

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đỗ Trúc Vy

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA LỚP PHỦ
KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLATE
VÀ CÁC HẠT NANO ZnO-Ag**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ
VẬT LIỆU CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP**

Hà Nội - 2024

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Đỗ Trúc Vy

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA LỚP PHỦ
KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLATE
VÀ CÁC HẠT NANO ZnO-Ag

LUẬN ÁN TIẾN SĨ
VẬT LIỆU CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP

Mã số: 9 44 01 25

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

TS. Nguyễn Thiên Vương TS. Ngô Thanh Dung

Hà Nội - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: " Nghiên cứu chế tạo và tính chất của lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag " là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của hai thầy cô hướng dẫn TS. Nguyễn Thiên Vương và TS. Ngô Thanh Dung. 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 tháng năm 2024

Tác giả luận án
(Ký và ghi rõ họ tên)

Đỗ Trúc Vy

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận án này, trước hết tôi xin được bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất của mình tới thầy TS. Nguyễn Thiên Vương và cô TS. Ngô Thanh Dung đã trực tiếp hướng dẫn, chỉ bảo tận tình cũng như tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất trong suốt thời gian tôi thực hiện Luận án.

Tôi trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong quá trình thực hiện Luận án.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn của mình tới GS. TS. Trần Đại Lâm, các lãnh đạo Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và các cán bộ đồng nghiệp thuộc phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên vì sự giúp đỡ thực hiện các phép đo, những bài luận khoa học và sự quan tâm động viên hết sức quý báu với tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, người thân và bạn bè đã luôn quan tâm, giúp đỡ, động viên và khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày tháng năm 2024

Tác giả luận án
(Ký và ghi rõ họ tên)

Đỗ Trúc Vy

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC SƠ ĐỒ	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH	vii
DANH MỤC CÁC BẢNG	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano	4
1.1.1. Giới thiệu lớp phủ khô mạch quang.....	4
1.1.2. Hệ nhựa khô mạch quang trên cơ sở nhựa Acrylate.....	5
1.1.3. Hạt nano lai ZnO-Ag	9
1.2. Lớp phủ tự làm sạch và kháng khuẩn	18
1.2.1. Lớp phủ có khả năng tự làm sạch	18
1.2.2. Lớp phủ kháng khuẩn	21
1.3. Sự suy giảm thời tiết của lớp phủ khi có mặt của hợp chất xúc tác quang	24
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	31
2.1. Nguyên liệu, hoá chất	31
2.1.1. Hóa chất tổng hợp hạt lai	31
2.1.2. Nguyên liệu hóa chất chế tạo lớp phủ khô mạch quang	32
2.1.3. Nguyên liệu hóa chất thử nghiệm tính năng tự làm sạch	33
2.2. Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag.....	33
2.2.1. Tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp phân huỷ nhiệt trong dung môi hữu cơ	34
2.2.2. Tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp khử hoá học.....	34
2.3. Chế tạo lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano lai ZnO-Ag	35
2.4. Phương pháp phân tích thử nghiệm	38

2.4.1. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	38
2.4.2. Kính hiển vi quét trường phát xạ (FESEM)	38
2.4.3. Nhiễu xạ tia X	39
2.4.4. Phổ phản xạ khuếch tán UV – VIS	39
2.4.5. Phổ tán sắc năng lượng (EDX)	40
2.4.6. Phương pháp phổ hồng ngoại	40
2.4.7. Xác định phần gel	41
2.4.8. Xác định các tính chất cơ lý của màng	41
2.4.9. Phương pháp thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ	42
2.4.10. Phương pháp thử nghiệm hoạt tính tự làm sạch của lớp phủ	42
2.4.11. Thử nghiệm suy giảm xúc tác quang của lớp phủ	44
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	45
3.1. Đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag	45
3.1.1. Đặc trưng của hạt nano lai ZnO-Ag phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ	45
3.1.2. Đặc trưng của hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học trong môi trường nước	50
3.2. Đặc trưng của lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag	56
3.2.1. Sự khâu mạch quang của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag	56
3.2.2. Hình thái học của các lớp phủ khâu mạch quang chứa hạt nano lai ZnO-Ag	66
3.2.3. Ảnh hưởng của các hạt nano lai đến tính chất cơ lý của các lớp phủ khâu mạch quang	66
3.2.4. Hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ khâu mạch quang UVAE/ZnO-Ag	68
3.2.5. Khả năng tự làm sạch của lớp phủ khâu mạch quang UVAU/ZnO-Ag	71
3.2.6. Sự suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ khâu mạch quang UVAU/ZnO-Ag	75
KẾT LUẬN	84

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ.....	85
DANH MỤC CÁC SÁNG CHẾ.....	85
TÀI LIỆU THAM KHẢO	86

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

I. Danh mục các ký hiệu

e_{CB}	Vùng dẫn
h_{VB}	Dải hoá trị
AgNPs	Nano Ag
SPTG	Sản phẩm trung gian

II. Danh mục các chữ viết tắt

	Tiếng Anh	Tiếng Việt
HDDA	Hexanediol diacrylate	Hexanediol diacrylate
UVAU	UV – curable acrylate urethane	Lớp phủ khô mạch quang urethane acrylate
UVAU/ZnO-Ag	UV – curable acrylate urethane with 2 wt% ZnO-Ag nanohybrids	Lớp phủ khô mạch quang urethane acrylate chứa 2% hạt ZnO-Ag
UVAE	UV – curable acrylate epoxy	Lớp phủ khô mạch quang epoxy acrylate
UVAE/ZnO-Ag	UV – curable acrylate epoxy with 2 wt% ZnO-Ag nanohybrids	Lớp phủ khô mạch quang epoxy acrylate chứa 2% hạt ZnO-Ag
UVAE/ZnO	UV – curable acrylate epoxy with 2 wt% ZnO nanohybrids	Lớp phủ khô mạch quang epoxy acrylate chứa 2% hạt ZnO
VOC	Volatile Organic Compounds	Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
BPA	2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane	
SPR	Surface plasmon resonance	Cộng hưởng plasmon bề mặt
PU	Polyurethane	Lớp phủ polyurethane
UV		Bức xạ tử ngoại
MB	Methyl Blue	Xanh methylene

ZA1		ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ
ZA2		ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học trong môi trường nước
UV/CON		Thử nghiệm gia tốc thời tiết
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
XRD	X-ray Diffraction	Nhiều xạ tia X
FT-IR	Fourier Transformation Infrared	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

DANH MỤC SƠ ĐỒ

Sơ đồ 1.1. Quá trình khâu mạch quang tổng quát.....	5
Sơ đồ 3.1 Cơ chế khâu mạch xúc tác quang của các lớp phủ nanocomposite khâu mạch quang	65
Sơ đồ 3.2 Cơ chế suy giảm xúc tác quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag: Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H tại C α (trường hợp A)	80
Sơ đồ 3.3 Cơ chế suy giảm quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag; Sự lão hóa của các phân đoạn HDDA: Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H tại C bên cạnh nhóm -COO- (trường hợp B).....	81
Sơ đồ 3.4 Cơ chế suy giảm quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag; Sự lão hóa của phân đoạn Urethane: Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H tại C bên cạnh nhóm CNH (trường hợp C).....	82

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong quá trình khâu mạch của hệ nhựa (UVAU), (UVAE) và (UVAE/SiO ₂).....	8
Hình 1.2 Sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong hệ nhựa polyurethane acrylate chứa các chất hấp thụ UV hữu cơ và vô cơ.....	9
Hình 1.3 Quá trình xúc tác quang của ZnO và TiO ₂	11
Hình 1.4 Ion bạc liên kết với các base của AND	14
Hình 1.5 Cấu trúc hạt nano ZnO dạng ống ban đầu và hạt nano ZnO-Ag sau khi tổng hợp [57]	15
Hình 1.6 Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng cách nung sợi nano tiền thân [58]	16
Hình 1.7 Cơ chế quang xúc tác phân hủy BPA của nano Ag/ZnO dưới ánh sáng khả kiến [67]	17
Hình 1.8 Ảnh SEM bề mặt lá sen: a) độ phóng đại 500 lần; b) độ phóng đại 20.000 lần với góc tiếp xúc của giọt nước là 162° [71]	20
Hình 1.9 Ảnh SEM bề mặt lá cây gai: a) độ phóng đại 250 lần; b) độ phóng đại 5.000 lần - góc tiếp xúc của giọt nước là 164° [71]	20
Hình 1.10 Cơ chế suy giảm thời tiết quang xúc tác của lớp phủ polyme acrylic/A-TiO ₂ gốc nước	27
Hình 1.11 Phổ hồng ngoại của lớp phủ acrylic nguyên chất và lớp phủ polymer acrylic/ZnO (với các hàm lượng nano-ZnO khác nhau), trước và sau khi lão hóa 108 chu kỳ.	28
Hình 1.12 Cơ chế phân hủy quang xúc tác của lớp phủ acrylic polymer/ZnO gốc nước	30
Hình 2.1 Hệ tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag a) theo phương pháp phân huỷ nhiệt và b) theo phương pháp khử hoá học.....	33
Hình 2.2 Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp phân huỷ nhiệt trong dung môi hữu cơ	35
Hình 2.4. Máy chiếu tia tử ngoại FUSION UV model F 300S (Mỹ)	38
Hình 3.1 Ảnh FE-SEM của hạt nano lai ZA1 (a) và nano ZnO (b).....	45

Hình 3.2 Ảnh TEM của hạt nano lai ZA1 (a) và biểu đồ tính toán phân bố kích thước của hạt nano Ag (b)	46
Hình 3.3 Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hạt nano lai ZA1 và các hạt nano ZnO	47
Hình 3.4 Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm (hv) của các hạt nano lai ZA1	48
Hình 3.5 Phổ EDX của các hạt nano lai ZA1	49
Hình 3.6 Hình ảnh các hạt nano lai ZA1 phân tán trong dung môi nước và hexane sau 3 giờ bảo quản	49
Hình 3.7 Ảnh FE-SEM của các hạt nano ZnO (a) và các hạt nano lai ZA2 (b)	51
Hình 3.8 Ảnh TEM của hạt nano lai ZA2 (a) và biểu đồ tính toán phân bố kích thước của hạt nano Ag (b)	51
Hình 3.9 Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hạt nano ZA2 và các hạt nano ZnO ...	52
Hình 3.10 Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm (hv) của các hạt nano ZA2	54
Hình 3.11 Phổ EDX của các hạt nano ZA2	54
Hình 3.12 Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trước và sau 4,8 s chiếu bức xạ tử ngoại	58
Hình 3.14 Hàm lượng các nhóm acrylate còn lại của các lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang	58
Hình 3.13 Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trước và sau 4,8 s chiếu bức xạ tử ngoại	59
Hình 3.15 Hàm lượng các nhóm acrylate còn lại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang	59
Hình 3.16 Sự biến đổi phần gel của lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang	61
Hình 3.17 Sự biến đổi phần gel của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang	62
Hình 3.18 Sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang	63
Hình 3.19 Sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang	64

Hình 3.20 Ảnh FE-SEM mặt cắt ngang của lớp phủ khâu mạch quang chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag: Lớp phủ UVAE/ZnO-Ag(a) và lớp phủ UVAU/ZnO-Ag (b)	66
Hình 3.21 Ảnh của các mẫu thử kháng khuẩn tại thời điểm ban đầu, 7 giờ và sau 24 giờ thí nghiệm	70
Hình 3.22 Ảnh chụp các lớp phủ UVAU/ZnO-Ag và UVAU đã phủ chất bản MB lúc ban đầu và sau 12 giờ tiếp xúc bức xạ tử ngoại.	71
Hình 3.23 Phổ UV-vis của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag đã phủ chất bản MB lúc ban đầu và sau 12 giờ tiếp xúc bức xạ tử ngoại.	72
Hình 3.24 Phổ UV-vis của lớp phủ UVAU đã phủ chất bản MB lúc ban đầu và sau 12 giờ tiếp xúc bức xạ tử ngoại.	73
Hình 3.25 Hình ảnh bề mặt các mẫu lớp phủ đã phủ chất bản nhân tạo lúc ban đầu và sau 32, 64 và 112 giờ tiếp xúc tia tử ngoại.	74
Hình 3.26 Sự suy giảm chất bản nhân tạo trong quá trình thử nghiệm bức xạ tử ngoại	75
Hình 3.27 Ảnh FE-SEM của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48 giờ thử nghiệm thời tiết gia tốc	76
Hình 3.28 Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc	77
Hình 3.29 Sự thay đổi các nhóm chức trong lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc	78
Hình 3.30 Sự tổn thất trọng lượng của các lớp phủ trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc	79

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1 Kết quả của thử nghiệm kháng khuẩn sau khi ủ 24h của mẫu trắng, lớp phủ PU và lớp phủ PU/ZnO.	23
Bảng 2.1 Thành phần của các hệ khâu mạch nhựa epoxy acrylate (UVAE).....	36
Bảng 2.2 Thành phần của các hệ khâu mạch nhựa urethane acrylate (UVAU)	36
Bảng 3.1 Một số đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt và khử hóa học	55
Bảng 3.2 Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy acrylate.....	67
Bảng 3.3 Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của lớp phủ trên cơ sở nhựa urethane acrylate.....	67
Bảng 3.4 Số lượng vi khuẩn E. coli tại thời điểm ban đầu, sau 7 và 24 giờ thử nghiệm.	70

MỞ ĐẦU

Lớp phủ hữu cơ được sử dụng rộng rãi để cải thiện các tính chất bề mặt của phần lớn các loại vật liệu như kim loại, gỗ, nhựa, bê tông... cũng như để bảo vệ chúng dưới tác động của các yếu tố môi trường. Việc nghiên cứu và phát triển các lớp phủ thông minh có chức năng tự làm sạch và kháng khuẩn là thực sự cần thiết. Đặc biệt đối với các nước nhiệt đới có điều kiện khí hậu khắc nghiệt (nóng ẩm, mưa nhiều, độ ẩm cao) nơi mà nấm mốc, vi khuẩn phát triển rất mạnh trên bề mặt các sản phẩm đồ gỗ, cửa kính, tường nhà.... Lớp phủ trên cơ sở hệ nhựa khâu mạch quang đã và đang được quan tâm, phát triển do có tính thân thiện môi trường cao. Lớp phủ trên cơ sở hệ nhựa khâu mạch quang có những ưu điểm là đóng rắn nhanh, tính chất cơ lý tốt, có độ bền thời tiết và độ trong suốt cao trong vùng ánh sáng thấy. Loại lớp phủ này đã và đang được ứng dụng để phủ trên bề mặt các vật liệu như gỗ, nhựa, kính và kim loại.

Các nước nhiệt đới có điều kiện khí hậu khắc nghiệt, năng lượng bức xạ tử ngoại cao, nóng ẩm, mưa nhiều, độ ẩm cao, là điều kiện lý tưởng cho nấm mốc, vi khuẩn phát triển trên bề mặt các sản phẩm đồ gỗ (ván lát sàn, ốp tường, đồ gia dụng,...), cửa kính, tường nhà,.... Do vậy, các nhà khoa học đang nỗ lực phát triển các vật liệu thông minh có khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn. Những nghiên cứu mới đây cho thấy các hạt nano lai có các hoạt tính kháng khuẩn và tự làm sạch cao hơn các hạt không lai. Tuy nhiên hiện nay chưa thấy các công bố nghiên cứu về lớp phủ khâu mạch quang sử dụng các loại hạt nano lai cũng như chưa có các nghiên cứu về các tính năng tự làm sạch, kháng khuẩn và sự suy giảm thời tiết của chúng. Hơn nữa thiếu các thông tin về quy luật phản ứng trùng hợp khâu mạch cũng như ảnh hưởng của các hạt nano lai đến hoạt tính tự làm sạch và kháng khuẩn của loại lớp phủ này. Việc thực hiện luận án “Nghiên cứu chế tạo và tính chất của lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag” thành công sẽ có đóng góp khoa học, làm rõ một số quy luật của phản ứng trùng hợp khâu mạch quang và suy giảm quang khi có mặt các hạt nano lai cũng như sẽ

làm rõ sự ảnh hưởng của các hạt nano lai đến hoạt tính tự làm sạch và kháng khuẩn của các lớp phủ mới này.

Mục tiêu của luận án:

Tổng hợp thành công hạt nano lai ZnO-Ag, có năng lượng vùng cấm thấp có khả năng hoạt động xúc tác quang trong phạm vi rộng bao gồm cả vùng ánh sáng tử ngoại và ánh sáng khả kiến. Làm rõ quy luật trùng hợp khâu mạch quang và phân hủy quang của lớp phủ khi có mặt hạt nano lai ZnO-Ag. Đánh giá được sự ảnh hưởng của các hạt nano lai đến các tính chất của lớp phủ như tính chất cơ lý, khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn của chúng. Với hy vọng có thể đóng góp một phần nhỏ trong lĩnh vực khoa học cơ bản cũng như triển vọng ứng dụng trong thực tiễn.

Nội dung nghiên cứu

1. Tổng hợp các hạt nano lai ZnO-Ag
2. Nghiên cứu quá trình khâu mạch quang của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano lai ZnO-Ag
3. Nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của các lớp phủ khâu mạch quang.
4. Nghiên cứu khả năng tự làm sạch của các lớp phủ khâu mạch quang.
5. Nghiên cứu sự suy giảm xúc tác quang của lớp phủ khâu mạch quang

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Các nước nhiệt đới có điều kiện khí hậu khắc nghiệt, năng lượng bức xạ tử ngoại cao, nóng ẩm, mưa nhiều, độ ẩm cao, là điều kiện lý tưởng cho nấm mốc, vi khuẩn phát triển trên bề mặt các sản phẩm đồ gỗ (ván lát sàn, ốp tường, đồ gia dụng,...), cửa kính, tường nhà,... Do vậy, các nhà khoa học đang nỗ lực phát triển các vật liệu thông minh có khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn thân thiện môi trường. Các vật liệu và lớp phủ tự làm sạch và kháng khuẩn, đặc biệt các vật liệu trên cơ sở sử dụng hạt nano A-TiO₂, ZnO,... đã được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ. Mặt khác, với sự có mặt của kim loại Ag, hàng rào Schottky được hình thành giữa Ag và các oxit bán dẫn (chẳng hạn ZnO)

do mức năng lượng vùng dẫn (CB) của ZnO cao hơn mức Fermi của ZnO-Ag dẫn đến các electron tự do trong CB có thể chuyển từ ZnO sang Ag do đó ngăn chặn sự tái hợp giữa các electron và lỗ trống trên bề mặt của ZnO. Electron trên hạt nano Ag có thể tạo ra gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$, trong khi lỗ trống trên vùng hóa trị VB có thể phản ứng với H_2O_2 để tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$. Các gốc tự do này là các phân tử hoạt tính mạnh có thể phân giải các hợp chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O . Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các hạt nano lai ZnO-Ag cao hơn so với hạt ZnO. Do vậy việc tổng hợp thành công hạt nano lai ZnO-Ag có hoạt tính xúc tác quang và sử dụng chúng để chế tạo thành công lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate có khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Những đóng góp mới của luận án

Hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp thành công theo phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ. Hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp được có năng lượng vùng cấm là 2,6 eV, thấp hơn năng lượng vùng cấm của ZnO (3,2 eV) và hoạt động xúc tác quang mạnh trong phạm vi rộng bao gồm cả vùng ánh sáng tử ngoại và khả kiến, phân tán tốt trong các hệ dung môi không phân cực do bề mặt được bao bọc bởi chất hoạt động bề mặt oleyamine.

Các hạt nano lai ZnO-Ag thúc đẩy phản ứng khâu mạch quang và suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ.

Các hạt nano lai ZnO-Ag với hàm lượng $\leq 2\%$ tăng cường tính chất cơ của lớp phủ. Lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate với 2% hạt nano lai ZnO-Ag khả năng kháng khuẩn và tự làm sạch tốt.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

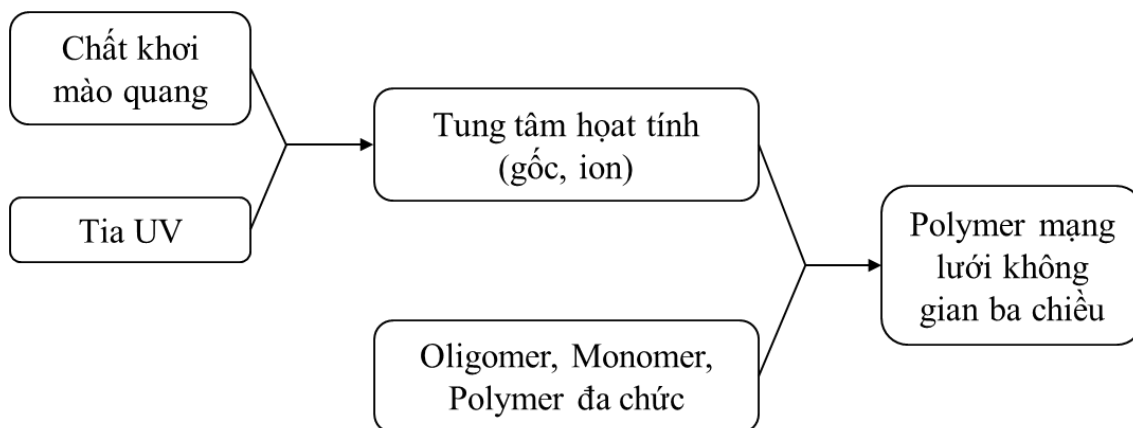
1.1. Lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano

1.1.1. Giới thiệu lớp phủ khâu mạch quang

Lớp phủ hữu cơ có thể được áp dụng trên bề mặt của nhiều vật liệu, chẳng hạn như kim loại, gỗ, nhựa, bê tông, để cải thiện tính chất bề mặt của chúng, cũng như để bảo vệ chúng khỏi tác động của các yếu tố môi trường. Chất tạo màng trên cơ sở nhựa acrylic và hợp chất acrylate (hợp chất chứa nhóm chức acrylate) đã thu hút nhiều sự quan tâm của cả các nhà khoa học và nhà sản xuất do các đặc tính tiên tiến khác biệt của chúng, chẳng hạn như độ bền thời tiết, độ trong suốt trong với ánh sáng thấy, tính chất cơ học cao và tính ổn định hóa học. Đối với lớp phủ công nghiệp, phần lớn nhựa acrylic thương mại được sử dụng cho các điều kiện ngoài trời. Trong bảo trì công nghiệp, lớp phủ acrylic dung môi hữu cơ được sử dụng rộng rãi cho các kết cấu thép, thùng nhiên liệu và lớp hoàn thiện ô tô. Các lớp phủ này thường được chế tạo trên cơ sở chất tạo màng acrylic nhiệt rắn (acrylic-melamine), polyurethane hai thành phần (acrylic-polyurethane) và polymer acrylic nhiệt dẻo, (acrylate-methacrylate copolymer) [1]–[6]. Tuy nhiên, nhược điểm chính của các loại lớp phủ dung môi hữu cơ này là gây ô nhiễm môi trường và chi phí cao. Trong những thập niên gần đây, với nhận thức chính trị và xã hội ngày càng tăng, cùng với việc thắt chặt luật pháp về môi trường trên toàn thế giới, các ngành công nghiệp sơn phủ buộc phải tìm ra các giải pháp mới để giảm thiểu mức độ chất gây ô nhiễm phát thải vào khí quyển. Vì lý do này, các nhà nghiên cứu đang cố gắng phát triển lớp phủ thân thiện với môi trường không dung môi hữu cơ chẳng hạn như lớp phủ trên cơ sở hệ phân tán trong nước và hệ nhựa khâu mạch quang. Ưu điểm chính của các hệ này là trong công thức không có dung môi hữu cơ [7]–[12].

Khâu mạch quang là một quá trình mà trong đó các monomer và/hoặc oligomer đa chức năng được biến đổi thành polymer mạng lưới không gian ba chiều bằng phản ứng trùng hợp chuỗi được bắt đầu bởi các khơi mào (gốc tự do hoặc ion) khi chiếu xạ tia UV. Hầu hết các monomer không có khả năng tạo ra các chất khơi mào với năng suất đủ lớn khi chúng tiếp xúc với tia UV, do đó cần phải thêm chất khơi mào quang vào công

thức. Chất khơi mào quang có đặc tính có hoạt tính hóa học rất cao khi tiếp xúc với tia UV. Sau khi khơi mào, phản ứng chuỗi phát triển mạch sẽ tương tự như trong quá trình trùng hợp nhiệt thông thường, ngoại trừ tốc độ cao hơn. Toàn bộ quá trình khâu mạch quang có thể được mô tả như sơ đồ sau [11]–[13]:



Sơ đồ 1.1. Quá trình khâu mạch quang tổng quát [11]–[13]

Tùy thuộc vào cấu trúc hóa học của các nhóm chức trong hệ nhựa khâu mạch, cơ chế phản ứng khâu mạch có thể diễn ra theo cơ chế gốc tự do hay cơ chế cation.

Có hai loại hệ nhựa khâu mạch quang chính, về cơ bản chỉ khác nhau bởi cơ chế trùng hợp của chúng: (1) đối với trùng hợp gốc thì khơi mào quang của các monomer đa chức, chủ yếu là các hợp chất acrylate hoặc polyeste không bão hòa; (2) đối với trùng hợp cation thì khơi mào quang của các hợp chất epoxy đa chức và ete vinyl... Tuy vậy quá trình trùng hợp của cả 2 cơ chế đều trải qua 4 giai đoạn: i) quang phân chất khơi mào, ii) khơi mào, iii) phát triển mạch và iv) kết thúc phản ứng.

1.1.2. Hệ nhựa khâu mạch quang trên cơ sở nhựa Acrylate

Hệ nhựa khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate là hệ nhựa có thể khâu mạch quang theo cơ chế gốc tự do. Thành phần cơ bản của hệ bao gồm: chất khơi mào quang gốc tự do, các hợp chất monomer và oligomer chứa liên kết đôi acrylate hoạt tính.

Các chất khơi mào quang dạng gốc được sử dụng phổ biến bao gồm: Các dẫn xuất benzoin, Benzil ketal, Hydroxyl anky phenon, α - Aminomo xeton, các dẫn xuất benzophenone và các dẫn xuất thioxantone.

Các monomer và oligomer acrylate trùng hợp gốc khơi mào quang có nhóm acrylate ở hai đầu mạch rất hoạt tính.

Monomer có vai trò là chất pha loãng để làm tăng độ linh động cho hệ nhựa khâu mạch. Hiện nay có 3 loại monomer thường được sử dụng: Hexanediol diacrylate (HDDA), Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) và Etyldiethylenglycol acrylate (EDEGA).

Trong hệ nhựa khâu mạch quang, các oligomer đóng vai trò là chất tạo màng. Hiện nay có ba loại oligomer thương mại thường được sử dụng là Bisphenol –A – diglyxydyl ete dimetacrylate, Bisphenol – A – diglyxydyl ete diacrylate và polyurethane diacrylate.

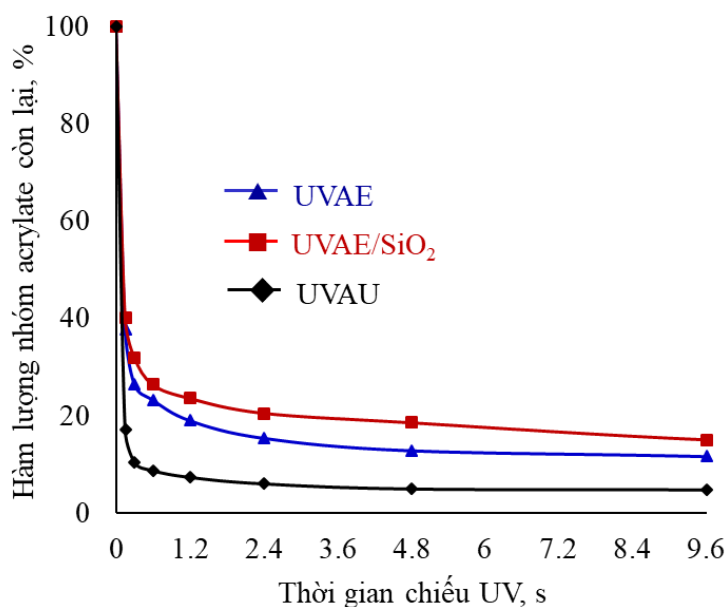
Ngoài các hợp chất acrylate thương mại điển hình trên, một số sản phẩm của quá trình biến đổi hóa học như dầu thực vật epoxy hóa acrylate hóa, cao su thiên nhiên epoxy hóa acrylate hóa được cho là có tiềm năng lớn ứng dụng làm chất tạo màng cho hệ nhựa khâu mạch quang [14], [15].

