Van Phuc Mac, Huu Trung Tran, Thi Lan Phung, Quoc Trung Vu, Dinh Hieu Vu, Thi Cam Quyen Ngo, Manh Cuong Vu, Vu Giang Nguyen, Dai Lam Tran, Hoang Thai - Assessment of some characteristics, properties of a novel waterborne acrylic coating incorporated TiO₂ nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite - Progress in Organic Coatings 163 (2022) 106641 (SCIE – IF: 6,13)

3. Thuy Chinh Nguyen, **Phi Hung Dao**, Quoc Trung Vu, Anh Hiep Nguyen, Xuan Thai Nguyen, Thi Ngoc Lien Ly, Thi Kim Ngan Tran, Hoang Thai - Assessment of characteristics and weather stability of acrylic coating containing surface modified zirconia nanoparticles - Progress in Organic Coatings 163 (2022) 106675 (SCIE – IF: 6,13).

4. **Phi Hung Dao**, Thi Lan Phung, Anh Hiep Nguyen, Van Phuc Mac, Xuan Thai Nguyen, Thuy Chinh Nguyen, Quoc Trung Vu, Thi My Binh Dinh, Hoang Thai - Effect of organically modified titania and zirconia nanoparticles on characteristics, properties of coating based on acrylic emulsion polymer for outdoor applications – Journal of Applied Polymer Science, 140 (16) (2023), e53752 (SCIE – IF: 3,125).

5. Nguyen Thuy Chinh, Tran Thi Mai, **Dao Phi Hung**, Nguyen Anh Hiep, Nguyen Thi Thu Trang, Tran Huu Trung, Nguyen Xuan Thai, Dao Huu Toan, Dinh Thi My Binh, Thai Hoang - Characteristics of organic titanate modified titanium dioxide nanoparticles and its dispersibility in acrylic emulsion coating - Vietnam J. Chem., 2022, 60 (special issue), 116-124 (DOI: 10.1002/vjch.202200080) (Scopus, IF = 0,9, Q3).

6. Nguyen Thuy Chinh, **Dao Phi Hung**, Nguyen Xuan Thai, Nguyen Anh Hiep, Thai Hoang – Assessment of influence of modified zirconia nanoparticles content on the weather resistance of acrylic coating – Vietnam Journal of Science and Technology, 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, Vũ Quốc Trung, Đinh Thị Mỹ Bình – Phương pháp sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ và hệ sơn thu được từ phương pháp trên có khả năng chống nóng, bền mài mòn và kháng khuẩn (Được cấp bằng theo Quyết định 26122/QĐ-SHTT.IP ngày 04/5/2023).