Ngoài các thành phần chính còn một số chất phụ gia được thêm vào công thức của lớp phủ để nhằm cải thiện tính chất và tăng hoạt tính của lớp phủ. Phần lớn các chất phụ gia gia cường được bổ sung vào công thức lớp phủ mặc dù chỉ chiếm tỉ lệ nhỏ nhưng có thể đóng vai trò rất lớn tạo ra chức năng cho lớp phủ đó. Các chất phụ gia thường rất khó xác định thành phần hóa học một cách rõ ràng như chất tạo màng, dung môi hay bột màu; nên người ta phân loại chất phụ gia theo chức năng, mục đích sử dụng để cải thiện tính chất của lớp phủ. Ví dụ: chống ăn mòn, chống cháy, kháng khuẩn, chống tia tử ngoại... Nhưng trong nhiều trường hợp quá trình khâu mạch của hệ nhựa nhiệt rắn có thể bị ảnh hưởng bởi bản chất và hàm lượng của các thành phần cũng như sự hiện diện của các chất phụ gia [16]–[22]. Trong trường hợp nền epoxy, các hạt nano Fe_3O_4 có thể đóng vai trò như một cầu nối giữa các phân tử, do đó làm giảm tổng thể tích tự do và tăng mật độ liên kết ngang [16], [17]. Theo hướng này, để nghiên cứu động học đóng rắn của hệ epoxy/amine, hạt nano Fe_3O_4 được sử dụng làm chất mang nano để tải nhóm chức axit [18], nhóm chức amine [19], [20] hoặc nhóm chức hydroxyl [19], [21]. Đã có báo cáo rằng phản ứng của các nhóm chức axit với các nhóm amine của chất đóng rắn

có thể làm mất hoạt tính của tác nhân đóng rắn [18]. Trong khi đó, sự hiện diện của các nhóm hydroxyl và amine có thể tiếp cận với các nhóm epoxy dẫn đến tăng lượng đóng rắn nhiệt [19]. Các đặc tính chống ăn mòn và chống cháy của lớp phủ nano- Fe_3O_4 /epoxy cũng được xem xét từ góc độ mật độ khâu lưới [22]. Trong một nghiên cứu của tác giả Bùi Thị Mai Anh và cộng sự đã chứng minh rằng khi thêm hạt nano SiO_2 vào lớp phủ acrylic polyurethane đã làm thay đổi tốc độ và hiệu suất của phản ứng khâu mạch [23]. Trong quá trình phản ứng, hàm lượng nhóm NCO của chất đóng sẽ giảm dần do có phản ứng tạo mạch với nhóm OH của nhựa polyol acrylic để hình thành các nhóm urethane CHN. Xác định hàm lượng nhóm NCO còn lại sau phản ứng trong quá trình phản ứng để xác định tốc độ và thời gian khâu mạch của hệ. Đối với hệ nhựa có thêm hạt nano SiO_2 thì quá trình khâu mạch diễn ra trong vòng 96 giờ nhưng với lớp phủ không chứa hạt thì sau 144 giờ phản ứng mới hoàn toàn. Mặt khác, trong quá trình khâu mạch độ cứng tương đối của lớp phủ tăng dần theo thời gian phản ứng và độ cứng của lớp phủ chứa hạt cao hơn so với lớp phủ không chứa hạt. Như vậy, nhóm tác giả đã cho thấy sự có mặt của hạt nano SiO_2 trong lớp phủ có ảnh hưởng đến quá trình phản ứng, cải thiện thời gian đóng rắn và tính chất cơ lí của lớp phủ trong quá trình khâu mạch.

Đối với hệ khâu mạch quang, ngoài các thành phần chính là chất khơi mào quang, monomer, oligomer còn được bổ sung các chất phụ gia chẳng hạn như chất hóa dẻo, chất hấp thụ UV, chất thu nhận gốc tự do... thường được đưa vào công thức của hệ nhựa để đạt được các mục đích mong muốn như cải thiện tính giòn, tính ổn định quang... Tuy nhiên các chất phụ gia trong hệ nhựa khâu mạch quang có thể ảnh hưởng đến phản ứng khâu mạch của hệ cũng như ảnh hưởng đến các tính chất khác của sản phẩm. Chất hóa dẻo làm tăng độ linh động trên mạch hoặc giữa các mạch polymer trong hệ, giảm nhiệt độ thủy tinh hóa của vật liệu. Có hai loại chính: chất hóa dẻo nội và chất hóa dẻo ngoại. Hóa dẻo nội làm tăng độ linh động giữa các mắt xích hay các phần trong phân tử của polymer do sự thay đổi thành phần, cấu tạo của các mạch, được thực hiện nhờ quá trình đồng trùng hợp hoặc quá trình biến tính khác. Trong hóa dẻo ngoại người ta trộn hỗn hợp polymer với các chất dẻo. Các chất hóa dẻo ngoại trộn với polymer. Cơ chế tác dụng chính của chất hóa dẻo ngoại là phân tử của chúng luôn lách giữa các phân tử polymer,

làm giảm liên kết giữa các mạch nhờ sự tách các mạch hoặc quá trình hóa lý phức tạp khác. Các chất hóa dẻo ngoại thường là các hợp chất mạch thẳng hoặc mạch vòng không chứa các nhóm chức, không tham gia vào phản ứng trùng hợp hoặc đồng trùng hợp với các monomer hoặc oligomer [12], [13]. Khi bổ sung các phụ gia hấp thụ UV, các chất hấp thụ tia UV có thể cạnh tranh với chất khơi mào quang và hấp thụ một phần năng lượng của tia UV chiếu tới hệ [24], [25]. Do vậy có thể ảnh hưởng tới hiệu suất phản ứng khâu mạch. Hình 1.1 là kết quả sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong các hệ nhựa urethane acrylate/hexanediol diacrylate (UVAU), hệ nhựa epoxy acrylate/hexanediol diacrylate không chứa hạt nano SiO₂ (UVAE) và hệ nhựa epoxy acrylate/hexanediol diacrylate chứa 2,5% hạt nano SiO₂ (UVAE/SiO₂) [24].

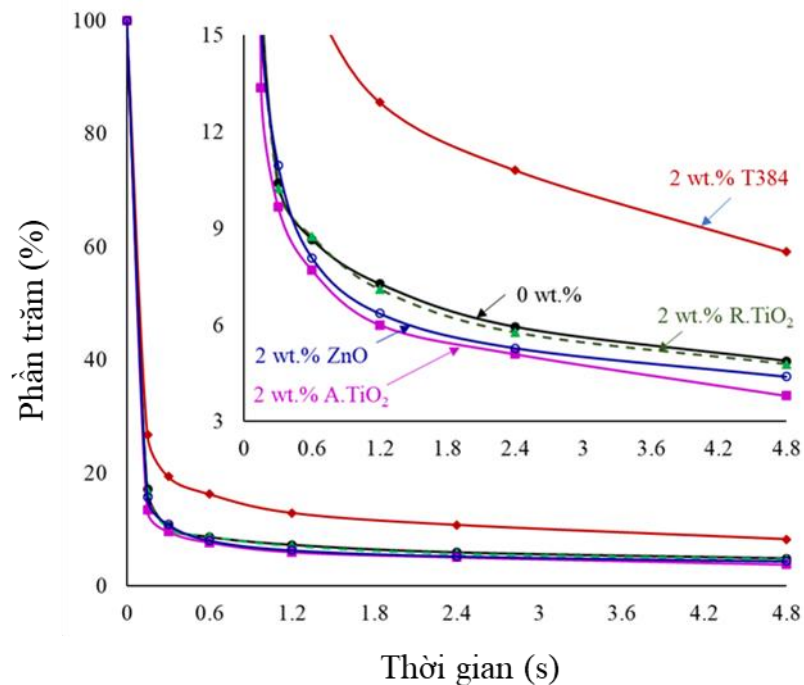


Hình 1.1. Sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong quá trình khâu mạch của hệ nhựa (UVAU), (UVAE) và (UVAE/SiO₂) [24]

Nghiên cứu này cho thấy rằng sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong hệ nhựa epoxy acrylate (UVAE) kém hơn trong hệ polyurethane acrylate (UVAU); Nguyên nhân được giải thích là (i) trong hệ UVAE có các vòng thơm hấp thụ tia UV dẫn đến làm giảm hiệu suất tạo gốc tự do, (ii) do chỉ ngay sau một vài giây chiếu tia UV, hệ nhựa nhanh chóng trở nên kém linh động, các gốc tự do sinh ra khó tiếp cận với các liên kết đôi

acrylate. Ngoài ra cũng chính vì các hạt nano SiO_2 hấp thụ tia UV nên sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong hệ UVAE/ SiO_2 kém nhất.

Trong một nghiên cứu khác [25] đã báo cáo rằng sự hiện diện của 2% chất hấp thụ tia UV hữu cơ Tinuvin 384 làm giảm độ chuyển hóa các liên kết đôi acrylate trong khi hạt nano xúc tác quang A- TiO_2 và ZnO tăng cường quá trình chuyển hóa của chúng (hình 1.2). Kết quả phân tích phần gel và độ trương cũng cho thấy sản phẩm khâu mạch của hệ nhựa chứa 2% chất hấp thụ UV Tinuvin 384 có phần gel thấp hơn và độ trương cao hơn.



Hình 1.2 Sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate trong hệ nhựa polyurethane acrylate chứa các chất hấp thụ UV hữu cơ và vô cơ [25]

1.1.3. Hạt nano lai ZnO-Ag

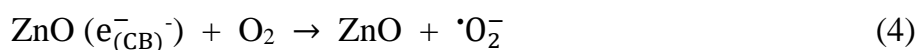
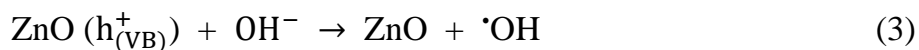
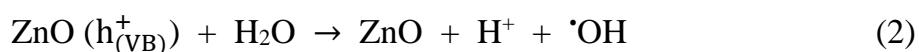
1.1.3.1. Tính chất quang của hạt ZnO

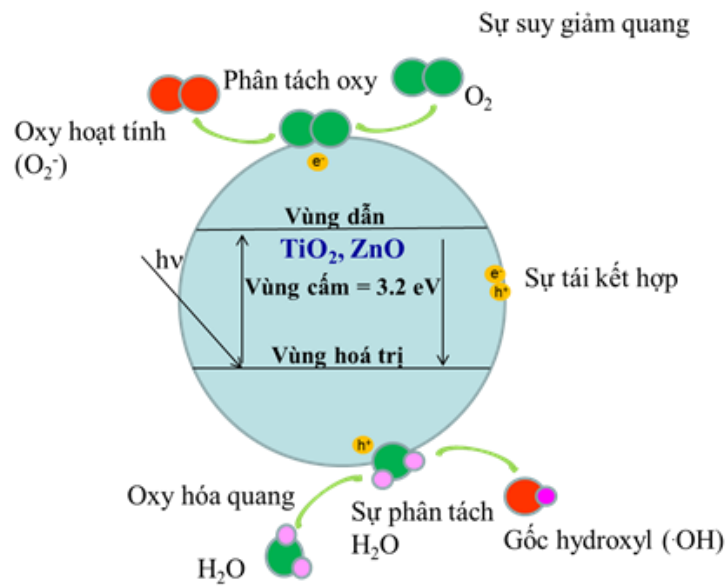
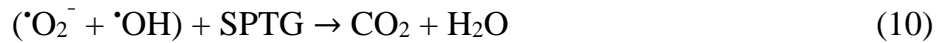
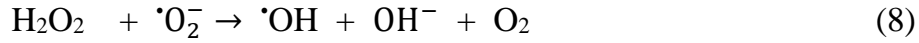
Ngày nay, các hạt nano vô cơ được sử dụng phổ biến làm vật liệu chức năng. Đặc biệt vật liệu xúc tác quang đã được nghiên cứu phát triển và ứng dụng rộng rãi. Xúc tác quang là quá trình hoá học xảy ra khi chất bán dẫn dưới tác dụng ánh sáng kích thích quá

trình quang hoá. Xúc tác quang là một trong những kỹ thuật hoá học “xanh” có thể thay thế cho các phương pháp hoá học truyền thống trong việc xử lý ô nhiễm và chất bẩn nhờ vào những ưu điểm vượt trội sau: không độc hại, sử dụng nguồn năng lượng vô hạn là ánh sáng mặt trời để khơi mào phản ứng xúc tác, có thể phân huỷ hoàn toàn các hợp chất hữu cơ độc hại thành các hợp chất không độc hại, có khả năng tái sử dụng cao, thân thiện với môi trường và chi phí sử dụng thấp [26]–[28]. Vật liệu xúc tác quang được nghiên cứu và sử dụng phổ biến là các hợp chất bán dẫn như TiO_2 [29]–[31], ZnO [32], [33], WO_3 [34], [35]... chúng đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình xúc tác quang. Oxit kẽm (ZnO) là một trong những vật liệu bán dẫn thường được sử dụng bởi vì có độ nhạy với ánh sáng cao, sự ổn định nhiệt và bền hoá học, giá thành thấp, thân thiện với môi trường, bên cạnh đó ZnO có khả năng chống rỉ và khả năng kháng khuẩn [36]. Vật liệu dựa trên hạt nano ZnO có nhiều ứng dụng trong các ngành công nghiệp như cao su, vật liệu phát quang, thiết bị điện tử, công nghiệp sơn, pin mặt trời, chất xúc tác quang,...

Quá trình xúc tác quang của ZnO xảy ra khi được chiếu bởi nguồn ánh sáng có bức xạ năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm của chúng thì các electron sẽ bị kích thích di chuyển lên vùng dẫn (e_{CB}^-) và hình thành các lỗ trống trong dải hoá trị (h_{VB}^+). Các cặp electron-lỗ trống có thể di chuyển lên bề mặt để tham gia phản ứng oxy hoá khử để tạo ra các gốc hoạt động, các tác nhân oxy hoá này sẽ tấn công các chất bẩn hấp phụ trên bề mặt vật liệu để chuyển hoá chúng thành các sản phẩm trung gian, các sản phẩm trung gian cuối cùng được chuyển đổi thành các chất vô cơ đơn giản là CO_2 và H_2O (hình 1.3).

Cơ chế phân huỷ quang các chất bẩn hữu cơ được tóm tắt qua các phương trình sau [37], [38]:





Hình 1.3 Quá trình xúc tác quang của ZnO và TiO₂

Tuy nhiên việc sử dụng hạt ZnO còn tồn tại một số hạn chế: (i) ZnO có khả năng hoạt động quang xúc tác chưa mạnh vì có độ rộng vùng cấm tương đối lớn, khoảng 3,27 eV nên khả năng xúc tác quang hạt ZnO trong vùng ánh sáng nhìn thấy tương đối thấp và (ii) khả năng tái tổ hợp cao của các điện tử và lỗ trống vì thế hạt ZnO chưa đáp ứng được các yêu cầu xúc tác quang trong những trường hợp đòi hỏi cần có hoạt tính xúc tác quang mạnh với phạm vi bước sóng rộng, trong cả vùng tử ngoại và ánh sáng thấy. Vì vậy để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của các hạt ZnO trong vùng ánh sáng nhìn thấy và hạn chế sự tái tổ hợp của các electron và lỗ trống, người ta đã tìm cách kết hợp thêm các nguyên tố kim loại quý như với Ag [39]–[44], Au [45]–[47], Pt [41], [46],....

1.1.3.2. Hoạt tính kháng khuẩn của nano Ag

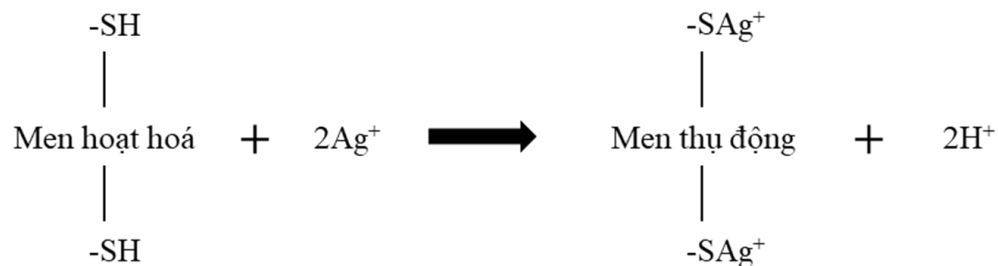
Bạc là hợp chất có hoạt tính kháng khuẩn cao. Tuy không ảnh hưởng đến con người giống như các kim loại nặng khác (chì, thủy ngân,...) nhưng các loại nấm, tảo, vi khuẩn và virus sẽ chịu ảnh hưởng bởi tính độc của chúng. Từ xa xưa, người cổ đại đã biết lưu trữ nước, rượu dấm bằng cách dùng các bình làm bạc để phòng chống vi khuẩn, nấm mốc. Trong thế kỷ XX, con người đã biết sử dụng bạc để sữa được tươi lâu hơn bằng cách để các đồng bạc vào trong đó. Đầu thế kỷ XIX đến giữa thế kỷ XX, bạc và hợp chất cũng được sử dụng một cách rộng rãi trong việc xử lý các vết bỏng cũng như khử trùng. Sau khi có được những phát minh về thuốc kháng sinh và đưa vào ứng dụng rộng rãi thì công dụng kháng khuẩn của bạc gần như không được nhắc đến nữa. Tuy nhiên trong những năm vừa qua, các chủng vi sinh mới và đột biến đã có khả năng kháng thuốc vì vậy mà khả năng kháng khuẩn và các công dụng khác của hạt bạc nhất là với kích thước nano đang được quan tâm trở lại. Hơn nữa việc cải thiện và bảo vệ môi trường bằng cách sử dụng hóa học xanh đã trở thành vấn đề mà nhiều lĩnh vực nghiên cứu hướng tới. Phương pháp hứa hẹn nhất để tạo ra các lĩnh vực mới là ứng dụng của các hạt nano. Việc phát triển các hạt nano kim loại là một lĩnh vực nghiên cứu mới nổi trong khoa học vật liệu. Nano bạc tinh thể có kích thước từ 1 nm đến 100 nm, có diện tích bề mặt lớn nhờ thế mà chúng có được những ứng dụng ưu việt hơn trong việc phát hiện các phân tử sinh học, kháng khuẩn, chống nấm, khử mùi, điện tử, ứng dụng chẩn đoán trong hệ thống chăm sóc sức khỏe... Mặt khác, các hạt nano bạc vừa có thể hòa tan tốt trong nhiều loại dung môi (bao gồm các dung môi phân cực như nước và dung môi không phân cực như benzene, toluene...) vừa khá trơ về mặt hóa học, đặc biệt là bền dưới tác dụng của ánh sáng và các tác nhân oxy hóa-khử thông thường cũng không làm ảnh hưởng tới chúng.

Hạt nano Ag thông qua các nghiên cứu đã chứng minh tính kháng khuẩn cao, có khả năng tiêu diệt và ngăn ngừa quá trình sao chép AND của vi khuẩn. Hoạt động kháng khuẩn của nano Ag theo ba cơ chế chính: (1) Nano Ag tạo liên kết với các cầu nối disulfit (S-S) có mặt trong cấu trúc enzyme của các vi khuẩn, (2) phá vỡ màng tế bào vi khuẩn bằng các phản ứng oxy hóa, (3) cản trở quá trình sao chép AND của vi khuẩn.

* *Nano Ag tạo liên kết với các cầu nối disulfit (S-S) có mặt trong cấu trúc enzyme của các vi khuẩn*

Ag^+ đi qua lớp màng bảo vệ tế bào của vi khuẩn gây bệnh, sau đó là vào bên trong tế bào và phản ứng với nhóm sunfuahydrin -SH (cụ thể là thế vị trí của H^+) của phân tử enzyme chuyển hóa oxy và vô hiệu hóa men này dẫn đến quá trình hô hấp của tế bào vi khuẩn bị ức chế. Vì thế các cầu nối S-S có vai trò rất quan trọng được ví như một công tắc đóng mở thuận nghịch để tạo ra protein khi tế bào vi khuẩn gặp các phản ứng oxy hóa [48].

Dưới đây là phản ứng minh họa cho mô tả trên:

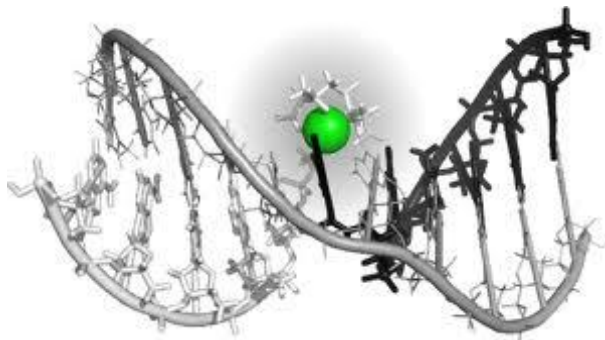


* *Phá vỡ màng tế bào vi khuẩn bằng các phản ứng oxy hóa*

Các hạt nano bạc với kích thước nhỏ 1-10 nm gắn vào màng tế bào và phá hoại chức năng hoạt động thông thường của nó như thẩm khí và hô hấp. Ngoài ra AgNPs có khả năng tạo ra oxy hoạt tính trong nước hoặc trong không khí. Vai trò của chúng là phá vỡ cấu trúc thành tế bào hoặc màng tế bào của vi khuẩn. Mặt khác, ion Ag^+ có khả năng tạo liên kết bền vững với peptidoglican-một trong những thành phần quan trọng cấu tạo nên thành tế bào của vi khuẩn, từ đó sẽ giúp ức chế khả năng vận chuyển oxy vào bên trong tế bào làm cho vi khuẩn bị tê liệt [49].

* *Cản trở quá trình sao chép AND của vi khuẩn*

Ngoài những khả năng trên, ion bạc còn phản ứng được với các base của AND trong vi khuẩn và trung hòa điện tích của gốc phosphate nhờ vậy mà ngăn chặn quá trình sao chép AND của vi khuẩn [50].



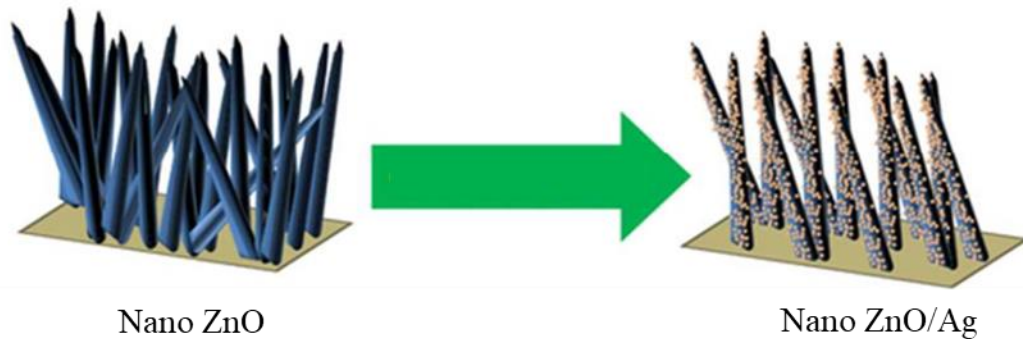
Hình 1.4 Ion bạc liên kết với các base của AND [50]

Bằng cách theo hướng này, một cách tiếp cận để nâng cao tính kháng khuẩn của nano Ag là kết hợp nano Ag với các oxit khác, chẳng hạn như nano Ag–oxit sắt từ [51], [52] hoặc nano Ag-TiO₂ [53] ,để nâng cao tốc độ hình thành ion Ag⁺ của vật liệu.

1.1.3.3. Hạt nano lai ZnO-Ag

Trong những năm gần đây, hệ lai ZnO-Ag đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp để phục vụ những mục đích khác nhau. Các nghiên cứu chỉ ra rằng hình thái, độ kết tinh và hiệu suất tổng hợp hạt lai sẽ khác nhau phụ thuộc vào phương pháp chế tạo và mục đích sử dụng chúng. Ví dụ, S. Agnihotri và cộng sự đã tổng hợp hạt ZnO-Ag bằng phương pháp thủy nhiệt với sự có mặt của các hạt mầm ZnO [54]. Các hạt lai ZnO-Ag thu được khả năng kháng khuẩn vượt trội đối với hai chủng vi khuẩn *E.Coli* và *B. subtilis* so với mẫu ZnO và Ag riêng lẻ. Người ta cũng nhận thấy rằng sự suy giảm hoạt kháng khuẩn cùng trên một chất nền được tái sử dụng lại nhiều lần là không đáng kể. Trong một nghiên cứu khác, Buapoon và cộng sự đã tổng hợp hạt ZnO-Ag theo các tỉ lệ khối lượng khác nhau bằng phương pháp lắng đọng đơn giản, sử dụng chất khử NaBH₄ và điều kiện phản ứng ở nhiệt độ thường [55]. Các hạt nano lai ZnO-Ag thể hiện hiệu suất xúc tác quang tốt hơn hạt ZnO ban đầu. Mặt khác, hiệu ứng xúc tác quang của hạt lai này thay đổi khi tỉ lệ khối lượng của Ag thay đổi, từ đó có những ứng dụng triển vọng trong xử lý nước thải. Gần đây, Cuadra và cộng sự đã tổng hợp được hạt nano lai ZnO-Ag theo phương pháp sol-gel, quy trình tổng hợp đồng thời đi từ hai tiền chất ban đầu là muối zinc acetate dihydrate và muối silver acetate [56]. Trong quá trình tổng hợp thay đổi phần trăm khối lượng muối bạc ban đầu ở các nồng độ khác nhau để so sánh hàm

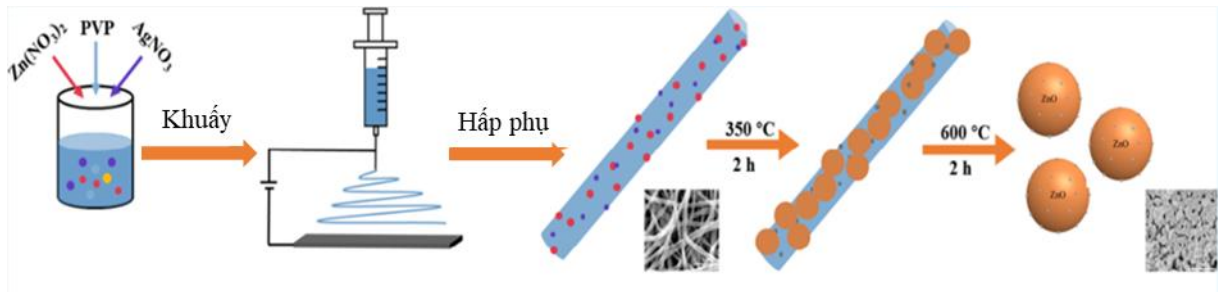
lượng bạc tạo ra trên hạt lai từ đó ảnh hưởng đến hình thái. Trong nghiên cứu của Mina Zare và cộng sự, có một cách tiếp cận đơn giản thân thiện với môi trường và mô phỏng sinh học bằng cách sử dụng chất khử xanh là dịch chiết lá *Thymus vulgaris* để tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag mà không sử dụng thêm chất ổn định và chất hoạt động bề mặt hoá học nào (hình 1.5) [57]. Các dẫn xuất phenol có trong dịch chiết lá *T. vulgaris* đóng vai trò như một chất khử và thông qua phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp hạt nano lai. Hoạt tính kháng khuẩn in-vitro của các hạt nano ZnO-Ag thể hiện tính kháng khuẩn cao với cả 2 chủng vi khuẩn gram âm và gram dương. Bên cạnh đó, hạt ZnO-Ag thể hiện hiệu quả xúc tác quang cao, được đánh giá bằng cách dựa trên hiệu quả phân huỷ phenol dưới ánh sáng mặt trời.



Hình 1.5 Cấu trúc hạt nano ZnO dạng ống ban đầu và hạt nano ZnO-Ag sau khi tổng hợp [57]

Ngoài những ứng dụng trên, hạt ZnO còn được sử dụng là vật liệu cảm biến khí và hạt ZnO-Ag đã cho thấy sự cải thiện hiệu suất cảm biến so với hạt ZnO như trong báo cáo của Wang và cộng sự [58]. Trong nghiên cứu này, các hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp theo hai bước chính: bước (1) các tiền chất ban đầu được phân tán đều, dưới bơm điện áp cao 16 kV để tạo các sợi nano tiền chất, bước (2) các sợi nano tiền chất đó tiếp tục được nung lần lượt ở 350°C trong 2 giờ và 600°C trong 2 giờ tiếp theo, được trình bày như sơ đồ Hình 1.6 Các hạt nano lai ZnO-Ag thể hiện các đặc tính cảm biến khí với etanol và H₂S tốt hơn so với hạt ZnO ban đầu. Một số nghiên cứu khác cho thấy

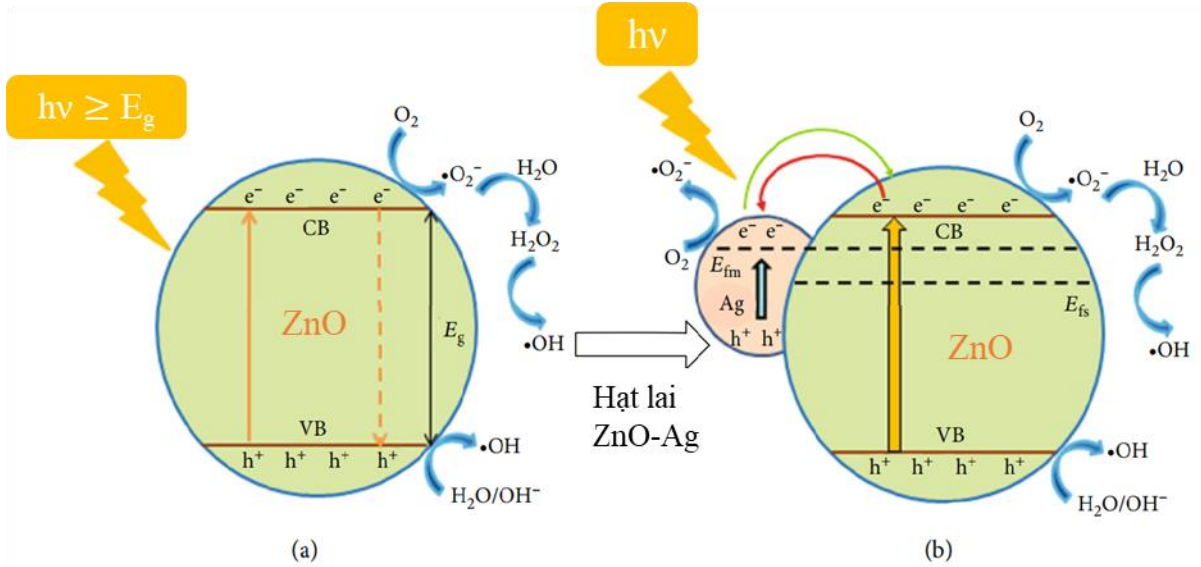
khả năng cảm biến của hạt nano lai ZnO-Ag với các khí khác như formaldehyde, NO₂, CO₂,... [59]–[62]



Hình 1.6 Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng cách nung sợi nano tiền thân [58]

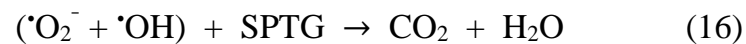
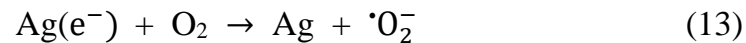
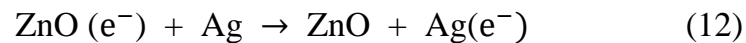
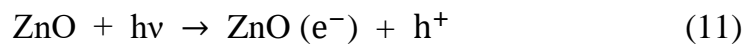
Có thể thấy rằng tùy thuộc vào mục đích sử dụng mà có nhiều phương pháp để tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag như: phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp nuôi mầm... Các phương pháp đều có những ưu nhược điểm riêng. Đặc biệt với phương pháp nuôi mầm với ưu điểm đơn giản và hạt nano lai được phát triển từ các hạt mầm có sẵn trong dung dịch

Trong những năm gần đây, một số nhóm nghiên cứu ở Việt Nam cũng quan tâm phát triển vật liệu nano lai ZnO-Ag bằng các phương pháp khác nhau. Bằng phương pháp tương tự nhóm tác giả Nguyễn Tuấn anh đã tổng hợp thành công các hạt nano lai TiO₂-Ag, ZnO-Ag. Các hạt này được báo cáo có hoạt tính kháng khuẩn cao hơn TiO₂ và ZnO [63]–[68]. Để tăng hiệu quả trong việc xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước thải, cụ thể là hợp chất BPA (2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane)- nguyên liệu đầu vào cho việc sản xuất nhiều loại nhựa tổng hợp [67]. Nhóm tác giả Phạm Thị Ánh Tuyết và cộng sự đã tổng hợp thành công hạt ZnO và hạt ZnO-Ag bằng phương pháp khử hoá học. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các hạt nano lai ZnO-Ag cao hơn so với hạt ZnO, hiệu suất xúc tác quang của các hạt nano được đánh giá qua sự suy giảm của nồng độ BPA trong nước khi được dưới ánh sáng khả kiến. Các tác giả đã đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy BPA của nanot Ag/ZnO dưới ánh sáng khả kiến Hình 1.7:



Hình 1.7 Cơ chế quang xúc tác phân hủy BPA của nano Ag/ZnO dưới ánh sáng khả kiến [67]

Với sự có mặt của kim loại Ag, hàng rào Schottky được hình thành giữa Ag và ZnO do mức năng lượng CB của ZnO cao hơn mức Fermi của Ag/ZnO dẫn đến các electron tự do trong CB có thể chuyển từ ZnO sang Ag như được mô tả bởi mũi tên màu đỏ trong Hình 7(b), do đó ngăn chặn sự tái hợp giữa các electron và lỗ trống trên bề mặt của ZnO. Electron trên hạt nano Ag có thể tạo ra gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$, trong khi lỗ trống trên VB có thể phản ứng với H_2O_2 để tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$. Các gốc tự do này có thể phân giải các hợp chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O . Chúng có thể được giải thích bằng các phương trình sau:



Lưu ý: SPTG: Sản phẩm trung gian

Các tác giả cũng báo cáo rằng dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến, ZnO tinh khiết thể hiện hoạt tính quang xúc tác yếu đối với sự phân hủy BPA do thực tế là ZnO hấp thụ yếu trong vùng ánh sáng khả kiến, trong khi vật liệu tổng hợp Ag/ZnO cho thấy hoạt tính quang xúc tác được tăng cường đáng kể, bởi vì trong điều kiện khả kiến các electron chiếu xạ ánh sáng có thể được hình thành trong các hạt nano Ag kim loại thông qua hiệu ứng SPR mạnh, dẫn đến ánh sáng hấp thụ mạnh trong vùng khả kiến. Tuy nhiên, hàng rào Schottky được hình thành tại giao diện bán dẫn kim loại có thể cản trở sự chuyển electron từ hạt nano Ag sang ZnO. Cho đến nay, nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng các electron có thể vượt qua rào cản Schottky tại giao diện do các electron mạnh của nó dao động tập thể khi kích thích SPR [68]–[70]. Do đó, các electron có thể chuyển từ Ag sang CB của ZnO như được minh họa bằng mũi tên màu lục trong Hình 7(b). Sau đó, chúng được loại bỏ bởi các phân tử oxy đã hấp phụ để tạo ra các anion gốc superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) để phân hủy các phân tử BPA. Trong khi đó, các lỗ quang được tạo ra có thể chuyển sang bề mặt chất xúc tác quang và trực tiếp oxy hóa các chất ô nhiễm hữu cơ, dẫn đến hoạt động xúc tác quang được cải thiện trong vùng ánh sáng khả kiến.

1.2. Lớp phủ tự làm sạch và kháng khuẩn

1.2.1. Lớp phủ có khả năng tự làm sạch

Trên thế giới các hãng sơn và lớp phủ hàng đầu thế giới như AkzoNobel, Sherwin-Williams, Daiamond Paints và SACAL đã cam kết ứng dụng những công nghệ mới vào các lớp phủ trong lĩnh vực kiến trúc ngoại thất để người dân có thể được sử dụng những sản phẩm thân thiện môi trường với những chức năng tiện ích mới. Ngày nay, yêu cầu ngày càng tăng đối với các loại sơn có hàm lượng VOC thấp (low VOC– volatile organic compounds), dẫn đến khái niệm “xanh” là ý tưởng bao trùm lên thị trường sơn và lớp phủ trên thế giới, do lớp phủ ‘xanh’ có tính năng tự làm sạch. Các lớp phủ ‘xanh’ trở thành một phân nhóm đặc biệt của các lớp phủ bảo vệ môi trường.

Lớp phủ tự làm sạch có phạm vi ứng dụng rất rộng, bao gồm ngành công nghiệp dệt may (quần áo tự làm sạch), công nghiệp ô tô (kính chắn gió, gương hay vỏ xe hơi tự làm sạch), ngành công nghiệp quang học (máy ảnh, ống nhòm, thấu kính, cảm biến

quang), công nghiệp biển (bảo vệ chống ăn mòn) và công nghiệp hàng không (lớp phủ chống đóng băng trên vỏ máy bay, các bề mặt không bám dính).

Cho dù hiện nay đã có một số sản phẩm thương mại về lớp phủ tự làm sạch trên kính như Pilkington Active, hay sơn tự làm sạch Lotusan, nhưng tiềm năng ứng dụng thực tế của công nghệ tự làm sạch này vẫn còn rộng mở.

** Cơ chế tự làm sạch của lớp phủ hữu cơ*

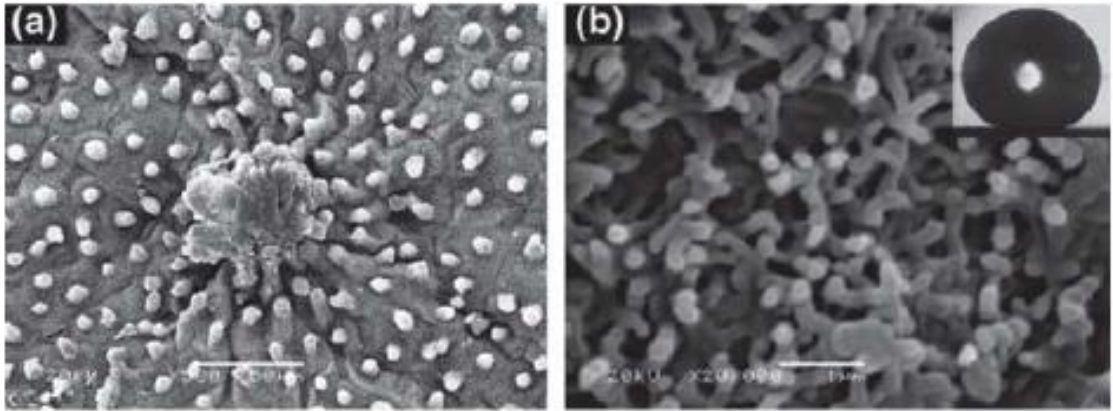
Lớp phủ tự làm sạch có thể được chia thành hai nhóm: nhóm lớp phủ kỵ nước và nhóm lớp phủ ưa nước. Cả hai nhóm này với khả năng tự làm sạch đều cần có sự tham gia của nước. Với nhóm lớp phủ ưa nước, nước được lan rộng ra trên bề mặt, mang theo bụi bẩn và các tạp chất. Với nhóm lớp phủ kỵ nước, các giọt nước trượt và lăn tròn trên bề mặt lớp phủ nên có khả năng làm rửa sạch bụi bẩn bám trên bề mặt lớp phủ.

- Nhóm lớp phủ kỵ nước

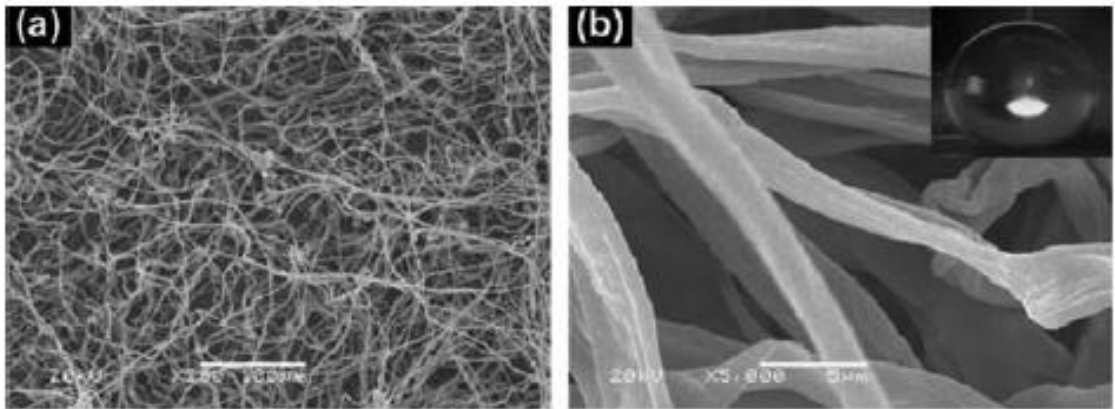
Với nhóm lớp phủ kỵ nước, các kỹ thuật thường được phát triển dựa trên cơ sở bề mặt tự nhiên kỵ nước của thực vật, với hiệu ứng lá sen hay của vỏ dưa hấu và lá cây gai. Theo hướng này, tùy theo vi cấu trúc bề mặt thì cơ chế tự làm sạch được chia làm 2 loại: (i) Loại có cấu trúc phân cấp bậc micro và nano (hierarchiral structure), như ở lá sen (Hình 1.8) và (ii) Loại có cấu trúc chỉ gồm các đường gân kích thước micro xếp chồng nhau (unitary micro- line structure), như ở lá cây gai (Hình 1.9). Theo định hướng từ tự nhiên này, các nhà khoa học đã phát triển các hệ vật liệu và lớp phủ siêu kỵ nước [71]. Cũng theo hướng này, một số nghiên cứu đã sử dụng hạt nano-SiO₂ kỵ nước là các chất độn nano trong polyurethane [72] hoặc polyurethane acrylate [73] để xây dựng lớp phủ chống thấm nước.

- Nhóm lớp phủ ưa nước

Với nhóm lớp phủ ưa nước, người ta thường kết hợp thêm với các hạt pigmen có hoạt tính quang xúc tác để gia tăng khả năng tự làm sạch, nhờ cơ chế phân hủy quang hóa các phức chất bẩn. Theo hướng này, gần đây các nhà khoa học đã có một số nghiên cứu để cải thiện tính chất của các lớp phủ hữu cơ tự làm sạch bằng cách kết hợp với các hạt nano, như nano-TiO₂ [74] và nano-ZnO [75], [76]



Hình 1.8 Ảnh SEM bề mặt lá sen: a) độ phóng đại 500 lần; b) độ phóng đại 20.000 lần với góc tiếp xúc của giọt nước là 162° [71]



Hình 1.9 Ảnh SEM bề mặt lá cây gai: a) độ phóng đại 250 lần; b) độ phóng đại 5.000 lần - góc tiếp xúc của giọt nước là 164° [71]

Cơ chế tự làm sạch của các hạt nano-TiO₂ được tiến hành theo hai cách: (i) hiệu ứng quang xúc tác, và (ii) tính ưa nước. Với hiệu ứng quang xúc tác, các chất bẩn hữu cơ có thể bị phá hủy bởi các gốc tự do, hình thành dưới tác dụng của tia bức xạ tử ngoại. Hơn nữa, dưới tác dụng của tia bức xạ tử ngoại, bề mặt của lớp phủ có thể trở nên ưa nước hơn, do sự hình thành các sản phẩm oxy hóa quang (sự tạo thành nhóm OH) trên bề mặt mẫu. Do vậy, khi nước mưa tạo thành màng chảy trên bề mặt, các chất bẩn trên bề mặt mẫu bị rửa trôi. Ở chiều hướng này, có một số công trình báo cáo về sự kết hợp đưa các hạt nano-TiO₂ vào các lớp phủ hữu cơ, chẳng hạn như latex polyacrylic [77], latex copolymer methyl metacrylate / n-butyl acrylate (MMA/BA) [78], latex PMMA [79]

hoặc cellulose [80]. Hiện nay, các tác giả đã thừa nhận rằng cơ chế tự làm sạch của nano-ZnO/lớp phủ hữu cơ vẫn còn chưa rõ ràng, chưa có những hiểu biết đầy đủ.

1.2.2. Lớp phủ kháng khuẩn

Các nước nhiệt đới có điều kiện khí hậu khắc nghiệt, năng lượng bức xạ tử ngoại cao, nóng ẩm, mưa nhiều, độ ẩm cao, là điều kiện lý tưởng cho nấm mốc, vi khuẩn phát triển trên bề mặt các sản phẩm đồ gỗ (ván lát sàn, ốp tường, đồ gia dụng, ...), cửa kính, tường nhà... luôn là mối lo ngại trong vấn đề vệ sinh của cuộc sống hiện đại. Vi sinh vật phát triển trên bề mặt lớp phủ sẽ gây ra một số hệ lụy như về thẩm mỹ (sự phai màu của lớp phủ), gây nguy cơ về sức khỏe và vệ sinh, hay bốc mùi hôi hoặc tạo thêm màng sinh học và gây ăn mòn trong trường hợp mặt nền là kim loại. Lớp phủ hữu cơ dễ bị vi sinh vật tấn công. Các thành phần cấu tạo nên lớp phủ hữu cơ cũng như các chất dinh dưỡng xuất hiện trên bề mặt là những yếu tố chính để xác định loại vi sinh vật nào có thể tấn công lớp phủ. Các chất diệt khuẩn truyền thống hoạt động theo cơ chế ức chế sự phát triển của vi khuẩn (biostatic) hay là tiêu diệt vi khuẩn (biocidal). Hiện nay, người ta tập trung nghiên cứu các chất diệt vi khuẩn mới để thay thế với cơ chế loại bỏ vi khuẩn ra khỏi lớp phủ (bio-repulsive) và không cần phải tiêu diệt nó, do phải thay đổi quan điểm về môi trường cũng như khả năng gây đột biến ở vi khuẩn.

Có khá nhiều các chất diệt vi khuẩn ở dạng hữu cơ hay vô cơ được thương mại hóa theo cả 2 cơ chế nêu trên [81]. Ví dụ như một chất diệt vi khuẩn chứa các ion kim loại nặng, thấm qua màng tế bào và ức chế các enzyme chuyển hóa của vi khuẩn. Các chất diệt vi khuẩn với bề mặt mang điện tích dương sẽ làm vỡ màng tế bào chất của vi khuẩn. Các ví dụ về chất diệt khuẩn dạng hữu cơ bao gồm cả polymer, các alkyl amine bậc 3 và các axit hữu cơ [82], [83]. Các chất diệt khuẩn ở dạng vô cơ như bạc, ZnO, CuO, TiO₂ và Se [84], [85]. Các vi nang chứa các chất diệt khuẩn được đưa vào lớp phủ hữu cơ cũng được quan tâm nhằm tăng hiệu quả và thời gian sử dụng của các lớp phủ chống nhiễm khuẩn [86], [87].

Trong thời gian gần đây, sự phát triển của công nghệ và vật liệu nano là chìa khóa để phát triển vật liệu hữu cơ. Các chất diệt khuẩn kích thước nano được đưa vào lớp phủ

hữu cơ đã thu được những kết quả nổi trội so với loại truyền thống. Hơn nữa, việc đưa các hạt nano vô cơ vào lớp phủ hữu cơ sẽ gia tăng các tính chất cơ lý khác của lớp phủ. Trong việc chế tạo các lớp phủ kháng khuẩn, một số tác nhân kháng khuẩn kích thước nano đã được đưa vào nền polymer, như nano-TiO₂ [88], [89], nano bạc (AgNPs) [90]–[94], nano-ZnO [95], hợp chất hydrazon [96], metylene xanh và toluidin xanh [97] ... Trong đó nano Ag là đối tượng được lựa chọn phổ biến như một chất kháng khuẩn hiệu quả chống lại vi khuẩn phổ rộng bao gồm vi khuẩn cả gram âm và gram dương. Ion Ag⁺ sinh ra từ các phân tử nano Ag có thể bám vào các phân tử peptidoglycan (điện tích âm), ở thành tế bào vi khuẩn, sau đó ức chế các chức năng của màng, như tính thấm và hô hấp. Những ion này cũng có thể liên kết với các nhóm thiol (-SH) trong các enzyme và sau đó gây ra sự bất hoạt của các enzyme. Trong một nghiên cứu khác của Victor và cộng sự, đã chế tạo lớp phủ PU chứa hạt nano Ag [98]. Các hạt nano bạc sau khi được tổng hợp sẽ được thêm vào hệ PU, các mẫu màng sau khi tạo sẽ đem thử hoạt tính kháng khuẩn với 2 chủng vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus*. Sau 18 giờ thử nghiệm, với lớp phủ PU không chứa hạt không thể hiện hoạt tính kháng khuẩn, nhưng với lớp phủ chứa hạt thì diệt khuẩn được khoảng 45%, nếu hàm lượng Ag trong lớp phủ tăng lên thì hoạt tính kháng khuẩn cũng tăng. Gần đây tác giả Kara đã chế tạo lớp phủ PU/Ag bằng phương pháp hoá học xanh [99]. Trên bề mặt lớp phủ chứa nano Ag thể hiện kháng khuẩn rất cao với chủng vi khuẩn gram dương *Staphylococcus cholermidis* (*S. cholermidis*).

Santosh và cộng sự đã chế tạo lớp phủ PU/ZnO bằng phương pháp kỹ thuật trùng hợp *in-situ*, chiều dày của lớp phủ thu được trong khoảng 0.63 ± 0.01 mm [100]. Mẫu sau khi được tạo đem đi thử hoạt tính kháng khuẩn với hai chủng vi khuẩn *E. coli* (Gram âm) và *S. aureus* (Gram dương) với hàm lượng vi khuẩn ban đầu để thử nghiệm vào khoảng 1.3×10^4 tế bào/cm². Sau 24 giờ ủ mẫu với cả hai chủng vi khuẩn quan sát thấy rằng mẫu trắng và lớp phủ PU thì vẫn còn vi khuẩn còn sống nhưng mẫu có chứa lớp phủ PU/ZnO thì không còn thấy vi khuẩn. Trên Bảng 1.1 ta thấy rằng kết quả kháng khuẩn của lớp phủ PU thường dưới 2.0 đối với hai chủng vi khuẩn *E. coli* và *S. aureu* từ đó thấy rằng lớp phủ PU không có hoạt tính kháng khuẩn. Ngược lại, với lớp phủ PU/ZnO thì thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh với hai chủng vi khuẩn *E. coli* và *S.*

aureus tương ứng là 4.9 và 4.8. Hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ PU/ZnO với chủng vi khuẩn *E. coli* cao hơn so với chủng vi khuẩn *S. aureus* được giải thích là do thành tế bào của vi khuẩn *S. aureus* dày hơn thành tế bào của vi khuẩn *E. coli*. Từ kết quả trên thấy rằng, khả năng kháng khuẩn của lớp phủ PU/ZnO tốt hơn so với lớp phủ PU.

Bảng 1.1 Kết quả của thử nghiệm kháng khuẩn sau khi ủ 24h của mẫu trắng, lớp phủ PU và lớp phủ PU/ZnO [100].

Chủng vi khuẩn	Mẫu	Ban đầu (tế bào/cm ²)	Sau 24h (tế bào/cm ²)	Hoạt tính kháng khuẩn
<i>S. aureus</i>	Mẫu trắng	1.3×10^4	6.9×10^5	-
	PU	1.3×10^4	4.6×10^4	1.2
	PU/ZnO	1.3×10^4	< 10	4.8
<i>E. coli</i>	Mẫu trắng	1.3×10^4	7.2×10^5	-
	PU	1.3×10^4	1.2×10^5	0.8
	PU/ZnO	1.3×10^4	< 10	4.9

Ở Việt Nam, một số nhà khoa học đã nỗ lực nghiên cứu, chế tạo vật liệu tự làm sạch và kháng khuẩn trong 20 năm qua. Năm 2003, Trần Thị Đức và cộng sự (Viện Ứng dụng Vật lý và Khoa học đo lường, VAST) đã chế tạo các loại màng nano TiO₂ dạng anatase (A-TiO₂) xúc tác quang hóa để xử lý các chất độc hại trong không khí và nước [101]. Gần đây hơn, vào năm 2012, Nguyễn Trọng Tĩnh và cộng sự tiến hành một đề tài nghiên cứu độc lập cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam: "Triển khai chế tạo và phát triển ứng dụng vật liệu xúc tác quang tự làm sạch cho mục đích môi trường chuyên dụng và thông dụng" [102]. Năm 2007, Mai Văn Tâm và cộng sự (Viện Vật liệu Xây dựng, Bộ Xây dựng) đã báo cáo kết quả nghiên cứu tổng hợp hạt nano A-TiO₂ xúc tác quang và sử dụng chúng để chế tạo loại sơn nước có chức năng tự làm sạch

và kháng khuẩn [103]. Các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng lớp phủ có hoạt tính kháng khuẩn, tính chất tự làm sạch cao và có tác dụng lâu dài. Khi loại sơn này được phủ lên các bức tường trong phòng, dưới tác dụng của tia tử ngoại trong ánh sáng tự nhiên và ánh sáng đèn huỳnh quang thì chúng có khả năng kháng khuẩn, phân hủy các chất hữu cơ bám trên bề mặt tường, làm giảm dần lượng vi khuẩn trong không khí xuống mức tối thiểu. Các tính chất này hứa hẹn mở ra triển vọng các ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực lớp phủ, đặc biệt đối với các tòa nhà và bệnh viện.

Cùng theo xu hướng chung thế giới, Nhóm các tác giả Nguyễn Thiên Vương và cộng sự đã nghiên cứu phát triển một lớp lớp phủ kháng khuẩn, tự làm sạch hiệu quả cao mang lại tiềm năng ứng dụng rất lớn [66], [104]–[106]. Thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn với chủng *E. Coli* của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương và 2% hạt nano lai SiO₂-Ag được báo cáo rằng hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ chứa hạt nano lai SiO₂-Ag tương đương với hoạt tính của các hạt nano Ag trong nước. Khi phủ trên lớp phủ phản xạ nhiệt, các lớp phủ acrylic nhũ tương chứa 2% hạt nano TiO₂ anatase hoặc nano ZnO có khả năng làm sạch bụi bẩn, giúp hồi phục đến 90% độ phản xạ nhiệt chỉ sau 96 giờ chiếu tia UV.

1.3. Sự suy giảm thời tiết của lớp phủ khi có mặt của hợp chất xúc tác quang

Lớp phủ ngoài trời có thể bị suy giảm dưới tác động của các yếu tố thời tiết như tia cực tím, oxy, nhiệt độ, nước và các chất ô nhiễm, từ đó có thể làm suy giảm các tính chất của chúng. Trong số các yếu tố này, bức xạ tia tử ngoại là nguyên nhân chính gây ra sự suy giảm thời tiết [107]. Tia UV có bước sóng từ 280 đến 400 nm, chiếm khoảng 5% tổng lượng bức xạ chiếu tới bề mặt trái đất [108]. Bức xạ giàu năng lượng này gây ra các phản ứng quang phân và quang oxy hóa trong các lớp phủ, làm suy giảm các đặc tính cơ lý, quang học và các đặc tính khác của chúng. Sự suy giảm do thời tiết của lớp phủ acrylic là chủ đề của nhiều ấn phẩm [109]. Sự suy giảm thời tiết của lớp phủ acrylic-urethane và acrylic-melamine khi tiếp xúc với tia tử ngoại trong sự vắng mặt của nước bao gồm cả sự cắt mạch và khâu mạch. Sự phá vỡ các liên kết urethane và ether bởi tia tử ngoại dẫn đến sự hình thành các gốc tự do, có thể là nguồn gốc của một quá trình hình

thành liên kết ngang mới, hay là nguyên nhân chính của sự suy giảm thời tiết [109]. Khi có nước (độ ẩm), quá trình phân hủy quang của lớp phủ acrylic-melamine được tăng cường. Sự lão hóa do độ ẩm của lớp phủ melamine acrylic được methyl hóa một phần là một quá trình oxy hóa quang và được cho là do các phân tử formaldehyde được tạo ra trong quá trình thủy phân. Trong trường hợp này, các phân tử formaldehyde hoạt động như các hợp chất mang màu hấp thụ tia UV và phân ly để tạo thành các gốc tự do. Tiếp theo là sự bứt nguyên tử hydro trên mạch melamine, dẫn đến sự hình thành các sản phẩm amine và amide [110]–[112]. Sự suy giảm thời tiết của lớp phủ acrylic khi tiếp xúc với tia tử ngoại cũng bao gồm cả sự cắt mạch và sự tạo thành liên kết ngang. Nhưng do cấu trúc mạng lưới dày nên các lớp phủ này đã được chứng minh là có khả năng chống chịu thời tiết tốt hơn so với lớp phủ acrylic-urethane và acrylic-melamine [113]–[115].

Khi có mặt hợp chất xúc tác quang người ta phát hiện ra rằng cơ chế suy giảm của lớp phủ polymer theo chiều hướng khác với lớp phủ không có hợp chất xúc tác quang. Trong quá thử nghiệm thời tiết gia tốc lớp phủ polyurethane có chứa hạt nano TiO_2 dạng rutil (R- TiO_2) và hạt nano TiO_2 dạng anatase (A- TiO_2) [116], Xu Dong Chen và cộng sự đã phát hiện ra rằng sự tổn thất khối lượng và hình thái bề mặt của lớp phủ là trái ngược nhau. Các hạt nano R- TiO_2 đã tăng cường độ bền thời tiết cho lớp phủ, tổn thất mẫu ít hơn và bề mặt mẫu ít bị biến đổi hơn. Trong khi các hạt nano A- TiO_2 thúc đẩy sự suy giảm thời tiết của lớp phủ, tổn thất mẫu nhiều hơn và bề mặt bị phân hóa và xuất hiện các vết dạn nứt.

Sự suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ acrylic/A- TiO_2 gốc nước đã được Nguyễn Thiên Vương và cộng sự nghiên cứu [117]. Kết quả phân tích FE-SEM chỉ ra bề mặt của lớp phủ không có hạt nano xúc tác quang A- TiO_2 chỉ trở nên thô ráp nhẹ trong khi bề mặt của lớp phủ chứa 2% hạt nano xúc tác quang A- TiO_2 trở nên phân hóa, thô ráp hơn nhiều so với ban đầu. Từ kết quả nghiên cứu thu được về sự thay đổi cấu trúc, khối lượng và hình thái của lớp phủ nano trong quá trình lão hóa, các tác giả đã báo cáo rằng hạt nano A- TiO_2 đã tăng cường mạnh mẽ sự suy giảm thời tiết quang xúc tác của lớp phủ polymer acrylic gốc nước. Một cơ chế suy giảm thời tiết mới của lớp phủ

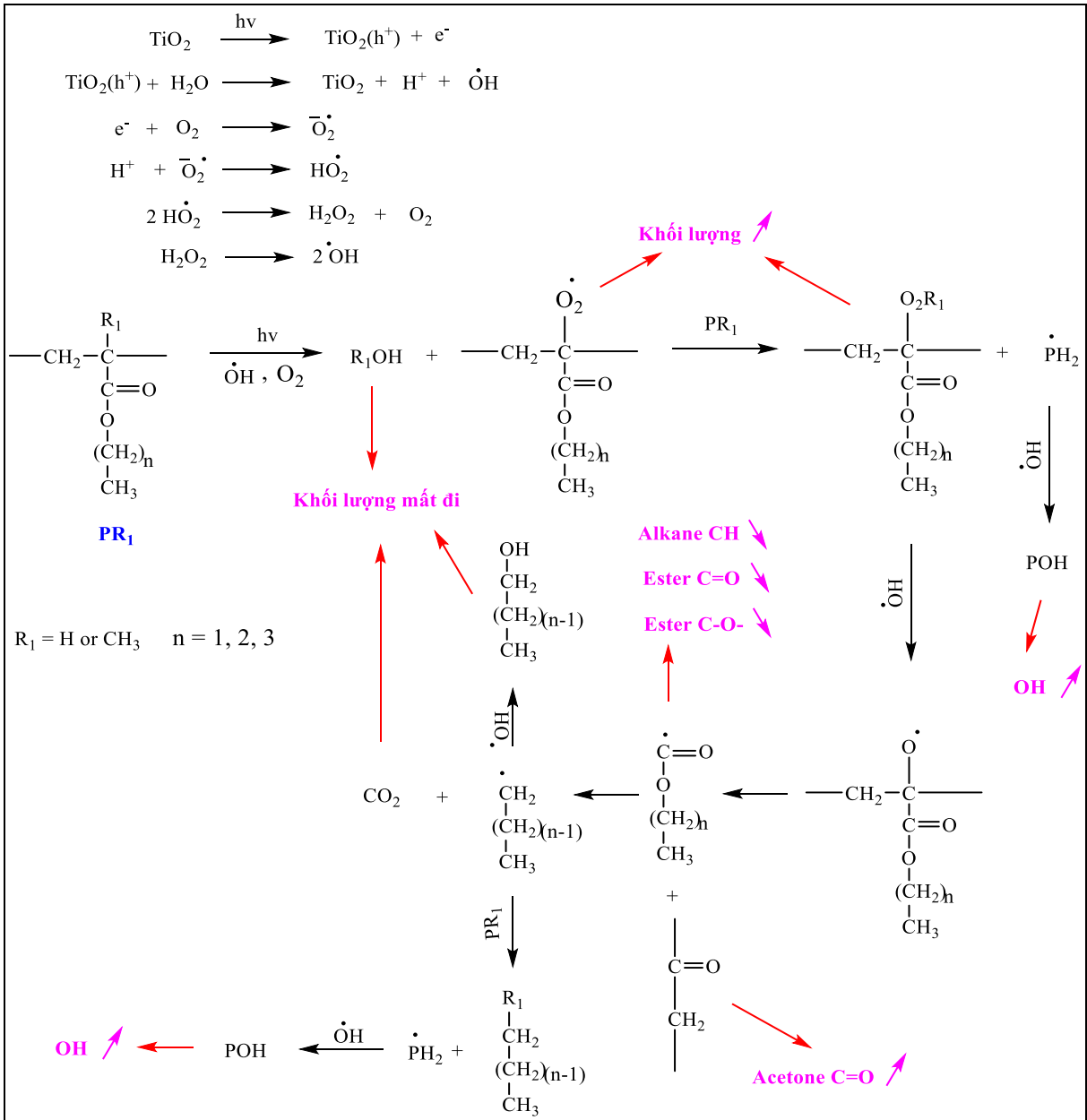
nano acrylic/A-TiO₂ gốc nước cũng đã được các tác giả đề xuất như trình bày trên (Hình 1.10)

Như có thể thấy ở Hình 1.10, các hạt nano TiO₂ hấp thụ năng lượng từ photon của tia UV để tạo ra electron ở trạng thái kích thích và nhảy lên vùng dẫn, do đó, để lại các lỗ trống chứa điện tích dương. Sau đó, các hạt chứa điện tích kết hợp với nước và oxy để tạo ra gốc tự do và proton. Gốc tự do hoạt động như OH• tấn công vào mạch polymer của nhũ tương acrylic tạo ra R₁OH và gốc tự do P•, tuy nhiên gốc tự do P• không bền, P• kết hợp ngay với oxy tạo ra gốc tự do POO•. Đó là lý do làm cho trọng lượng của lớp phủ tăng lên trong giai đoạn đầu tiên của quá trình lão hóa như Xu Dong Chen và cộng sự [117] đã phát hiện ra trong trường hợp lớp phủ polyurethane. Tuy nhiên, đối với các lớp phủ acrylic nhũ tương trong nghiên cứu này, hiện tượng giảm trọng lượng không được quan sát thấy có thể do POO• phản ứng nhanh với mạch polymer để tạo ra nước hoặc rượu R₁OH. Kết quả là trọng lượng của lớp phủ giảm nhanh theo quá trình suy giảm thời tiết.

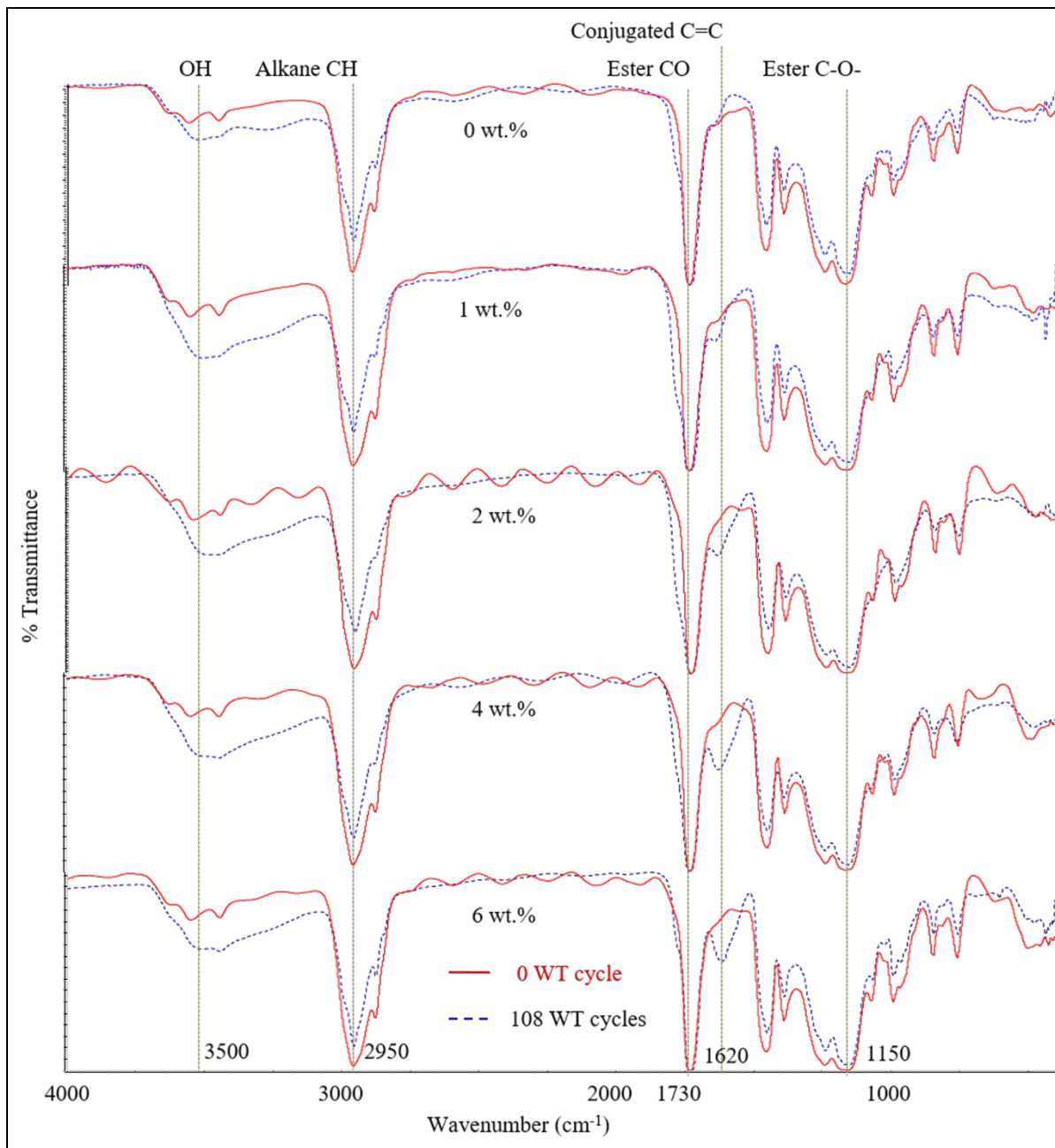
Cùng là chất nền polymer acrylic nhũ tương nhưng sự suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ trong sự có mặt của hạt nano ZnO xúc tác quang lại có nhiều sự khác biệt [118]. Từ kết phân tích phổ hồng ngoại của lớp phủ acrylic nguyên chất và lớp phủ polymer acrylic/ZnO với các hàm lượng nano-ZnO từ 0-6%, trước và sau khi lão hóa 108 chu kỳ Hình 1.11 các tác giả phát hiện ra rằng những biến đổi hóa học trong lớp phủ acrylic với sự có mặt của hạt nano ZnO xúc tác quang là hoàn khác so với lớp phủ nguyên chất và lớp phủ chứa hạt nano A-TiO₂. Cụ thể sự hình thành hợp chất chứa liên kết đôi liên hợp C=C tăng mạnh theo hàm lượng của các hạt nano ZnO.

Như thể hiện trong Hình 1.11, một số thay đổi nhất định về cường độ đã được quan sát đối với một số đỉnh của lớp phủ nguyên chất do thử nghiệm lão hóa. Trong khi đó, với sự hiện diện của nano-ZnO trong nền polymer của lớp phủ, sự gia tăng cường độ của các pick ở 3500 và 1780 cm⁻¹ tương ứng với các nhóm OH và carboxyl, và sự hình thành một pick mới ở 1620 cm⁻¹ sau khi kiểm tra lão hóa đã được phát hiện. Một điều thú vị là cường độ của dải mới ở 1620 cm⁻¹ tăng lên khi tăng hàm lượng nano-ZnO. Đối

với quá trình quang hóa của nhũ tương acrylic gốc nước, pick ở 1620 cm⁻¹ đặc trưng cho C=C liên hợp chỉ xuất hiện rất yếu và không rõ ràng. Dựa trên tất cả các dữ liệu thu được các tác giả đã đề xuất một cơ chế suy giảm thời tiết lớp phủ chứa nano ZnO như được thể hiện trong Hình 1.12.



Hình 1.10 Cơ chế suy giảm thời tiết quang xúc tác của lớp phủ polyme acrylic/A-TiO₂ gốc nước [117]



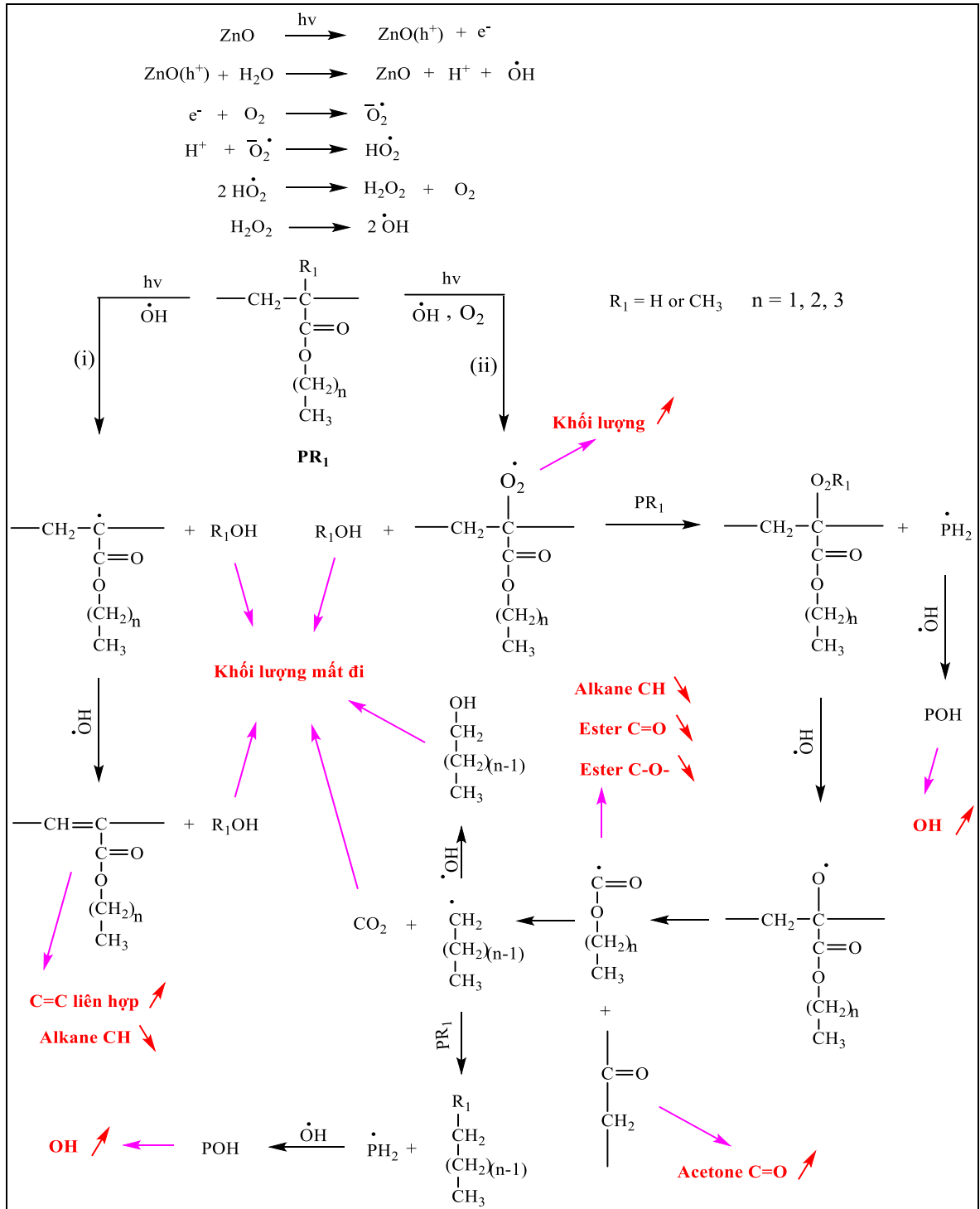
Hình 1.11 Phổ hồng ngoại của lớp phủ acrylic nguyên chất và lớp phủ polymer acrylic/ZnO (với các hàm lượng nano-ZnO khác nhau), trước và sau khi lão hóa 108 chu kỳ [118].

Dưới bức xạ UV, các hạt nano ZnO có thể hấp thụ năng lượng và kết hợp với oxy và H₂O, sau đó tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Sau đó, gốc hydroxyl có thể tấn công mạch polymer thông qua 2 con đường như sau: (i) Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H hoặc CH₃ tại C α để

tạo ra gốc tự do R_1OH ($R_1 = H$ hoặc CH_3) và C^α . Sau đó, một gốc tự do $\cdot OH$ khác kết hợp với nguyên tử H ở nguyên tử cacbon xung quanh, tạo ra hợp chất R_1OH và liên kết đôi cacbon; (ii) Khi gốc tự do $\cdot OH$ phản ứng với H hoặc CH_3 ở $C\alpha$, oxy có thể tấn công gốc tự do C^α , dẫn đến tăng trọng lượng lớp phủ. Tuy nhiên, xu hướng cắt mạch polymer chiếm ưu thế. Sau đó, các phản ứng này tiếp tục tạo ra các phân tử thấp. Cả hai quá trình có thể xảy ra đồng thời nhưng mức độ ưu tiên của chúng có thể phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng gốc tự do $\cdot OH$. Ngoài ra, nếu quá trình phân hủy diễn ra theo con đường (i) thì tốc độ phản ứng sẽ cao hơn. Trong trường hợp con đường (ii), nó sẽ đề cập đến một phản ứng chuỗi. Đúng như dự đoán, sự gia tăng của nano-ZnO làm giảm sự xuống cấp của lớp phủ, nhưng làm tăng lượng liên kết đôi carbon liên hợp. Từ cơ chế đề xuất, rõ ràng là việc tăng nano-ZnO dẫn đến tăng các nhóm hydroxyl. Kết quả là phản ứng phân hủy polymer sẽ xảy ra theo con đường (i) và phản ứng phân hủy sẽ kết thúc. Nói cách khác, khi tăng hàm lượng nano-ZnO, ở một mức độ nào đó, quá trình phân hủy lớp phủ polymer diễn ra chậm và tạo ra nhiều nhóm hydroxyl hơn.

Từ các tài liệu đã công bố cho thấy các nhà nghiên cứu ở Việt Nam bắt kịp với những nghiên cứu khác ở các nước phát triển trên thế giới về vật liệu tự làm sạch và kháng khuẩn. Nhưng hiện nay ở Việt Nam, có rất ít công trình nghiên cứu khoa học về lớp phủ khô mạch quang cũng như các hoạt tính tự làm sạch và kháng khuẩn của chúng. Mặc dù trong ứng dụng thực tế lớp phủ khô mạch quang đã được sử dụng phổ biến để phủ trên bề mặt các ván lát sàn nhà, nhưng trong lĩnh vực nghiên cứu cơ bản thì Viện Kỹ thuật nhiệt đới là một trong những đơn vị đầu tiên nghiên cứu, phát triển loại lớp phủ này. Tuy nhiên trong những năm qua, ở đơn vị này chủ yếu tập trung phát triển các lớp phủ khô mạch quang theo hướng thân thiện môi trường bằng cách tăng cường sử dụng các loại dầu thực vật biến tính và lớp phủ khô mạch quang có tính năng tự làm sạch, kháng khuẩn mới được quan tâm nghiên cứu phát triển trong vài năm gần đây. Đặc biệt việc chế tạo các hạt nano lai ZnO-Ag và sử dụng chúng như một loại phụ gia đa chức năng, vừa có thể tăng cường tính chất cơ, vừa có thể tạo ra chức năng kháng khuẩn, tự

làm sạch, không độc hại là một hướng đi tiên tiến có ý nghĩa khoa học, kinh tế, môi trường cao.



Hình 1.12 Cơ chế phân hủy quang xúc tác của lớp phủ acrylic polymer/ZnO gốc nước

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hoá chất

2.1.1. Hóa chất tổng hợp hạt lai

Các hoá chất dùng để tổng hợp mẫu hạt lai trong luận án này bao gồm các loại sau:

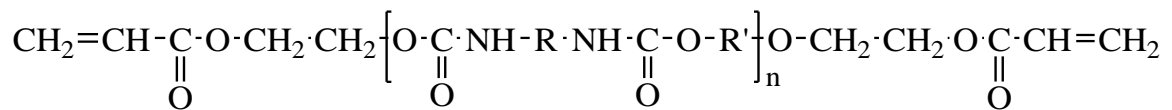
STT	Tên	Thông số kỹ thuật	Xuất xứ
1	Kẽm oxit (ZnO)	Dạng bột; kích thước hạt \leq 100 nm; Độ pH: $7,5 \pm 1,5$; Diện tích bề mặt: 10-25 m ² /g, độ tinh khiết 99%	Sigma-Aldrich
2	Silver nitrate (AgNO ₃)	Tinh thể màu trắng, độ tinh khiết 99,8%, trọng lượng phân tử 169,87	Sigma-Aldrich
3	Oleylamine (OLA)	Chất lỏng màu vàng, độ tinh khiết 70%, giá trị amnie 198 - 212 mg KOH/g, điểm nóng chảy 20 ⁰ C	Sigma-Aldrich
4	Octadecanol (ODC-OL)	Chất rắn màu trắng, độ tinh khiết 95%, trọng lượng phân tử 270,49	Sigma-Aldrich
5	Sodium Borohydride (NaBH ₄)	Chất rắn màu trắng, độ tinh khiết 99%, điểm nóng chảy 201-300 ⁰ C	Sigma-Aldrich
6	Octadecene (ODC)	Chất lỏng không màu, độ tinh khiết 90%, tỉ trọng	Sigma-Aldrich

		0,789 g/ml ở 25°C, điểm nóng chảy 20°C	
7	etanol	Chất lỏng không màu, độ tinh khiết ≥ 96%	Xilong
8	n-hexane	Chất lỏng không màu, độ tinh khiết ≥ 98%,	Sigma-Aldrich
9	Nước cất hai lần		

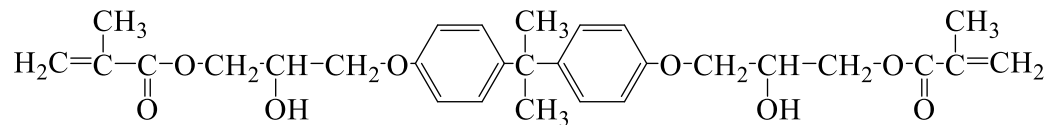
2.1.2. Nguyên liệu hóa chất chế tạo lớp phủ khô mạch quang

Chất tạo màng:

- Nhựa Ebecryl 284 diacrylate urethane (E284, Chất lỏng được pha loãng với 12% dung môi HDDA, tỉ trọng 1,18 g/ml, xuất xứ của Radcure Specialtises)

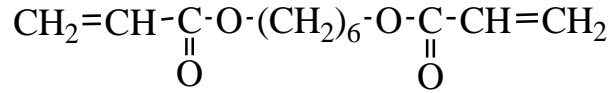


- Nhựa Bisphenol – A – diglyxydyl ete dimetyl methacrylate (BGDM, dạng lỏng, tỉ trọng 1,1563g/cm³, độ tinh khiết 98%, trọng lượng phân tử 512.59 g/mol, bảo quản ở 2-8°C, xuất xứ Nhật),



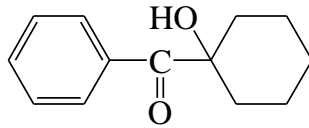
Chất pha loãng:

- 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA, chất lỏng không màu, độ nhớt 5-12 (mPa.s/25°C), độ tinh khiết 80%, xuất xứ Sigma-Aldrich),



Chất khơi mào quang:

- Irgacure 184 (1-hydroxy cyclo hexyl phenyl ketone, I-184, CIBA, Merck), (Tinh thể màu trắng, trọng lượng phân tử 204,26 g/mol, độ tinh khiết 99,9%, nhiệt độ nóng chảy 46-50°C)

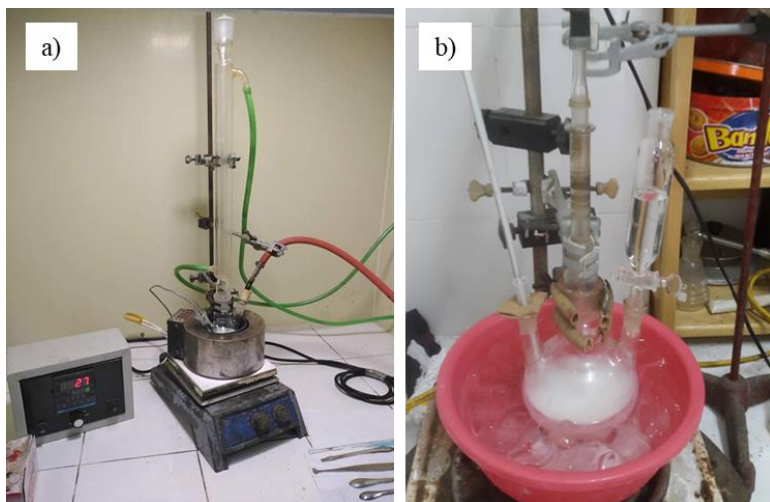


2.1.3. Nguyên liệu hóa chất thử nghiệm tính năng tự làm sạch

- Methylene Blue (MB, tinh thể màu xanh, độ tinh khiết 99%, xuất xứ Xilong)
- Hỗn hợp chất bản nhân tạo: hạt nano clay, hạt silica, bột than đen và dầu nhớt.

2.2. Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag

Để tổng hợp hạt nano ZnO-Ag theo các phương pháp khác nhau chúng tôi đã sử dụng các hệ thí nghiệm được chụp trong Hình 2.1



Hình 2.1 Hệ tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag a) theo phương pháp phân hủy nhiệt và b) theo phương pháp khử hoá học

2.2.1. Tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ

Các hoá chất sử dụng trong quá trình tổng hợp: hạt nano ZnO được phân tán trong n-hexane; AgNO₃ (tỉ lệ khối lượng của ZnO và AgNO₃ là 10:1); oleyamine; 1-octadecanol được thêm vào bình cầu chứa octadecene. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ thường trong 30 phút và được cấp khí N₂ liên tục. Tăng nhiệt độ phản ứng lên 80⁰C và giữ nhiệt độ trong vòng 30 phút. Sau đó tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng lên 200⁰C hồi lưu trong vòng 60 phút (Hình 2.2). Sau khi kết thúc phản ứng thì hỗn hợp phản ứng được làm nguội dần về nhiệt độ phòng và được tiến hành rửa bằng etanol và n-hexane kết hợp với li tâm, gạn bỏ dung dịch phía trên để thu được phần hạt lắng xuống dưới.

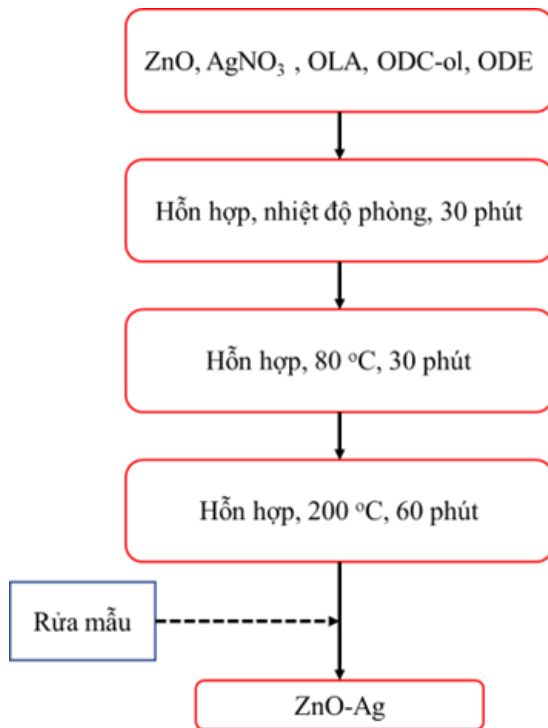
Quy trình rửa mẫu cụ thể như sau: lấy sản phẩm cho vào mỗi ống ly tâm sạch, cho tiếp etanol vào các ống trên rồi rung siêu âm trong thời gian 5 phút (lần 1), rồi tiến hành ly tâm ở tốc độ 8000 – 12000 (vòng/phút) trong thời gian khoảng 3 – 5 phút. Sau đó gạn bỏ hết chất lỏng màu vàng có chứa hạt nano Ag tự do bên trên. Phần mẫu lắng trong ống sau khi quay ly tâm được phân tán lại trong n-hexane bằng cách rung siêu âm trong thời gian 5 phút. Tiếp tục thêm etanol vào hỗn hợp dung dịch để kết tủa hạt và đem đi ly tâm. Lặp đi lặp lại quy trình 2 lần. Thu được hạt nano ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ (ZA1).

2.2.2. Tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp khử hoá học

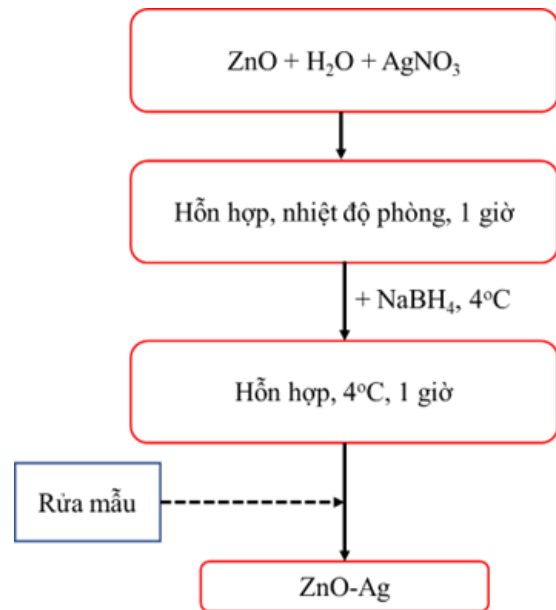
Trong phương pháp này sử dụng chất khử là NaBH₄. Đầu tiên, chuẩn bị ZnO và 200 ml nước cất ở trong bình cầu sau đó đem rung siêu âm hỗn hợp trong khoảng 30 phút nhằm phân tán đều hạt ZnO trong nước. Thêm tiếp AgNO₃ (tỉ lệ khối lượng của ZnO: AgNO₃ là 10:1) vào hỗn hợp, tiếp tục được rung siêu âm trong 30 phút. Ngoài ra chuẩn bị dung dịch NaBH₄ trong 50 ml nước cất đựng trong cốc thuỷ tinh và giữ ở nhiệt độ 4⁰C. Nhỏ từ từ dung dịch NaBH₄ vào hỗn hợp trong bình cầu ở trên và khuấy hỗn hợp phản ứng, đồng thời cũng duy trì nhiệt độ phản ứng ở 4⁰C. Sau khi nhỏ hết dung dịch NaBH₄ thì tiếp tục khuấy phản ứng thêm 1 giờ sau đó mới dừng phản ứng. Các mẫu

trước khi tiến hành phân tích cần phải rửa kỹ để loại bỏ tạp chất (các hóa chất không phản ứng hết và các sản phẩm phụ của quá trình tổng hợp).

Quy trình rửa mẫu được tiến hành như sau: dung dịch mẫu đem ly tâm ở tốc độ 8000 rpm trong 5 phút cho đến khi các hạt lắng xuống đáy của ống quay ly tâm, loại bỏ dung môi phía trên. Quá trình rửa mẫu tiến hành 3 lần và sử dụng nước cất, phần hạt thu được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Thu được hạt nano ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học trong môi trường nước (ZA2).



Hình 2.2 Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ



Hình 2.3 Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng khử hóa học

2.3. Chế tạo lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano lai ZnO-Ag

Để chế tạo lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano lai, tỉ lệ thành phần hoá chất được thể hiện như trong Bảng 2.1 và Bảng 2.2. Cụ thể, đối với

cả hai hệ nhựa acrylate thì tỷ lệ khối lượng giữa chất tạo màng/chất pha loãng/chất khơi mào đều là 55/45/3 (dựa theo nghiên cứu của Giáo sư Lê Xuân Hiền và Tiến sĩ Nguyễn Thiên Vương), tỉ lệ này sẽ được giữ cố định. Các hạt nano lai ZnO-Ag được khảo sát trong hệ nhựa với tỉ lệ khối lượng từ 0-4% so với tổng khối lượng của chất tạo màng và chất pha loãng. Trong luận án này sẽ tiến hành khảo sát trên 2 hệ nhựa Epoxy Acrylate và Urethane Acrylate vì lớp phủ Epoxy thường sử dụng cho lớp phủ nội thất do nó có tính bám dính tốt và lớp phủ Urethane được sử dụng cho lớp phủ ngoại thất do nó có tính bền thời tiết cao [24].

Bảng 2.1 Thành phần của các hệ khâu mạch nhựa epoxy acrylate (UVAE)

TT	Hoá chất	Hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag trong lớp phủ, %				
		0	0,5	1	2	4
1	BGDM	55	55	55	55	55
2	HDDA	45	45	45	45	45
3	I.184	3	3	3	3	3
4	ZnO-Ag	0	0,5	1	2	4

Bảng 2.2 Thành phần của các hệ khâu mạch nhựa urethane acrylate (UVAU)

TT	Hoá chất	Hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag trong lớp phủ, %				
		0	0,5	1	2	4
1	E 284	55	55	55	55	55
2	HDDA	45	45	45	45	45

3	I.184	3	3	3	3	3
4	ZnO-Ag	0	0,5	1	2	4

Trong quá trình chế tạo mẫu, đầu tiên chuẩn bị các hạt nano ZnO-Ag (tổng hợp được từ trên) và chất pha loãng HDDA vào lọ thủy tinh, đem rung siêu âm hỗn hợp trong vòng 60 phút, đồng thời kết hợp khuấy ở tốc độ 1200 vòng/phút trong 30 phút. Tiếp tục thêm nhựa E 284 hoặc nhựa BGDM vào hỗn hợp trên, cũng tiến hành rung trong 60 phút và khuấy ở tốc độ như trên trong 60 phút. Cuối cùng thêm chất khơi mào quang I.184 vào và rung hỗn hợp (trong tối) đến khi chất I.184 tan hoàn toàn.

Sau khi chuẩn bị được mẫu sẽ tiến hành tạo màng trên tấm kính kích thước 100x100 mm và trên thép 150x100 mm bằng thiết bị ERICHSEN MODEL 360 với chiều dày thích hợp để thực hiện các phép thử nghiệm khác nhau. Các mẫu màng sau khi chế tạo xong sẽ được chiếu UV với những khoảng thời gian đã định trước và được phân tích định lượng hồng ngoại để theo dõi sự chuyển hóa của liên kết đôi acrylate. Cụ thể, các mẫu màng nghiên cứu sẽ được đi qua băng truyền có hệ thống đèn UV với tốc độ có thể thay đổi từ 40m/s đến 5 m/s. Mỗi lần đi qua băng truyền với vận tốc 40m/s tương đương với thời gian chiếu là 0,15s, tương tự, mỗi lần đi qua băng truyền với vận tốc 5m/s tương đương với thời gian chiếu là 1,2s. Quá trình khâu mạch quang được thực hiện trên máy chiếu tia tử ngoại FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đèn thủy ngân áp suất trung bình có cường độ ánh sáng 250 mW/cm².



Hình 2.3. Máy chiếu tia tử ngoại FUSION UV model F 300S (Mỹ)

2.4. Phương pháp phân tích thử nghiệm

2.4.1. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmission Electron Microscope) sử dụng bước sóng của chùm điện tử ngắn hơn rất nhiều so với bước sóng của vùng khả kiến, vì vậy phương pháp TEM thường được dùng để nghiên cứu cấu trúc bên trong của vật liệu có cấu trúc với kích thước cỡ nano và micro. Trong luận án này, hình thái và cấu trúc của vật liệu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM JEOL, đặt tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương với hiệu điện thế từ 40 - 100 kV, độ phân giải đối với điểm ảnh là 0,2 nm.

2.4.2. Kính hiển vi quét trường phát xạ (FESEM)

Phương pháp chụp ảnh bằng Kính hiển vi quét trường phát xạ (Scanning Electron Microscopes – FESEM) cho phép xác định được kích thước, hình dạng của các hạt và cấu trúc của vật liệu. Trong luận án này, hình thái và cấu trúc của vật liệu được chụp tại máy S-4800 (Hitachi) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.3. Nhiễu xạ tia X

Phân tích hình ảnh phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của một mẫu sẽ cho phép ta xác định được cấu trúc pha của vật liệu. Các phép đo và phân tích pha tinh thể của các mẫu nghiên cứu được tiến hành trên thiết bị nhiễu xạ kế tia X - SIEMENS D5005 – Bruker sử dụng bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Kích thước hạt tinh thể trong mẫu được tính theo công thức Debye - Scherrer với điều kiện các hạt tinh thể đủ nhỏ để xảy ra hiệu ứng mở rộng vạch phổ nhiễu xạ.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

Trong đó: D là kích thước hạt trung bình (nm), λ là bước sóng tia X, β là độ rộng nửa vạch phổ của peak cực đại (rad), θ là góc tại peak cực đại.

2.4.4. Phổ phản xạ khuếch tán UV – VIS

Phép đo phổ phản xạ khuếch tán được tiến hành trên hệ đo máy quang phổ UV - Vis 2600 của hãng Shimadzu tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ UV-Vis-DR cho phép tính các năng lượng vùng cấm của một số chất bán dẫn. Hệ số hấp thụ có mối quan hệ với độ rộng vùng cấm E_{bg} theo quy luật:

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_{bg})^n \quad (2.2)$$

Và với vật liệu bán dẫn thì $n = 1/2$ nên ta sẽ có mối tương quan:

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_{bg}) \quad (2.3)$$

Xác định độ rộng vùng cấm theo hàm Kubelka- Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (2.4)$$

Trong đó α là hệ số hấp thụ, s là hệ số không phụ thuộc vào bước sóng, R là hệ số phản xạ. Khi đo UV rắn dùng quả cầu tích phân để đo phản xạ khuếch tán ta thường nhận được hệ số phản xạ R theo bước sóng. Để tìm được E_g , cần phải đổi h sang ν , sau

đó dùng hàm K-M để chuyển đổi sự phụ thuộc của R theo v thành sự phụ thuộc của F(R) theo v.

2.4.5. Phổ tán sắc năng lượng (EDX)

Phổ tán sắc năng lượng (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX) là một kỹ thuật xác định thành phần hóa học của vật liệu bằng việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ. Trong luận án này, phân tích thành phần hóa học các mẫu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét SEM-EDX (Jeol 6490 – JED 2300, Nhật Bản), Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.6. Phương pháp phổ hồng ngoại

Dựa vào phân tích phổ hồng ngoại để theo dõi sự thay đổi của các nhóm định chức của các lớp phủ trong quá trình khâu mạch và thử nghiệm thời tiết nhân tạo được thực hiện trên thiết bị FTIR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Sử dụng phương pháp nội chuẩn để xác định hàm lượng của các nhóm định chức. Cơ sở phân tích định lượng bằng phổ hồng ngoại dựa trên định luật Lambert-Beer [28]:

$$D = \log(I_0/I) = \varepsilon.C.d \quad (2.5)$$

Trong đó: D: mật độ quang; ε : hệ số hấp thụ; d: chiều dày mẫu; C: nồng độ của nhóm định chức; I_0 : cường độ tia sáng tới; I: cường độ tia sáng truyền qua.

Sự biến đổi hàm lượng các nhóm chức trong quá trình khâu mạch được xác định dựa vào sự thay đổi mật độ quang D của hấp thụ đặc trưng của chúng. Hàm lượng các liên kết còn lại sau phản ứng được xác định theo công thức:

$$\text{Phần còn lại } P (\%) = D_t/D_0 \times 100 \quad (2.6)$$

Trong đó: D_0 , D_t lần lượt là mật độ quang của hấp thụ đặc trưng của nhóm chức ban đầu và sau thời gian thử nghiệm t và được tính theo công thức:

$$D = \log(I_0/I) = \log[1+H/(100-U)] \quad (2.7)$$

Trong đó: D là độ hấp thụ tia hồng ngoại; H và U được tính toán; I₀ là cường độ bức xạ trước khi qua mẫu; I là cường độ bức xạ sau khi qua mẫu

2.4.7. Xác định phần gel

Mẫu cần xác định là màng dày 30 μm được tạo trên tấm nhựa Teflon, sau khi khâu mạch sẽ được tách ra và đem đi xác định phần gel. Phần gel của mẫu phân tích được xác định bằng cách ngâm chúng trong dung môi axeton, đun trong thiết bị Sohlet trong 24 giờ. Phần không hòa tan được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 50°C đến khối lượng không đổi. Phần gel được tính theo công thức:

$$\text{Phần gel (\%)} = \left(\frac{m_t}{m_o}\right) \times 100\%. \quad (2.8)$$

Trong đó: m_o là khối lượng mẫu ban đầu (g).

m_t: khối lượng còn lại của mẫu sau khi sấy khô (g).

2.4.8. Xác định các tính chất cơ lý của màng

Màng son được tạo với chiều dày thích hợp trên kính kích thước 10x10 cm để xác định độ cứng tương đối và trên thép kích thước 10x15 cm để xác định độ bền cát rơi và độ bền va đập.

- Độ cứng tương đối

Độ cứng tương đối của mẫu được xác định bằng dụng cụ PENDULUM DAMPING TESTER model 299/300 của CHLB Đức, theo tiêu chuẩn PERSOZ (NFT 30 – 016) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Độ bền va đập

Độ bền va đập của mẫu được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER, model 304 của Cộng Hòa Liên Bang Đức theo tiêu chuẩn ISO 6272 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Độ bền cát rơi

Dụng cụ đo độ mài mòn của lớp phủ hữu cơ phương pháp cát rơi (Falling Sand Abrasion Tester) là dụng cụ được dùng để xác định khả năng kháng mài mòn của lớp phủ hữu cơ theo tiêu chuẩn ASTM D968.

2.4.9. Phương pháp thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ

Phương pháp đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn được sử dụng trong luận án này là phương pháp đếm khuẩn lạc, theo tiêu chuẩn TCVN 9064:2012, được thực hiện tại Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các mẫu sơn kháng khuẩn được tạo trên tấm kính kích thước 4x4 cm gồm các mẫu màng không chứa hạt, chứa 2% hạt ZnO và chứa 2% hạt ZnO-Ag. Chủng vi khuẩn được sử dụng là chủng vi khuẩn *Escherichia coli* (*E. Coli*).

Trong quá trình thử nghiệm, các mẫu thử nghiệm được chiếu sáng bằng đèn huỳnh quang thường ở nhiệt độ phòng. Khả năng kháng khuẩn của các mẫu được đánh giá thông qua số lượng vi khuẩn *E.coli* sống sót trên bề mặt phiến kính tại thời điểm 0 giờ và sau 24 giờ thí nghiệm.

2.4.10. Phương pháp thử nghiệm hoạt tính tự làm sạch của lớp phủ

Hoạt tính tự làm sạch của lớp phủ được xác định dựa vào phương pháp nhuộm bản lớp phủ bằng chất bản hữu cơ. Trong luận án này sử dụng 2 loại chất bản hữu cơ là methylene blue (MB) và hỗn hợp chất bản nhân tạo để xác định hoạt tính tự làm sạch của lớp phủ. Hiệu quả tự làm sạch của lớp phủ được thực hiện trong thiết bị Atlas UVCON UC-327-2 theo tiêu chuẩn ASTM D 4587-05 (1 chu kỳ gồm 8 giờ chiếu tia tử ngoại UV-B ở 60°C; 4 giờ ngưng nước ở 50°C) [5]. Do hiệu ứng tự làm sạch theo cơ chế xúc tác quang và để tránh hiện tượng bị nước rửa trôi trên bề mặt nên trong thí nghiệm này chỉ tiến hành thử nghiệm với chu kỳ chiếu tia UV mà không có chu kỳ ngưng ẩm. Các mẫu thử nghiệm sẽ được chụp ảnh bề mặt lớp phủ tại thời điểm ban đầu và sau thời gian thử nghiệm để theo dõi sự mất màu của chất bản trên bề mặt.

- *Thử nghiệm hoạt tính tự làm sạch chất bản methylene blue [61]*

Chuẩn bị dung dịch methylene blue (MB): chuẩn bị 0.033g (MB) và 10 ml etanol cho vào lọ, sau đó khuấy đều hỗn hợp trong 30 phút để hoà tan hoàn toàn. Đồng thời chuẩn bị các mẫu lớp phủ trên cơ sở nhựa Acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag được tạo trên kính với chiều dày 20 μm .

Phương pháp thử nghiệm: Tiến hành nhỏ giọt dung dịch (MB) lên trên bề mặt lớp phủ chứa hạt nano ZnO-Ag và lớp phủ không chứa hạt được nhuộm bản để làm đối chứng. Đưa các tấm bị nhiễm bản vào trong bóng tối (2 giờ) để khô hoàn toàn. Tiếp đó các mẫu nhiễm bản được chiếu UV trên thiết bị Atlas UVCON UC-327-2. Để đánh giá khả năng tự làm sạch của lớp phủ thông qua quan sát sự mất màu và đồng thời tiến hành đo phổ UV-Vis để theo dõi sự suy giảm của nồng độ (MB) trên bề mặt lớp phủ. Chất bản MB có đỉnh đặc trưng trong vùng 600-700nm vì thế đối với sự suy giảm MB trên bề mặt lớp phủ có thể được theo dõi sự suy giảm của đỉnh đặc trưng MB thông qua phương pháp đo phổ UV-Vis.

- Thử nghiệm hoạt tính tự làm sạch hỗn hợp chất bản nhân tạo [62]

Mẫu bản hỗn hợp nhân tạo là hỗn hợp các chất: 85% hạt nano clay, 10% hạt silica, 3% bột than đen và 2% dầu nhớt (theo phần trăm khối lượng). Chất bản hỗn hợp được pha loãng bằng cồn và được phối trộn đều bằng phương pháp nghiền bi. Sau khi đã nghiền nhuyễn, chất bản được phủ lên bề mặt của các lớp phủ không chứa hạt và chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag, các mẫu nhiễm bản được sấy khô ở 50°C trong 24 giờ trước khi đem thử nghiệm.

Các mẫu nhiễm bản được đem chiếu UV trên thiết bị Atlas UVCON UC-327-2 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trong quá trình thử nghiệm các mẫu màng nhiễm bản được đánh giá khả năng tự làm sạch bằng quan sát sự mất màu của chất bản và sự thay đổi nồng độ chất bản theo thời gian. Đối với chất bản nhân tạo để theo dõi sự suy giảm của chúng có thể dựa vào sự suy giảm khối lượng chất bản trên bề mặt lớp phủ theo thời gian thử nghiệm. Công thức tính sự suy giảm khối lượng lớp phủ nhuộm bản:

$$M(\%) = \frac{m_t \times 100}{m_0} (\%) \quad (2.9)$$

Trong đó: M là phần trăm khối lượng còn lại của lớp phủ (%)

m_0 , m_t lần lượt là khối lượng lớp phủ ở thời điểm ban đầu và thời điểm t (g)

2.4.11. Thử nghiệm suy giảm xúc tác quang của lớp phủ

Thử nghiệm suy giảm xúc tác quang (thử nghiệm gia tốc thời tiết) của các màng phủ được thực hiện trên thiết bị Atlas UVCON UC-327-2 theo tiêu chuẩn ASTM D 4587-91. Quá trình thử nghiệm thực hiện trong 48 chu kỳ, trong đó 1 chu kỳ gồm 8 giờ chiếu tử ngoại ở 60⁰C; 4 giờ ngưng nước ở 45⁰C). Nguồn bức xạ tử ngoại là đèn UVB-313, $\lambda_{\max} = 313$ nm, $I(\lambda_{\max})$: 0,8 W/m²/nm. Sự suy giảm xúc tác quang của lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại IR, ảnh FE-SEM và sự sụt giảm khối lượng theo thời gian của lớp phủ.

Các màng phủ thử nghiệm gia tốc thời tiết được chế tạo bằng cách:

- Tạo màng dày 20 μ m trên tấm kính hoặc tấm nhựa PP rồi tách lấy màng đem đi thử nghiệm để phân tích hồng ngoại;
- Tạo màng dày 25 μ m trên các tấm kính để xác định tổn thất mẫu (theo công thức 2.9 như trên) và phân tích FE-SEM.
- Tạo mẫu lớp phủ không chứa hạt và chứa 2% hạt ZnO-Ag để so sánh.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

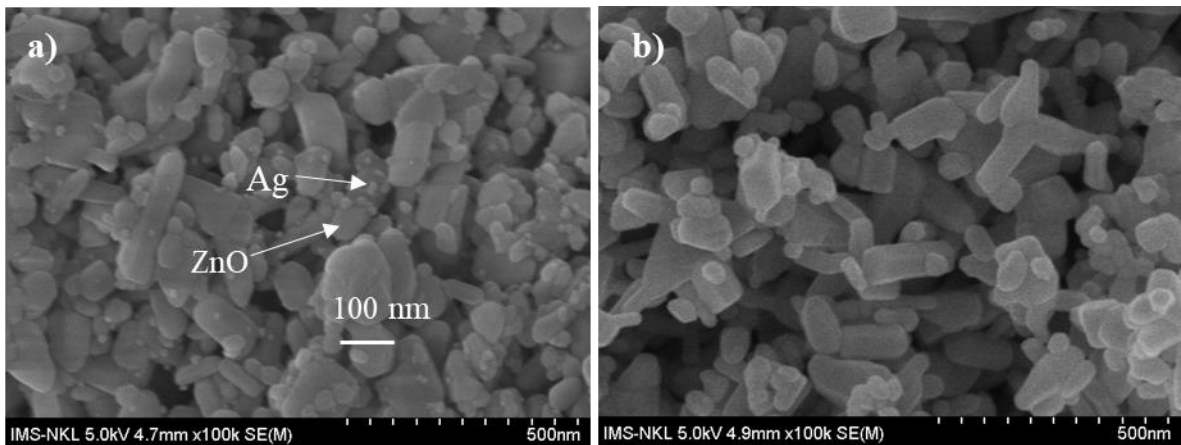
3.1. Đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag

3.1.1. Đặc trưng của hạt nano lai ZnO-Ag phân huỷ nhiệt trong dung môi hữu cơ

Hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp bằng phương pháp phân huỷ nhiệt trong dung môi hữu cơ trên cơ sở kế thừa quy trình tổng hợp hạt nano lai Fe₃O₄-Ag mà tiến sĩ Nguyễn Ngọc Linh đã đạt được [119].

3.1.1.1. Hình thái học của các hạt nano lai ZA1

Ảnh phân tích FE-SEM của hạt nano lai ZA1 và ZnO được trình bày trên Hình 3.1 để so sánh.



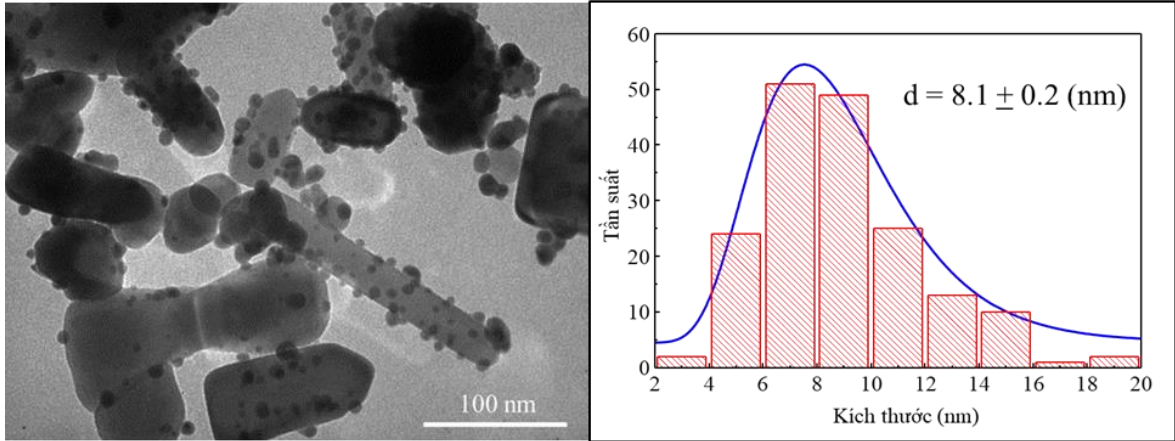
Hình 3.1 Ảnh FE-SEM của hạt nano lai ZA1 (a) và nano ZnO (b)

Từ hình 3.1 ta thấy hạt ZnO ban đầu có hình trụ dài, có kích thước cỡ 50 - 100 nm sau khi tiến hành khử bạc thấy xuất hiện các hạt nano Ag có dạng hình cầu nhỏ lắng đọng trên bề mặt các hạt nano ZnO.

Để có thể xác định kích thước của các hạt nano lai rõ hơn, trong luận án đã tiến hành phân tích TEM, kết quả thu được trình bày trên (Hình 3.2).

Từ Hình 3.2a có thể quan sát thấy hình thái cấu trúc của hạt nano lai ZA1, các hạt nano Ag có dạng hình cầu nhỏ được gắn trên bề mặt của hạt nano ZnO. Các hạt nano Ag bám trên bề mặt hạt nano ZnO hình thành cấu trúc lai dạng core-satellites [120]. Dựa

vào ảnh TEM của hạt nano lai tính được kích thước trung bình của hạt Ag gắn trên bề mặt các hạt ZnO là khoảng $8,1 \pm 0,2$ nm (hình 3.2b).



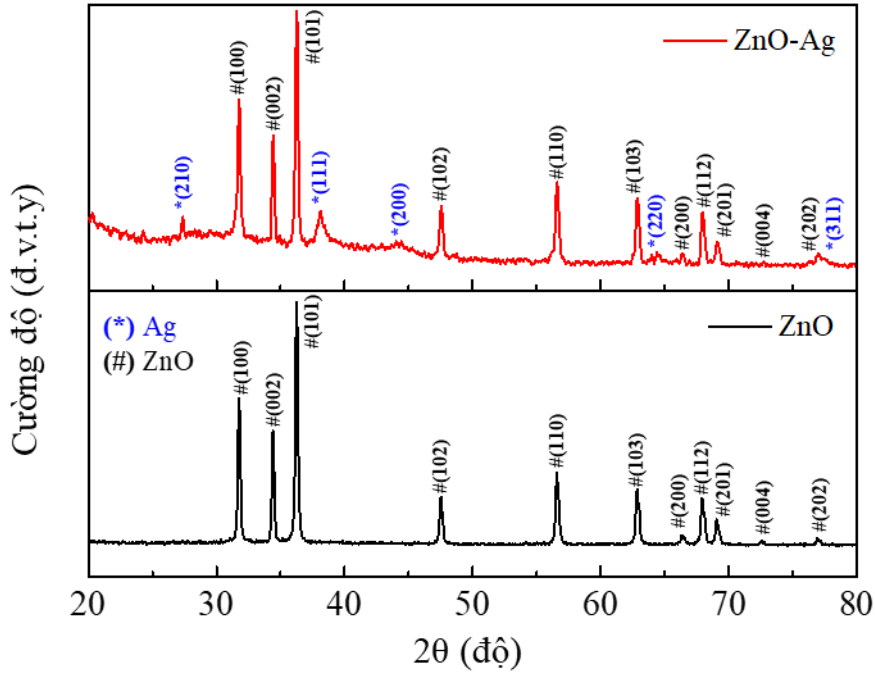
Hình 3.2 Ảnh TEM của hạt nano lai ZA1 (a) và biểu đồ tính toán phân bố kích thước của hạt nano Ag (b)

3.1.1.2. Cấu trúc pha tinh thể của các hạt nano ZA1

Cấu trúc pha tinh thể của các hạt nano lai ZA1 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kết quả thu được trình bày trên hình 3.3. Cấu trúc pha tinh thể của các hạt nano ZnO ban đầu cũng được trình bày ở đây để so sánh.

Từ kết quả thu được có thể thấy giản đồ XRD của cả 2 mẫu hạt (nano lai ZA1 và nano ZnO ban đầu) đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 31,77^\circ$; $34,41^\circ$; $36,27^\circ$; $47,57^\circ$; $56,63^\circ$; $62,92^\circ$; $66,39^\circ$; $67,97^\circ$; $69,11^\circ$; $72,60^\circ$; $77,03^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) (112), (201), (004) và (202) của hạt ZnO (JCPDS số 36-1451). Với mẫu hạt nano ZnO ngoài các vạch phổ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục giác của hợp chất ZnO tinh khiết không quan sát thấy đỉnh hoặc phổ khác của tạp chất còn trên giản đồ XRD của mẫu hạt nano lai ZA1 thấy xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 27,36^\circ$; $38,12^\circ$; $44,3^\circ$; $64,53^\circ$; $77,25^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (210), (111), (200), (220) và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt của Ag (JCPDS số 04-0783). Kích thước tinh thể trung bình của hạt

nano Ag được tính toán từ dữ liệu XRD dựa vào công thức Scherrer (trình bày ở chương 2). Công thức Scherrer thường được áp dụng tính cho đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất là đỉnh (111), có góc $2\theta = 38,1^\circ$, tính toán được kích thước của Ag là 8,3 nm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích SEM và TEM đã trình bày ở trên.



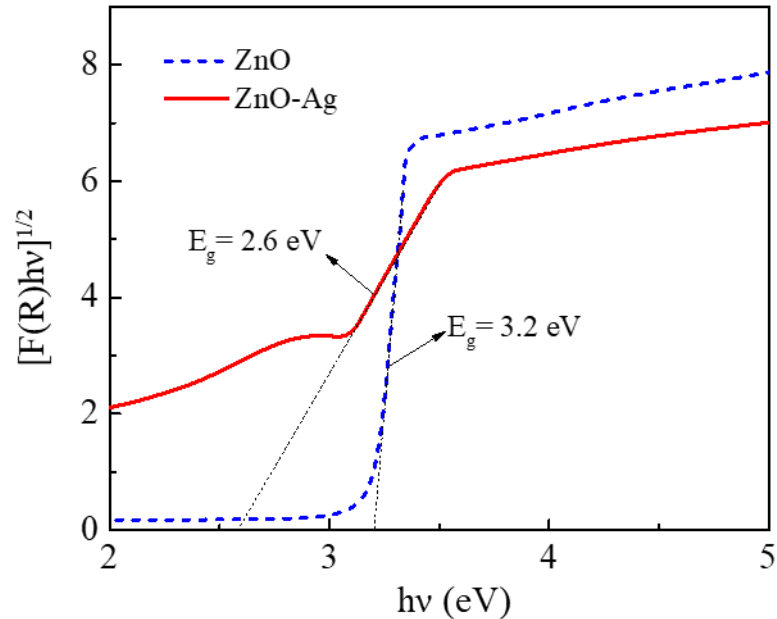
Hình 3.3 Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hạt nano lai ZA1 và các hạt nano ZnO

3.1.1.3. Phân tích năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZA1

Để xác định năng lượng vùng cấm, trong luận án đã tiến hành phân tích phổ phản xạ UV-Vis của các hạt nano lai ZA1 và lập mối quan hệ giữa hàm $[F(R)h\nu]^2$ và năng lượng vùng cấm ($h\nu$). Phổ phản xạ UV-Vis của các hạt nano ZnO cũng được phân tích để so sánh. Kết quả thu được trình bày trên Hình 3.4.

Từ Hình 3.4 cho thấy năng lượng vùng cấm của nano lai ZA1 là 2,6 eV thấp hơn nhiều so với giá trị năng lượng vùng cấm của hạt nano ZnO tương ứng là 3,2 eV. Điều này được giải thích là do hiệu ứng tái chuẩn hóa năng lượng vùng cấm. Yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu ứng này là do tương tác trao đổi (sp-d) của các electron của dải và các electron định xứ (d) của Ag^+ , sau khi có sự trao đổi sẽ ảnh hưởng đến năng lượng vùng

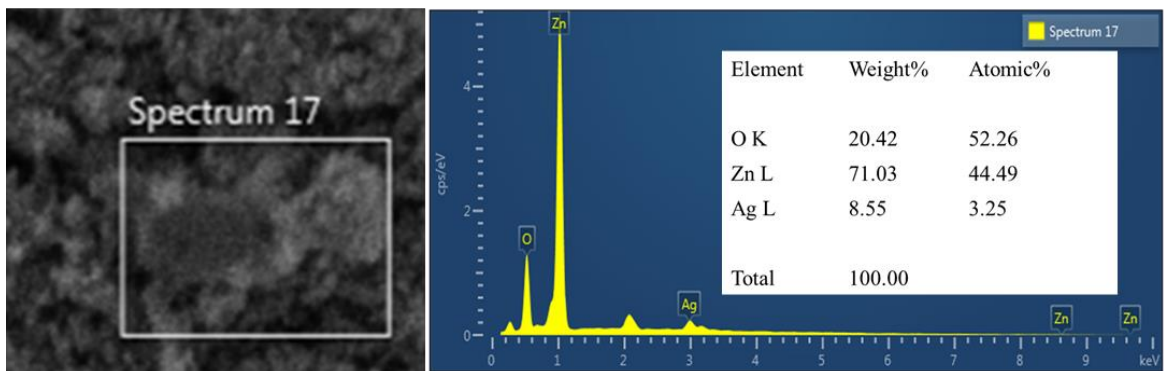
cầm của hạt nano lai so với hạt ZnO ban đầu [128]. Như vậy hạt nano lai ZA1 đã được cải thiện rất rõ khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến, do đó nâng cao khả năng xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 3.4 Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm ($h\nu$) của các hạt nano lai ZA1

3.1.1.4. Phân tích hàm lượng Ag trong các hạt nano ZA1

Để xác định thành phần các nguyên tố trong hạt nano lai, trong luận án đã tiến hành phân tích phổ tán sắc năng lượng EDX. Kết quả phân tích thu được trình bày trên Hình 3.5.



Hình 3.5 Phổ EDX của các hạt nano lai ZA1

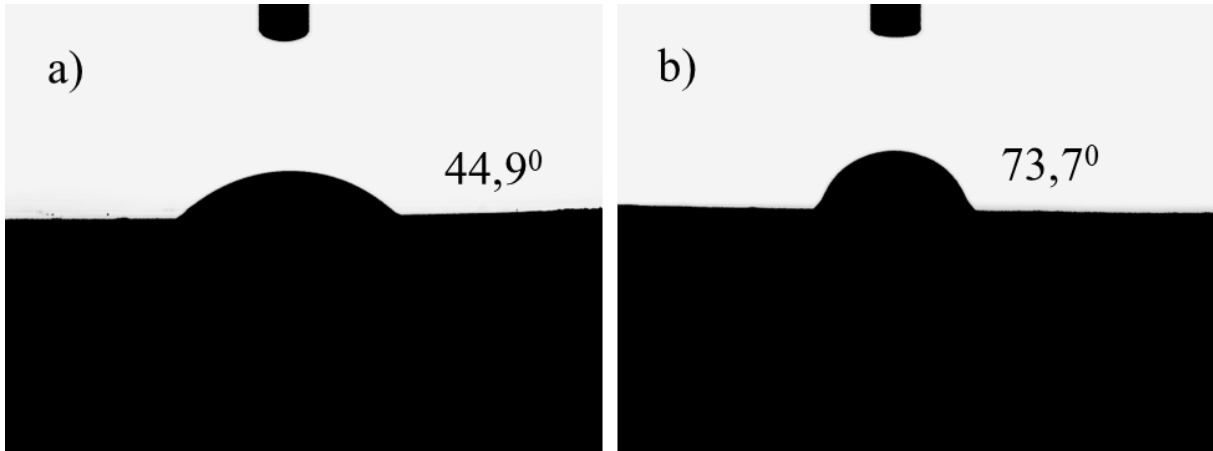
Từ kết quả phân tích ở hình 3.5 cho thấy trong các hạt nano lai ZA1 có thành phần chính là các nguyên tố Zn, O, Ag. Hàm lượng nguyên tố Ag trong hệ lai là 8,5 %.

3.1.1.5. Nghiên cứu khả năng phân tán của các hạt nano ZA1

Các hạt nano lai ZA1 sau khi tổng hợp được kiểm tra khả năng phân tán trong các môi trường phân cực (nước) và môi trường không phân cực (hexane). Hình ảnh các hạt nano lai ZA1 phân tán trong dung môi nước và hexane sau 3 giờ bảo quản trình bày trên Hình 3.6.



Hình 3.6 Hình ảnh các hạt nano lai ZA1 phân tán trong dung môi nước và hexane sau 3 giờ bảo quản



Hình 3.7: Ảnh góc tiếp xúc với nước của a) hạt ZA2 và b) hạt ZA1

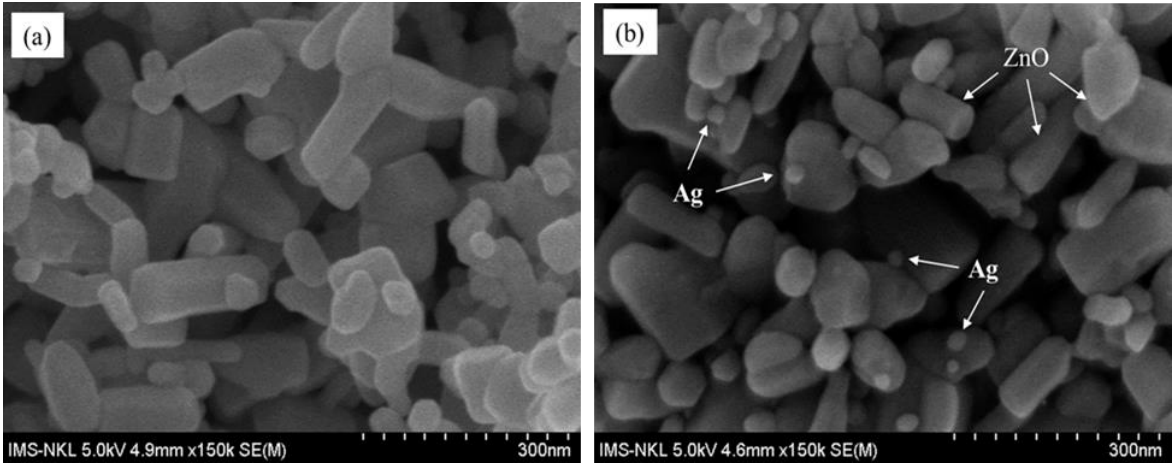
Từ Hình 3.6 cho thấy các hạt nano lai ZA1 trong dung môi hữu cơ không phân tán trong nước, chúng có xu hướng kết tụ và phân pha, phần lớn lắng xuống dưới đáy lọ ngay khi dừng khuấy. Ngược lại các hạt ZA1 trong dung môi hữu cơ phân tán đồng đều trong dung môi hexane không phân cực và sau 3 giờ bảo quản hầu như không có hiện tượng các hạt nano lắng đọng dưới đáy lọ. Mặt khác như trên hình 3.7 có thể thấy rằng với hạt ZA2 có góc tiếp xúc thấp hơn hạt ZA1, giá trị góc tương ứng là $44,9^{\circ}$ và $73,7^{\circ}$ vì thế hạt ZA2 có tính ưa nước cao hơn ZA1. Có thể giải thích là do hạt ZA1 sau khi được tổng hợp có thêm chất hoạt động bề mặt là OLA nên góc khả năng thấm ướt sẽ kém hơn vì vậy dẫn đến góc tiếp xúc với nước cao hơn. Như vậy các hạt nano lai ZnO-Ag đã được bao bọc bởi các hợp chất Oleylamine làm cho chúng có tính kỵ nước, ưa hữu cơ.

3.1.2. Đặc trưng của hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học trong môi trường nước

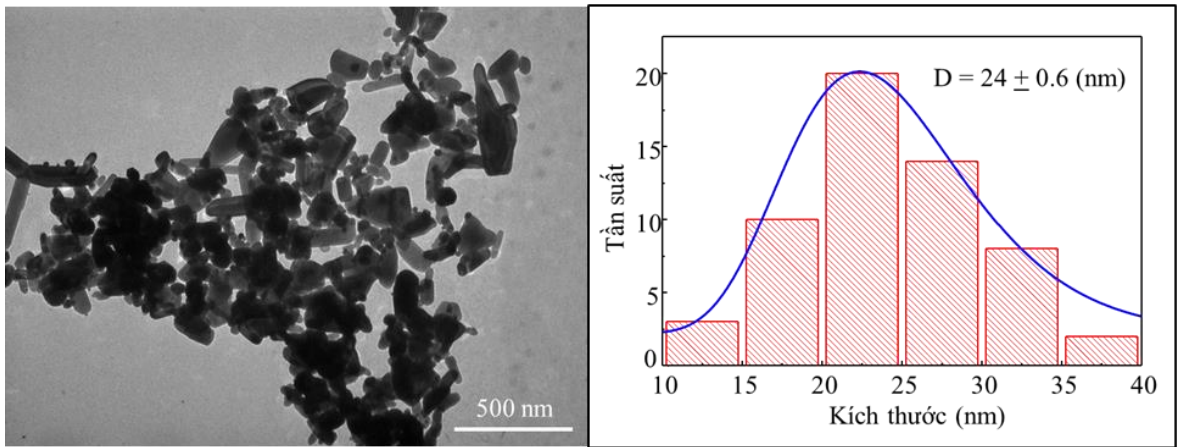
Bên cạnh phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ, các hạt nano lai ZnO-Ag còn được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học trong môi trường nước.

3.1.2.1. Hình thái học của các hạt nano lai ZA2

Kết quả phân tích FE-SEM của các hạt nano lai ZA2 được trình bày trên Hình 3.7. Kết quả phân tích TEM trình bày trên Hình 3.8.



Hình 3.7 Ảnh FE-SEM của các hạt nano ZnO (a) và các hạt nano lai ZA2 (b)



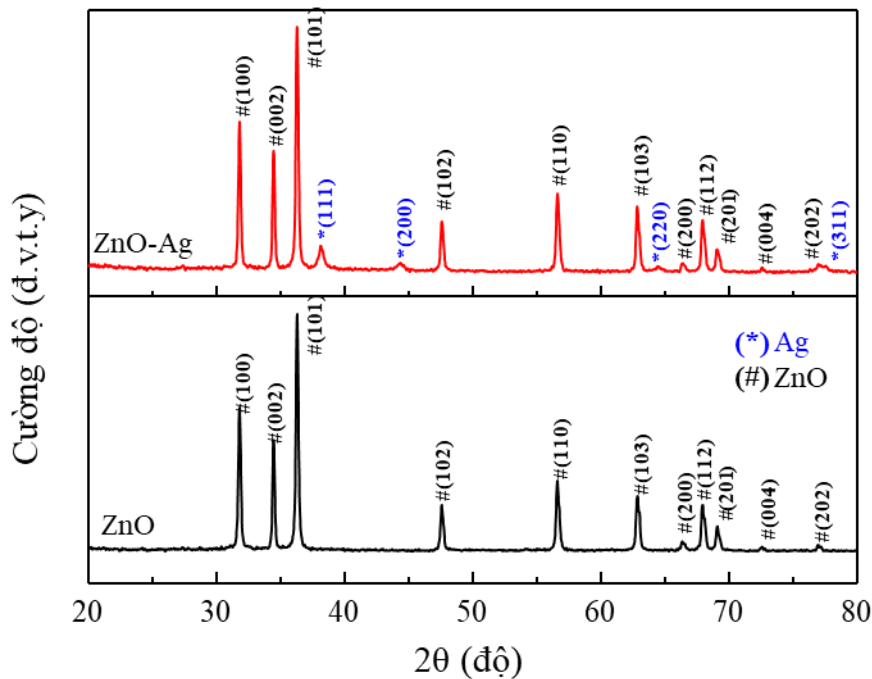
Hình 3.8 Ảnh TEM của hạt nano lai ZA2 (a) và biểu đồ tính toán phân bố kích thước của hạt nano Ag (b)

Từ Hình 3.7 và 3.8 ta thấy các hạt nano Ag khử hóa học có dạng hình cầu, kích thước từ 10 - 40 nm (kích thước tính toán trung bình khoảng 24 ± 0.6 nm), gắn trên bề mặt của hạt nano ZnO. Các hạt nano Ag bám xung quanh bề mặt hạt nano ZnO hình thành cấu trúc lai dạng core-satellites [120]. Quan sát ảnh TEM của hạt nano ZnO-Ag tổng hợp bằng 2 phương pháp khác nhau (ZA1 và ZA2) thấy rằng hạt ZA1 có kích thước nhỏ và đồng đều hơn so với hạt nano ZA2. Có thể giải thích rằng khi tổng hợp trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao có nhiều ưu điểm vượt trội hơn như mức độ tinh thể hóa

cao, tốc độ tạo mầm và phát triển hạt nano có thể thay đổi theo điều kiện nhiệt độ phản ứng. Bên cạnh đó trong quá trình phản ứng có sử dụng OLA như một chất khử cũng như chất hoạt động bề mặt nên hạt nano Ag sinh ra được kiểm soát và hạn chế kết đám nên chúng có kích thước nhỏ và đồng đều. Nhưng khi tổng hợp trong môi trường nước và sử dụng chất khử NaBH_4 là chất khử mạnh thì tốc độ phản ứng xảy ra nhanh dẫn đến việc hình thành hạt nano tốc độ lớn, làm cho kích thước tương đối lớn, kém đồng đều hơn và dễ kết thành đám lớn.

3.1.2.2. Cấu trúc pha tinh thể của các hạt nano ZA2

Cấu trúc pha tinh thể của các hạt nano ZA2 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả phân tích thu được trình bày trên hình 3.9. Cấu trúc pha tinh thể của các hạt nano ZnO ban đầu cũng được trình bày ở đây để so sánh.



Hình 3.9 Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hạt nano ZA2 và các hạt nano ZnO

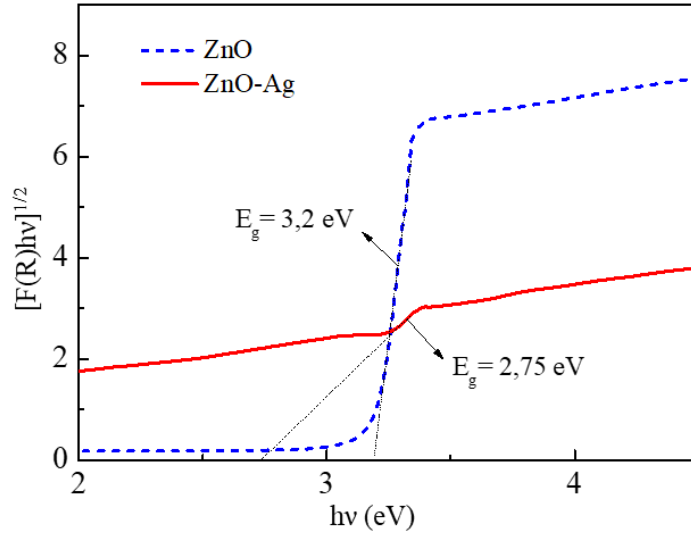
Từ Hình 3.9 cho thấy trên giản đồ XRD của cả 2 mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 31,77^\circ; 34,41^\circ; 36,27^\circ; 47,57^\circ; 56,63^\circ; 62,92^\circ; 66,39^\circ; 67,97^\circ;$

69,11°; 72,60°; 77,03° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) (112), (201), (004) và (202) của hạt ZnO (JCPDS số 36-1451). Với mẫu hạt nano ZnO ngoài các vạch phổ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục giác của hợp chất ZnO tinh khiết không quan sát thấy đỉnh hoặc phổ khác của tạp chất. Ngoài ra, trong giản đồ XRD của ZnO-Ag còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 27,36^\circ$; $38,12^\circ$; $44,3^\circ$; $64,53^\circ$; $77,25^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (210), (111), (200), (220) và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt của Ag (JCPDS số 04-0783). Kích thước tinh thể trung bình của hạt nano Ag được tính toán từ dữ liệu XRD dựa vào công thức Scherrer được áp dụng tính cho đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất là đỉnh (111), có góc $2\theta = 38,1^\circ$. Tính toán được kích thước của Ag là 25 nm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với ảnh SEM và TEM.

3.1.2.3. Phân tích năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZA2

Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm ($h\nu$) của các hạt nano ZA2 được trình bày trên Hình 3.10.

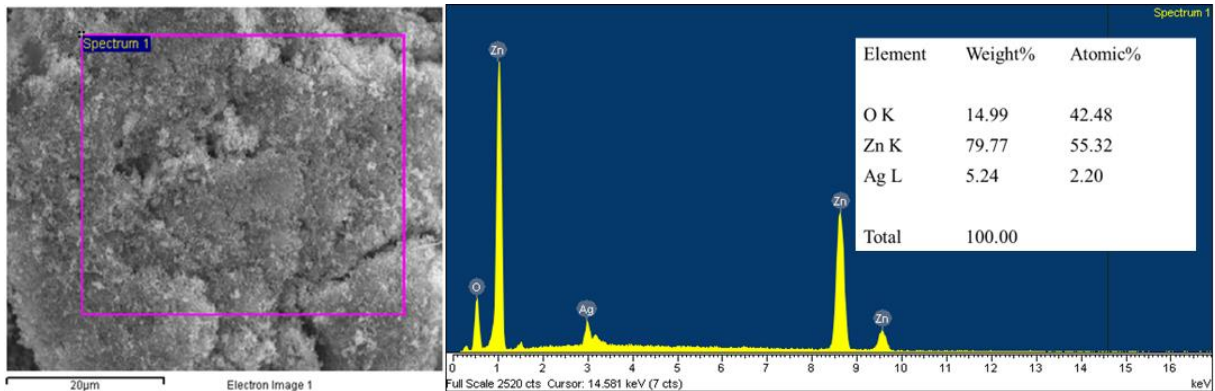
Hình 3.10 cho thấy năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZA2 là 2,75 eV thấp hơn nhiều so với giá trị năng lượng vùng cấm của hạt nano ZnO (tương ứng là 3,2 eV) nhưng cao hơn giá trị năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZA1 (2,6 eV) (hình 3.4). Điều này có thể do các nano Ag lai tạo trên nano ZnO tốt hơn khi tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ.



Hình 3.10 Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm ($h\nu$) của các hạt nano ZA2

3.1.2.4. Phân tích hàm lượng Ag trong các hạt nano ZA2

Hàm lượng Ag trong các hạt nano ZA2 cũng được xác định bằng phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng EDX. Kết quả phân tích được trình bày trên Hình 3.11.



Hình 3.11 Phổ EDX của các hạt nano ZA2

Từ kết quả phân tích ở Hình 3.11 cho thấy trong các hạt nano lai ZA2 có thành phần chính là các nguyên tố Zn, O, Ag. Hàm lượng nguyên tố Ag trong các hạt nano lai ZnO-Ag khử hóa học là 5,24 %. Giá trị này thấp hơn nhiều so với hàm lượng nguyên tố

Ag trong các hạt nano ZA1 (8,5%). Điều này cho thấy hiệu suất gắn Ag vào hạt nano ZnO trong phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ cao hơn.

**Nhận xét :* Đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng hai phương pháp : phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ (ZA1) và khử hóa học trong môi trường nước (ZA2) được tóm tắt trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1 Một số đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt và khử hóa học

TT	Đặc tính	ZA1	ZA2
1	Hình dạng hạt nano Ag	Hình cầu	Hình cầu
2	Kích thước hạt nano Ag	$8,1 \pm 0,2$ nm	$24 \pm 0,6$ nm
3	Hình dạng cấu trúc lai	Core-satellites	Core-satellites
4	Năng lượng vùng cấm	2,6 eV	2,75 eV
5	Hàm lượng Ag	8,5%	5,24%
6	Bề mặt	Oleyamine	-
7	Khả năng phân tán	Không phân tán trong nước, phân tán tốt trong dung môi hữu cơ	Phân tán trong nước, phân tán kém trong dung môi hữu cơ

3.2. Đặc trưng của lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag

3.2.1. Sự khô mạch quang của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của các hạt nano lai đến quá trình khô mạch của lớp phủ, trong luận án sử dụng các phương pháp đơn giản và hiệu quả gồm khảo sát phần gel, độ cứng tương đối và phân tích phổ hồng ngoại. Sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại để nghiên cứu quá trình khô mạch của hệ nhựa đóng rắn là một trong những phương pháp đơn giản và hiệu quả nhất. Nó cho phép đánh giá cả tốc độ phản ứng trùng hợp và độ chuyển hóa của các nhóm chức đã phản ứng [121], [122]. Trong luận án, quá trình khô mạch được khảo sát trên cả hai hệ nhựa acrylate khô mạch quang: (1) hệ nhựa epoxy acrylate kí hiệu là (UVAE) (sử dụng nhựa BGDM, chất pha loãng HDDA và khơi mào quang I.184); (2) hệ nhựa urethane acrylate kí hiệu là (UVAU) (sử dụng nhựa E.284, chất pha loãng HDDA và khơi mào quang I.184) và ở hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag là 2%.

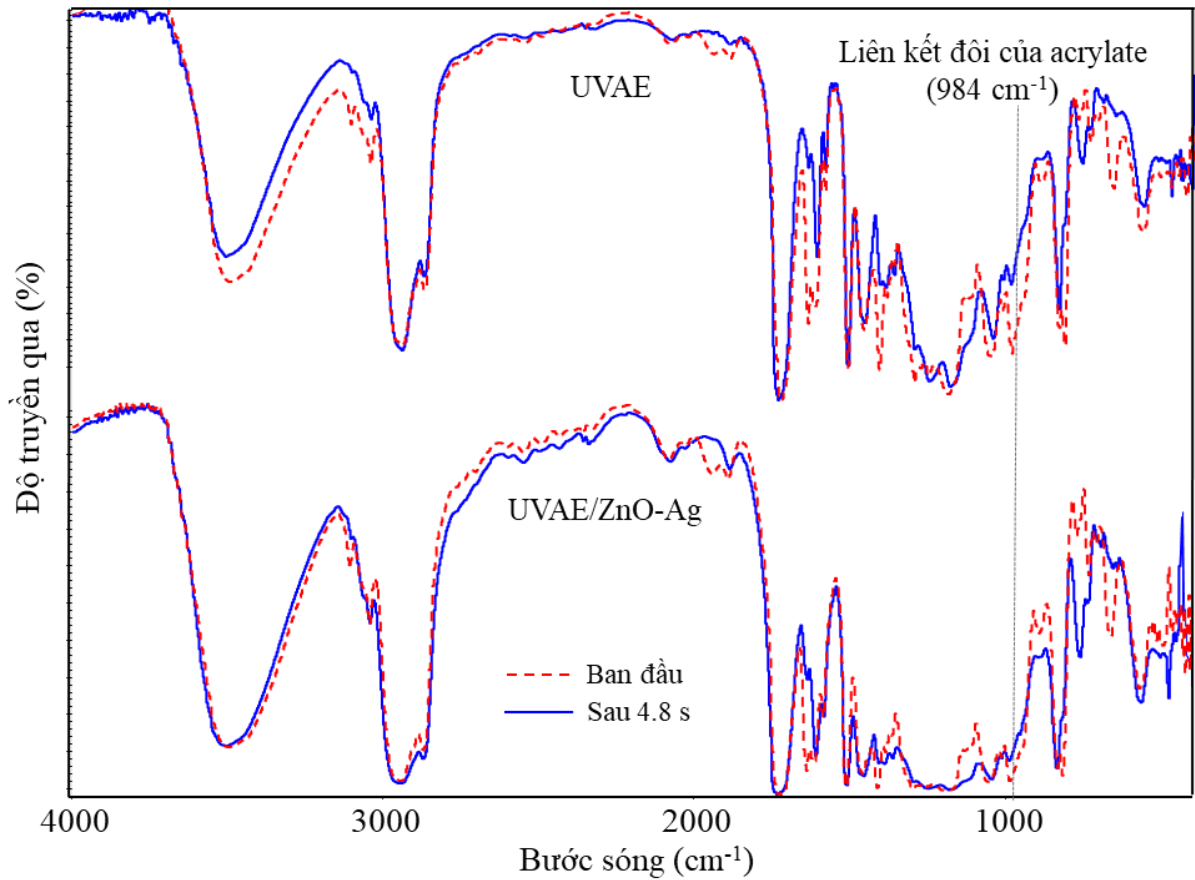
3.2.1.1. Sự chuyển hóa của nhóm acrylate trong các lớp phủ khô mạch quang theo thời gian khô mạch

Phổ hồng ngoại của lớp phủ epoxy acrylate khô mạch quang không chứa hạt nano lai ZnO-Ag (UVAE) và lớp phủ epoxy acrylate khô mạch quang có chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAE/ZnO-Ag) trước và sau 4,8 s chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3.12. Phổ hồng ngoại của lớp phủ urethane acrylate khô mạch quang không chứa hạt nano lai ZnO-Ag (UVAU) và lớp phủ urethane acrylate khô mạch quang có chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAU/ZnO-Ag) trước và sau 4,8 s chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3.13.

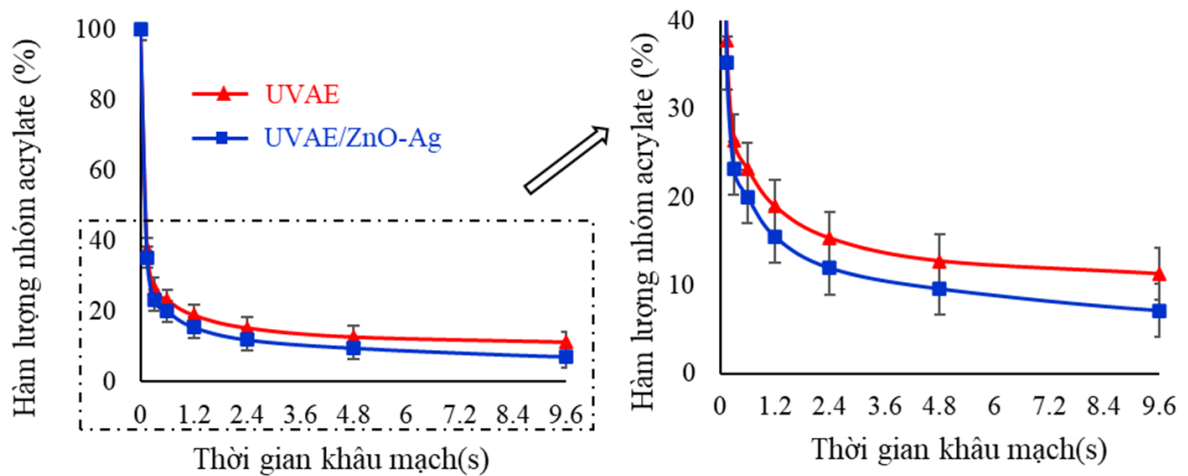
Hình 3.12 và 3.13 cho thấy sau 4,8 giây tiếp xúc với tia tử ngoại, các dải IR ở 1632, 1409, 984 và 811 cm^{-1} được gán cho các liên kết đôi của các nhóm acrylate trong phân tử BGDM, E.284 và HDDA giảm đi. Trong số đó, đối với hệ urethane acrylate, dải

hấp thụ ở 811 cm^{-1} được chọn để nghiên cứu định lượng sự biến đổi của các nhóm acrylate trong suốt quá trình khô mạch của các lớp phủ vì nó giảm rõ rệt nhất. Đối với hệ epoxy acrylate, dải hấp thụ ở 811 cm^{-1} bị xen phủ bởi các dải đặc trưng của vòng benzene, dải hấp thụ ở 984 cm^{-1} sụt giảm rõ ràng nhất nên được chọn để nghiên cứu định lượng.

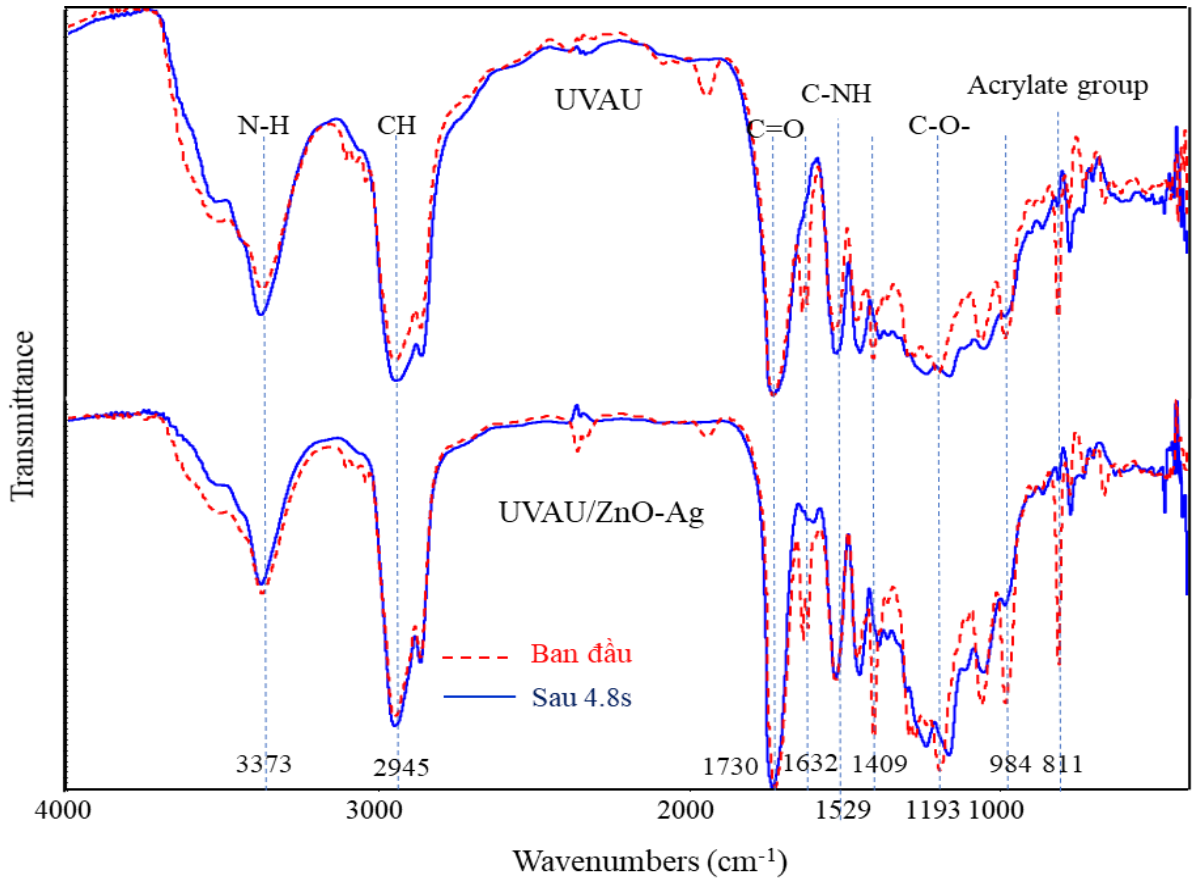
Như thể hiện trên Hình 3.14 và 3.15, quá trình chuyển hóa của các nhóm acrylate diễn ra nhanh chóng trong 0,15 giây đầu tiên và sau đó chậm lại. Độ chuyển hóa liên kết đôi acrylate ở lớp phủ chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAE/ZnO-Ag, UVAU/ZnO-Ag) cao hơn so với ở lớp phủ không có hạt nano lai ZnO-Ag (UVAE, UVAU). Sau 4,8 giây tiếp xúc với tia tử ngoại, hầu hết các liên kết đôi acrylate được chuyển hóa: 87,24% và 90,39% đối với các lớp phủ epoxy acrylate không chứa hạt nano (UVAE) và chứa 2% hạt nano (UVAE/ZnO-Ag) và chuyển hóa lần lượt là 93,53% và 95,82% đối với các lớp phủ urethane acrylate không chứa hạt nano (UVAU) và chứa 2% hạt nano (UVAU/ZnO-Ag). Như vậy, các hạt nano ZnO-Ag đã tăng cường sự chuyển hóa của các liên kết đôi acrylate.



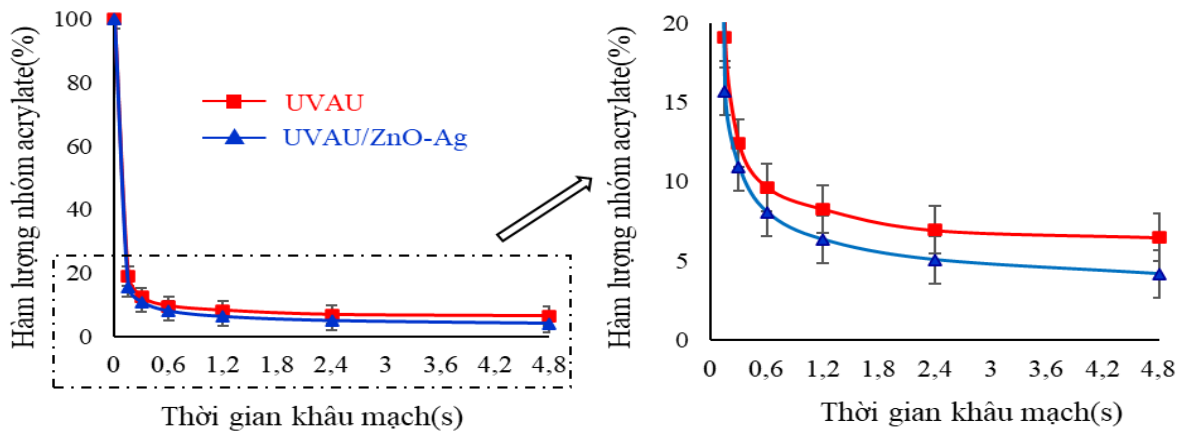
Hình 3.12 Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trước và sau 4,8 s chiếu bức xạ tử ngoại



Hình 3.13 Hàm lượng các nhóm acrylate còn lại của các lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang



Hình 3.14 Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trước và sau 4,8 s chiếu bức xạ tử ngoại



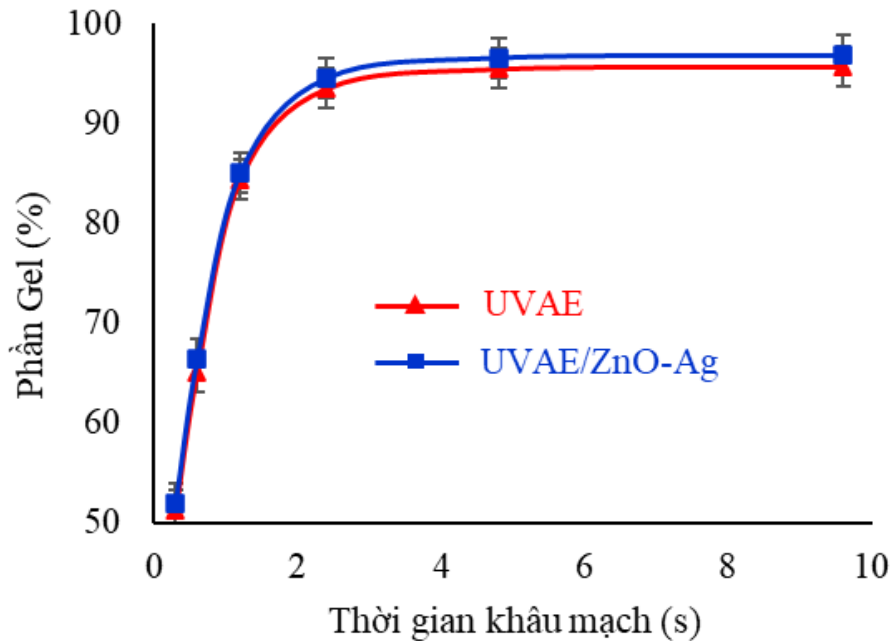
Hình 3.13 Hàm lượng các nhóm acrylate còn lại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang

*Nhân xét: Từ kết quả khảo sát khâu mạch trên có thể giải thích rằng đối với chất khơi mào quang (I.184) rất nhạy cảm với bức xạ của tia UV [12], dưới tác dụng bức xạ tia UV của đèn thủy ngân cao áp trong thiết bị UV Fusion, các chất khơi mào quang ở nồng độ cao (tỉ lệ 3%) đã bị phân huỷ thành các gốc tự do. Sau đó, các gốc tự do này có tác dụng khơi mào cho phản ứng trùng hợp của các liên kết đôi acrylate. Với sự có mặt của các hạt nano 2% ZnO-Ag trong lớp phủ thì việc chuyển đổi liên kết acrylate bị ảnh hưởng do khả năng xúc tác quang của hạt ZnO-Ag. Hiệu ứng xúc tác quang này tương tự như của các hạt A-TiO₂, ZnO,... [122], [123]. Tuy nhiên, hạt ZnO khi gắn thêm các hạt Ag thì khả năng xúc tác quang đã được tăng cường. Cơ chế xúc tác quang của hạt ZnO-Ag có thể được giải thích là khi được chiếu xạ với một nguồn năng lượng cao hơn năng lượng vùng cấm của nó thì dẫn đến sự hấp thụ photon và kích thích một điện tử (e⁻) từ vùng hoá trị (VB) sang vùng dẫn (CB) và để lại một lỗ trống (h⁺) trong vùng hoá trị. Các điện tử (e⁻) và lỗ trống (h⁺) sẽ phản ứng với các chất có nhóm chức hydroxyl, nước và phân tử oxy ... có trên bề mặt để tạo ra gốc hydroxyl ([•]OH). Sau đó, các gốc này sẽ tham gia vào phản ứng trùng hợp và đóng vai trò như một chất khơi mào quang từ đó dẫn đến sự gia tăng của quá trình chuyển đổi liên kết đôi acrylate hình thành lớp phủ.

3.2.1.2. Sự biến đổi phân gel của các lớp phủ khâu mạch quang trong quá trình khâu mạch

Việc xác định phần gel của lớp phủ trong quá trình khâu mạch quang giúp chúng ta nghiên cứu thêm về ảnh hưởng của sự có mặt các hạt nano đến lớp phủ. Kết quả phân tích phần gel của lớp phủ dựa trên hệ nhựa epoxy acrylate được trình bày trong Hình 3.16. Quan sát Hình 3.16 ta thấy, khi chiếu tia UV được 0,3s thì phần gel của lớp phủ bắt đầu xuất hiện. Phần gel của lớp phủ tăng nhanh trong 2,4s chiếu UV đầu tiên và sau 2,4s tốc độ tăng trưởng chậm dần. Sau khi chiếu UV được 4,8s thì phần gel gần như đạt giá trị tối đa khoảng 95,45% và 96,53% tương ứng với lớp phủ (UVAE) và lớp phủ chứa 2% hạt nano ZnO-Ag (UVAE/ZnO-Ag). Nhận thấy sự có mặt của hạt nano lai ZnO-Ag đã làm tăng giá trị phần gel của lớp phủ. Lý do có thể được giải thích rằng nhờ hoạt tính

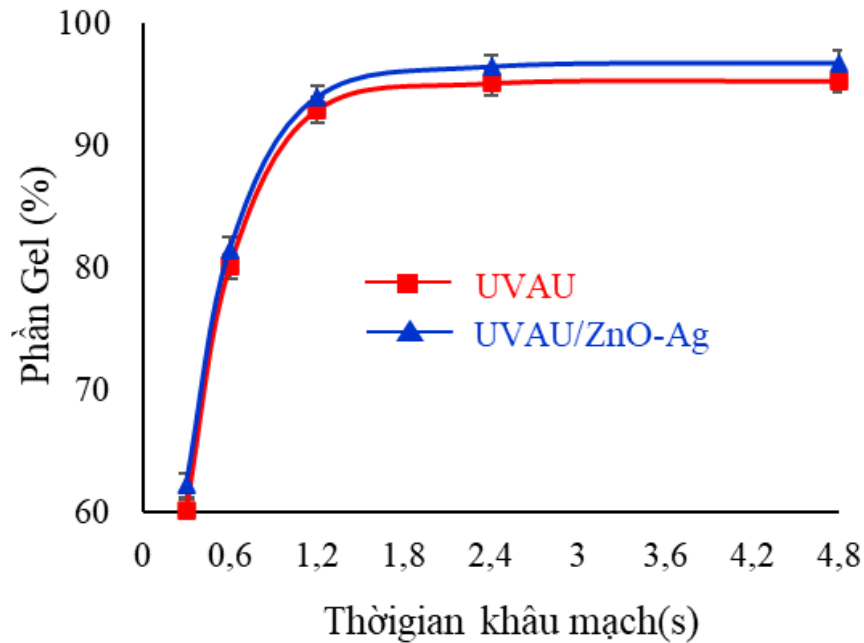
quang xúc tác của hạt nano lai ZnO-Ag đã góp phần thúc đẩy quá trình phản ứng trùng hợp tạo các liên kết ngang của lớp phủ.



Hình 3.14 Sự biến đổi phần gel của lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang

Hình 3.17 trình bày kết quả phân tích phần gel của hệ nhựa urethane acrylate không chứa hạt (UVAU) và có mặt của 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAU/ZnO-Ag). Từ hình này cho thấy, sau 0,3s chiếu tia tử ngoại thì phần gel của cả lớp phủ không chứa và chứa hạt nano lai bắt đầu xuất hiện. Phần gel của cả hai loại lớp phủ tăng nhanh trong 1,2s đầu tiên, sau đó chậm dần lại, phần gel của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag tăng nhanh hơn so với lớp phủ UVAU. Sau 4.8s chiếu UV, phần gel của lớp phủ đạt được giá trị cao nhất khoảng 95,3% đối với lớp phủ UVAU và 96,7% đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag. Như vậy, với sự có mặt hạt nano lai ZnO-Ag đã làm tăng phần gel của lớp phủ.

*Nhân xét: Nhận thấy rằng với cả 2 hệ nhựa acrylate, khi có thêm hạt ZnO-Ag, phần gel của lớp phủ tăng cao hơn so với lớp phủ không chứa hạt. Lý do có thể được giải thích rằng nhờ hoạt tính quang xúc tác của hạt ZnO-Ag đã góp phần thúc đẩy quá trình phản ứng trùng hợp tạo các liên kết ngang của lớp phủ.



Hình 3.15 Sự biến đổi phần gel của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang

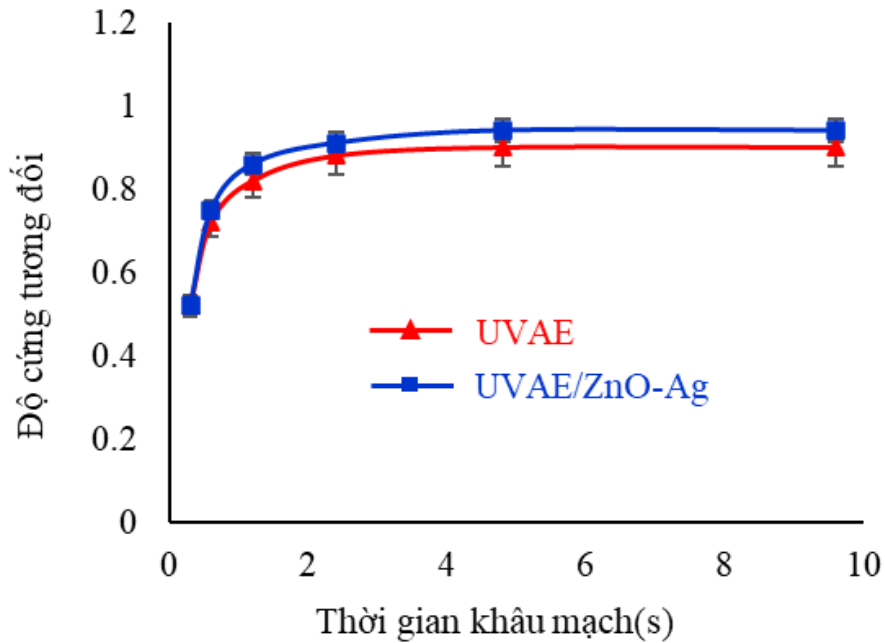
3.2.1.3. Sự biến đổi độ cứng tương đối của các lớp phủ khô mạch quang trong quá trình khô mạch

Trong quá trình khô mạch quang, hỗn hợp nhựa ban đầu ở dạng lỏng sau khi được chiếu tia UV sẽ chuyển thành một lớp màng polymer ba chiều vì vậy độ cứng của lớp phủ sẽ được tăng dần lên. Đối với nhựa nhiệt rắn, độ cứng của lớp phủ tăng lên cùng với mật độ liên kết ngang của màng và do đó có thể nghiên cứu phản ứng trùng hợp bằng cách theo dõi sự tăng trưởng độ cứng tương đối của màng trong quá trình khô mạch.

Kết quả phân tích sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ UVAE và lớp phủ UVAE/ZnO-Ag được trình bày trên Hình 3.18.

Trên Hình 3.18 cho thấy độ cứng tương đối của lớp phủ tăng nhanh trong 1,2s chiếu tia tử ngoại đầu tiên và tốc độ tăng chậm dần sau 3,6s tiếp theo. Sau 4,8s chiếu tia tử ngoại, độ cứng tương đối của lớp phủ đạt giá trị cao nhất khoảng 0.9 và 0.94 tương ứng với lớp phủ UVAE và lớp phủ UVAE/ZnO-Ag. Sau 4,8s độ cứng của lớp phủ gần

như không tăng nữa. Thấy rằng khi thêm hạt nano lai ZnO-Ag làm tăng nhẹ độ cứng tương đối của lớp phủ.

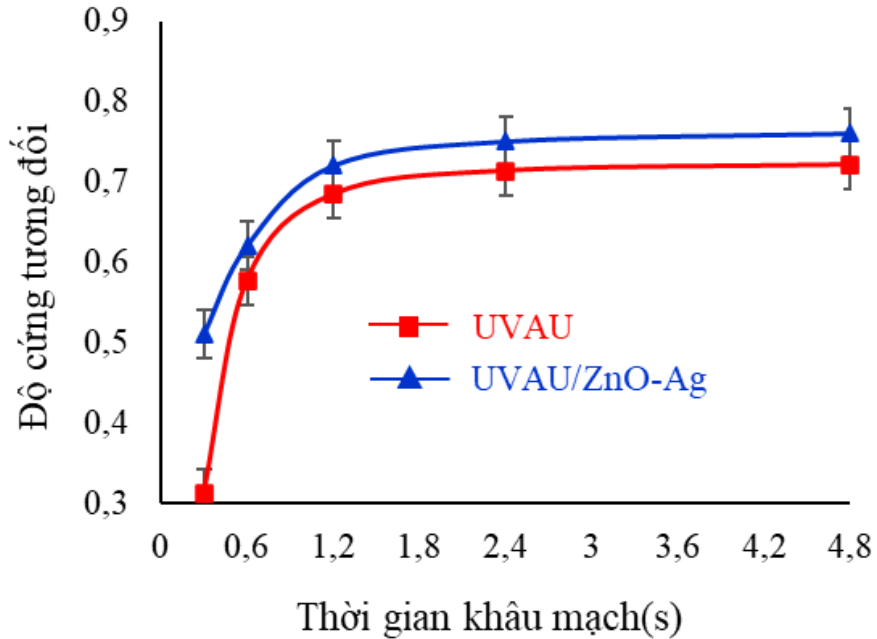


Hình 3.16 Sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ UVAE và UVAE/ZnO-Ag trong quá trình khô mạch quang

Sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ dựa trên hệ nhựa urethane acrylate (UVAU) và (UVAU/ZnO-Ag) trình bày trên Hình 3.19.

Từ hình này cho thấy, độ cứng tương đối cũng tăng nhanh trong 1,2s chiếu tia tử ngoại đầu tiên, sau đó tăng chậm dần lại. Độ cứng của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag có giá trị cao hơn so với lớp phủ UVAU. Sau 4,8s khô mạch quang, độ cứng tương đối đạt giá trị cao nhất khoảng 0,72 và 0,76 tương ứng với lớp phủ UVAU và lớp phủ UVAU/ZnO-Ag. Vì vậy việc kết hợp thêm 2% hạt nano lai ZnO-Ag vào màng đã làm tăng độ cứng tương đối của lớp phủ.

*Nhận xét: Có thể giải thích rằng các hạt nano đó lấp đầy các khoảng trống và khuyết tật của lớp phủ, từ đó làm cho lớp phủ trở nên chặt chẽ hơn nên độ cứng tương đối của lớp phủ tăng lên. Mặt khác, còn có thể được giải thích do hoạt động quang xúc tác của các hạt nano đã thúc đẩy quá trình tạo các liên kết ngang của lớp phủ tốt hơn.

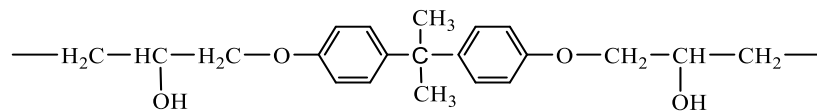
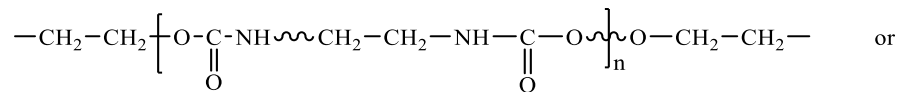
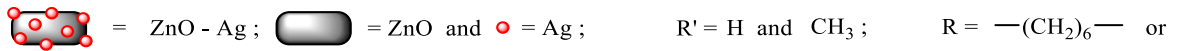
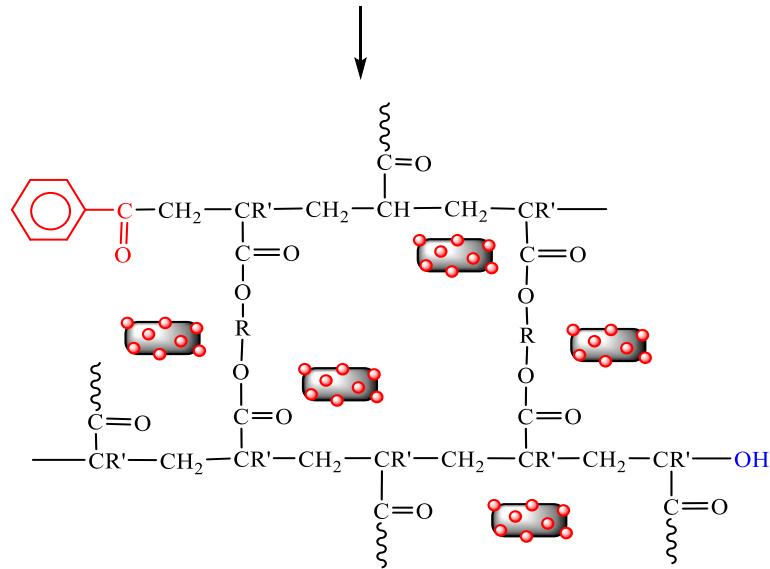
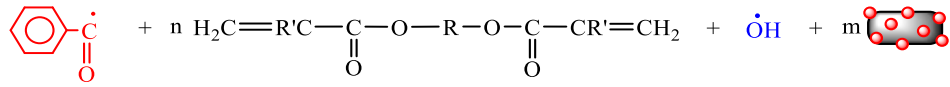
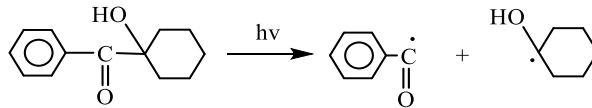
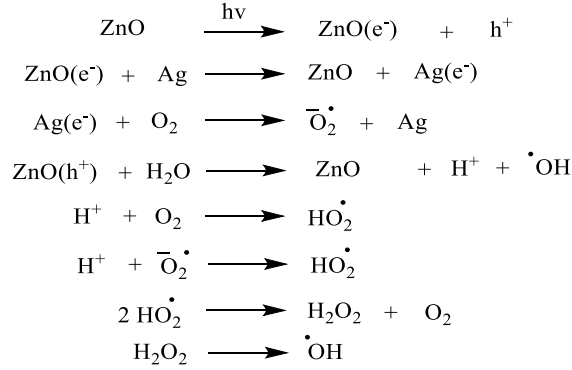


Hình 3.17 Sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong qua trình khô mạch quang

Khi so sánh với độ cứng tương đối của lớp phủ dựa trên hệ nhựa epoxy acrylate, ta thấy các giá trị độ cứng tương đối của các lớp phủ dựa trên hệ nhựa urethane acrylate đều thấp hơn mặc dù độ chuyển hóa của nhóm acrylate cao hơn. Điều này được giải thích bên cạnh sự phụ thuộc vào mật độ khâu lưới, độ cứng tương đối còn phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của loại nhựa tiền chất. Đối với các lớp phủ dựa trên hệ nhựa epoxy acrylate, do có cấu trúc các vòng thơm cứng chắc nên độ cứng của lớp phủ cao hơn.

Trên cơ sở các kết quả phân tích thu được của quá trình chuyển đổi liên kết đôi acrylate, sự thay đổi của độ cứng tương đối và phần gel của các hệ nhựa epoxy acrylate và urethane acrylate khâu mạch quang trong trường hợp không có và có mặt của vật liệu lai nano ZnO-Ag, có thể xác định rằng phản ứng trùng hợp khâu mạch quang của lớp phủ bị ảnh hưởng đáng kể bởi sự hiện diện của các hạt nano lai ZnO-Ag. Mô tả cơ chế của phản ứng trùng hợp quang của các hệ nhựa epoxy acrylate và urethane acrylate khâu mạch quang với sự có mặt của các hạt nano lai ZnO-Ag được trình bày trong sơ đồ 3.1.

Cơ chế khâu mạch xúc tác quang của lớp phủ chứa các hạt nano lai ZnO-Ag

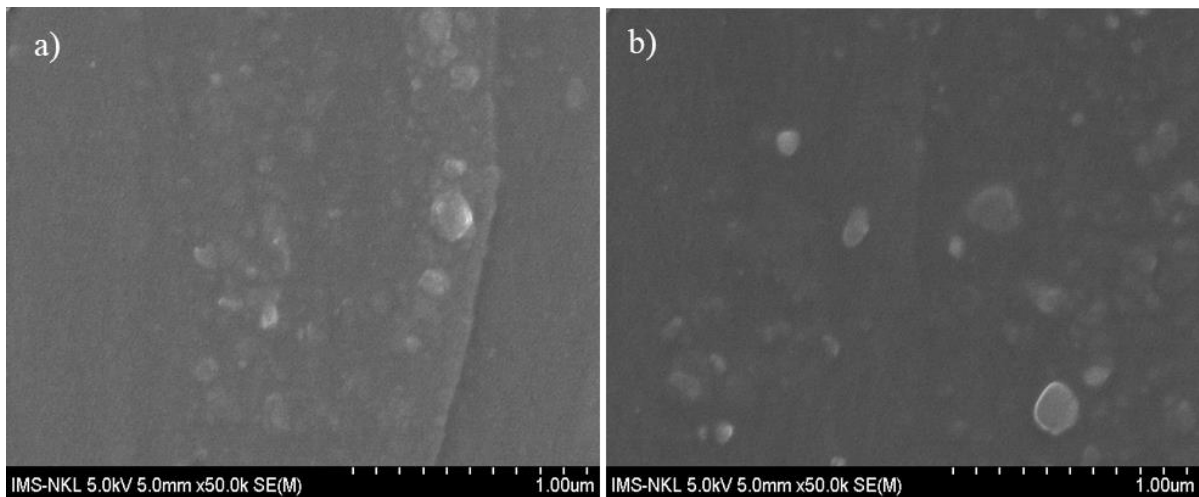


Sơ đồ 3.1 Cơ chế khâu mạch xúc tác quang của các lớp phủ khâu mạch quang

3.2.2. Hình thái học của các lớp phủ khô mạch quang chứa hạt nano lai ZnO-Ag

Hình thái cấu trúc của lớp phủ được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích FE-SEM. Hình 3.20 là ảnh FE-SEM mặt cắt ngang của các lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy acrylate và urethane acrylate đều chứa 2% hạt nano ZnO-Ag.

Từ Hình 3.20 cho thấy lớp phủ có cấu trúc chặt chẽ, không có các vết nứt và khuyết tật. Các hạt nano lai khi đưa vào màng không có sự kết đám lớn và phân tán tốt trong nền polymer với kích thước từ 50-200 nm. Sự phân tán tốt của các hạt nano lai có thể được giải thích do bề mặt của các hạt nano lai được bao bọc bởi các chất hoạt động bề mặt oleylamine nên chúng phân tán tốt trong hỗn hợp nhựa lỏng ban đầu.



Hình 3.18 Ảnh FE-SEM mặt cắt ngang của lớp phủ khô mạch quang chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag: Lớp phủ UVAE/ZnO-Ag(a) và lớp phủ UVAU/ZnO-Ag (b)

3.2.3. Ảnh hưởng của các hạt nano lai đến tính chất cơ lý của các lớp phủ khô mạch quang

Kết quả phân tích các tính chất cơ lý của các lớp phủ dựa trên hệ nhựa epoxy acrylate và urethane acrylate với hàm lượng hạt nano khác nhau (từ 0 đến 4%) được trình bày trên Bảng 3.2 và 3.3.

Từ các bảng trên ta thấy khi tăng hàm lượng nano lai ZnO-Ag đến 2%, các tính chất cơ lý (độ bền va đập, độ mài mòn cát rơi và độ bám dính) của cả hai loại lớp phủ

đều tăng lên, cụ thể độ bền va đập, độ bền mài mòn và độ cứng tương đối của lớp phủ epoxy acrylate tăng từ 40 Kg.cm, 98,7 L/mil và 0,90 lên 60 Kg.cm, 131,6 L/mil và 0,94 (Bảng 3.2). Mặt khác, độ bền va đập, độ bền mài mòn và độ cứng tương đối của lớp phủ urethane acrylate tăng từ 30 Kg.cm, 95,3 L/mil và 0,72 lên 50 Kg.cm, 121,5 L/mil và 0,76 (Bảng 3.3). Khi tiếp tục tăng hàm lượng nano lai ZnO-Ag đến 4%, các tính chất cơ lý của cả hai loại lớp phủ đều giảm đi. Cụ thể thể độ bền va đập, độ bền mài mòn và độ cứng tương đối của lớp phủ epoxy acrylate giảm từ 60 Kg.cm, 131,6 L/mil và 0,94 xuống 45 Kg.cm, 105,2 L/mil và 0,91 còn độ bền va đập, độ bền mài mòn và độ cứng tương đối của lớp phủ urethane acrylate giảm từ 50 Kg.cm, 121,5 L/mil và 0,76 xuống 40 Kg.cm, 96,7 L/mil và 0,73.

Bảng 3.2 Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy acrylate

TT	Tính chất cơ lý	Hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag trong lớp phủ, %				
		0	0,5	1	2	4
1	Độ bền va đập, Kg.cm	40	45	50	60	45
2	Độ mài mòn cát rơi, L/mil	98,7	110,5	121,3	131,6	105,2
3	Độ cứng tương đối	0,90	0,91	0,92	0,94	0,91

Bảng 3.3 Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của lớp phủ trên cơ sở nhựa urethane acrylate

TT	Tính chất cơ lý	Hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag trong lớp phủ, %				
		0	0,5	1	2	4
1	Độ bền va đập, Kg.cm	30	40	45	50	40

2	Độ mài mòn cát roi, L/mil	95,3	99,8	112,7	121,5	96,7
3	Độ cứng tương đối	0,72	0,74	0,75	0,76	0,73

Việc bổ sung hạt nano lai ZnO-Ag vào nền polymer đã cải thiện tính chất cơ lý của lớp phủ có thể được lý giải bởi hai lý do: (1) các hạt nano lai cứng chắc, có độ bền cơ học cao hơn nên có tác dụng gia cường, (2) có thể do khi có mặt các hạt nano làm cho cấu trúc màng sơn trở nên chặt chẽ hơn. Có thể vì lý do này mà các tính chất cơ học của lớp phủ tăng lên khi tăng các hạt nano từ 0 lên 2% khối lượng. Tuy nhiên việc bổ sung ở hàm lượng cao hơn, các hạt nano lai có xu hướng sự kết tụ do đó giảm lực tương tác giữa các hạt nano lai với chất nền polymer nên tính chất cơ học của lớp phủ có xu hướng giảm. Ngoài ra, ở hàm lượng hạt nano lai > 2%, độ nhám bề mặt của lớp phủ tăng lên quá mức, làm tăng lực ma sát đối với các quả cầu của con lắc trong dụng cụ đo độ cứng tương đối và do đó độ cứng tương đối của lớp phủ giảm.

Như vậy kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của các lớp phủ cho thấy ở hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag 2% lớp phủ có tính chất cơ lý tốt nhất. Nên hàm lượng này được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

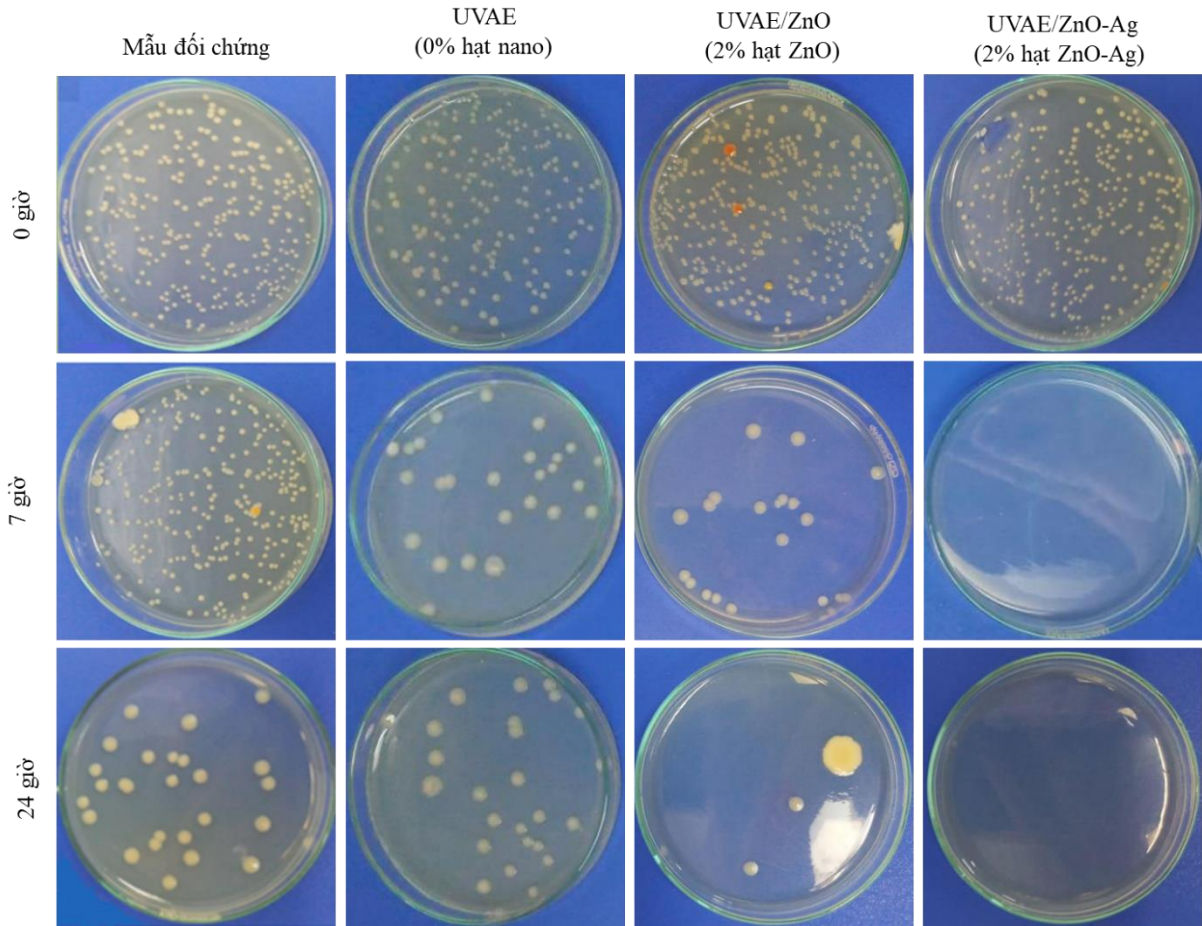
Lớp phủ khô mạch quang dựa trên hệ nhựa epoxy acrylate có tính chất cơ lý, bền hóa chất cao nhưng kém bền thời tiết (do có cấu trúc bao gồm nhiều vòng bezen) nên thường được lựa chọn cho các ứng dụng trong nhà như ván sàn, đồ nội thất,... ngược lại lớp phủ khô mạch quang dựa trên hệ nhựa urethane acrylate có bền thời tiết cao nên thích hợp cho các ứng dụng ngoài trời. Trong luận án này, lớp phủ khô mạch quang dựa trên hệ nhựa epoxy acrylate được lựa chọn để nghiên cứu chức năng kháng khuẩn, còn lớp phủ khô mạch quang dựa trên hệ nhựa urethane acrylate được lựa chọn để nghiên cứu chức năng tự làm sạch và sự suy giảm xúc tác quang.

3.2.4. Hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ khô mạch quang UVAE/ZnO-Ag

Hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ epoxy acrylate khô mạch quang chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAE/ZnO-Ag) đã được thử nghiệm bằng phương pháp đếm khuẩn

lạc với chủng vi khuẩn *E. coli*. Khả năng sống sót của chủng vi khuẩn *E. coli* trên các phiến kính tại thời điểm 0 giờ, 7 giờ và 24 giờ được trình bày trên Hình 3.21 và Bảng 3.4. Hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ epoxy acrylate khâu mạch quang không chứa hạt nano lai (UVAE) và chứa 2% hạt nano ZnO (UVAE/ZnO) cũng được tiến hành thử nghiệm đồng thời để so sánh.

Các mẫu được thử nghiệm ở cùng nồng độ vi khuẩn ban đầu và tiến hành khảo sát trong 24 giờ có chiếu sáng liên tục nhưng thấy rằng số lượng vi khuẩn *E. coli* trên các mẫu phân tích đều giảm sau 7 giờ thử nghiệm tuy nhiên sự suy giảm này khác biệt rõ rệt giữa các mẫu phân tích. Trên Hình 3.21 ta thấy dung dịch nuôi cấy tiếp xúc lớp phủ UVAE và lớp phủ UVAE/ZnO thì số lượng vi khuẩn trên đĩa chỉ giảm nhẹ, cụ thể vi khuẩn *E.coli* giảm từ 3.4×10^5 CFU/ml xuống còn 2.6×10^4 CFU/ml (đối với vật liệu thử nghiệm là lớp phủ UVAE) và 3.7×10^3 CFU/ml (đối với vật liệu thử nghiệm là lớp phủ UVAE/ZnO). Ngược lại ở mẫu vật liệu thử nghiệm là lớp phủ UVAE/ZnO-Ag, không xác định được sự hiện diện của vi khuẩn *E. coli* chỉ sau 7 giờ thí nghiệm. Tiếp tục thử nghiệm sau 24 giờ, số lượng vi khuẩn mẫu lớp phủ (UVAE) gần như không giảm nữa, nhưng đối với mẫu thử nghiệm là lớp phủ UVAE/ZnO tiếp tục giảm chỉ còn 72 CFU/ml. Trong điều kiện chiếu sáng, lớp phủ chứa 2% hạt nano ZnO có tính kháng khuẩn yếu và lớp phủ chứa 2% ZnO-Ag có tính kháng khuẩn mạnh, diệt được vi khuẩn trong thời gian ngắn. Như vậy, khả năng kháng khuẩn của lớp phủ khi kết hợp hạt nano lai ZnO-Ag tốt hơn rất nhiều so với lớp phủ chứa hạt nano ZnO. Có thể giải thích rằng, khi có thêm hạt nano Ag thì hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ đã được tăng cường do hiệu ứng diệt khuẩn mạnh mẽ của Ag mặc dù chỉ với hàm lượng nhỏ. Đặc biệt, khi Ag kết hợp với ZnO tạo thành cấu trúc lai thì hoạt tính xúc tác quang của hạt lai tốt hơn so với ZnO đơn lẻ, nên khả năng kháng khuẩn của hạt nano lai tốt hơn so với hạt nano ban đầu.



Hình 3.19 Ảnh của các mẫu thử kháng khuẩn tại thời điểm ban đầu, 7 giờ và sau 24 giờ thí nghiệm

Bảng 3.4 Số lượng vi khuẩn *E. coli* tại thời điểm ban đầu, sau 7 và 24 giờ thí nghiệm.

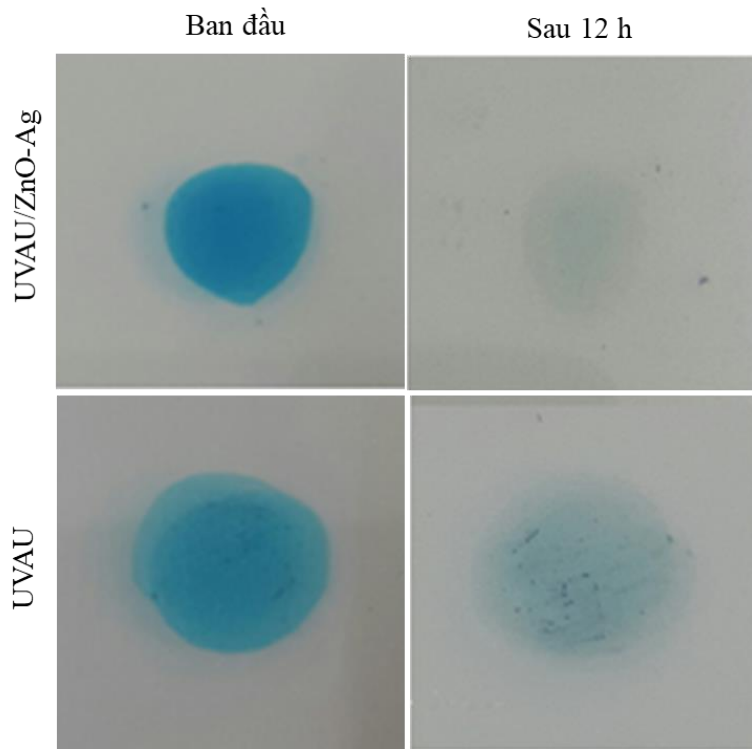
TT	Mẫi	Hàm lượng hạt nano, %	Số lượng vi khuẩn <i>E. coli</i> (CFU/ml)		
			Ban đầu	Sau 7 giờ	Sau 24 giờ
1	Mẫi đối chứng	0	$3,4 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$2,5 \times 10^3$
2	UVAE	0	$3,4 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$2,2 \times 10^3$

3	UVAE/ZnO	2	$3,4 \times 10^4$	$1,2 \times 10^3$	72
4	UVAE/ZnO-Ag	2	$3,4 \times 10^4$	0	0

3.2.5. Khả năng tự làm sạch của lớp phủ khô mạch quang UVAU/ZnO-Ag

Tính năng tự làm sạch của lớp phủ khô mạch quang UVAU/ZnO-Ag được thử nghiệm đối với 2 loại chất bẩn: (1) Methylene blue (MB) và (2) Hỗn hợp chất bẩn nhân tạo bao gồm: 85% hạt nano clay, 10% hạt silica, 3% bột than đen và 2% dầu nhớt.

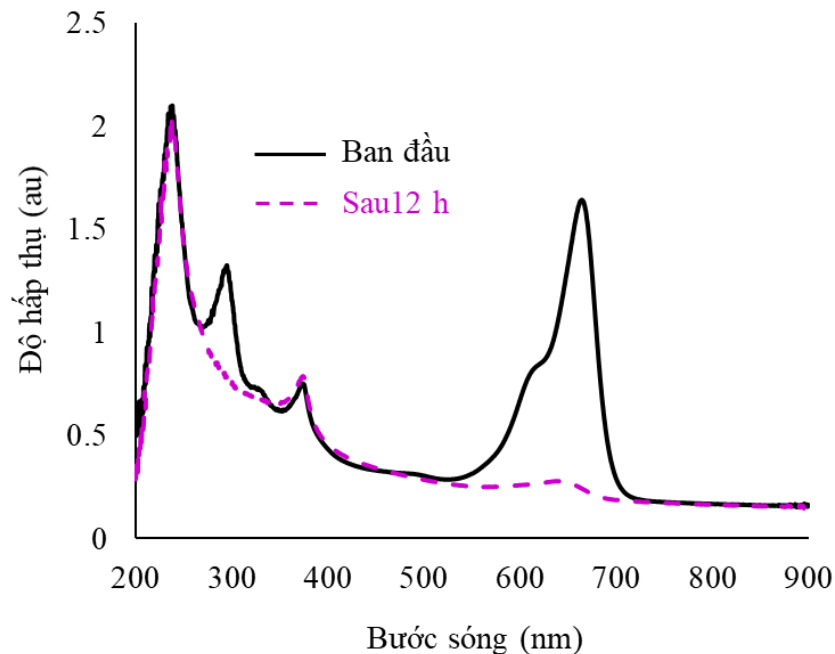
Ảnh chụp lớp phủ (UVAU/ZnO-Ag) đã được tạo lớp chất bẩn MB lúc ban đầu và sau 12 giờ chiếu tia tử ngoại trình bày trên Hình 3.22. Thử nghiệm tính năng tự làm sạch chất bẩn MB đối với lớp phủ (UVAU) cũng được tiến hành đồng thời để so sánh.



Hình 3.20 Ảnh chụp các lớp phủ UVAU/ZnO-Ag và UVAU đã phủ chất bẩn MB lúc ban đầu và sau 12 giờ tiếp xúc bức xạ tử ngoại.

Kết quả cho thấy, chất bẩn MB trên bề mặt lớp phủ (UVAU/ZnO-Ag) đã loại bỏ gần như hoàn toàn sau 12 giờ chiếu tia tử ngoại. Trong khi vết bẩn vẫn còn khá rõ trên bề mặt của lớp phủ (UVAU).

Phổ UV-Vis của lớp phủ (UVAU/ZnO-Ag) đã được phủ lớp MB lúc ban đầu và sau khi chiếu sáng 12 giờ chiếu tia tử ngoại trình bày trên Hình 3.23. Còn phổ UV-Vis của lớp phủ (UVAU) và đã được phủ lớp MB lúc ban đầu và sau khi chiếu sáng 12 giờ chiếu tia tử ngoại trình bày trên hình 3.24.

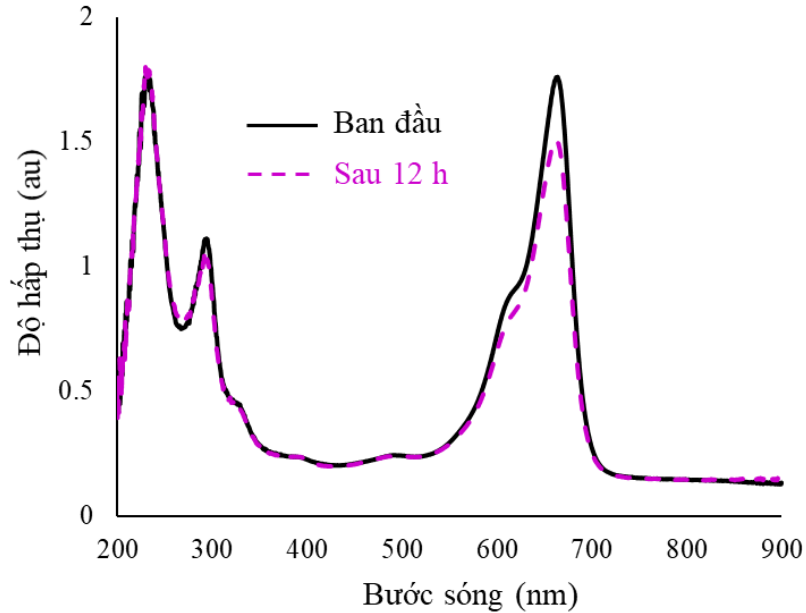


Hình 3.21 Phổ UV-vis của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag đã phủ chất bẩn MB lúc ban đầu và sau 12 giờ tiếp xúc bức xạ tử ngoại.

Từ Hình 3.23 trên ta thấy hấp thụ đặc trưng của MB ở vùng 500-700 nm sau 12 giờ chiếu tia tử ngoại gần như biến mất đối với mẫu thử lớp phủ (UVAU/ZnO-Ag), trong khi đó hấp thụ này chỉ giảm nhẹ đối với mẫu thử là lớp phủ (UVAU) được thể hiện trên Hình 3.24. Kết quả này một lần nữa khẳng định khả năng tự làm sạch mạnh mẽ của lớp phủ chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag.

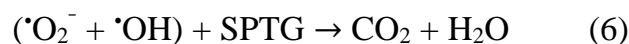
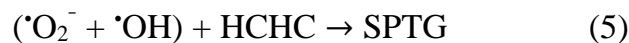
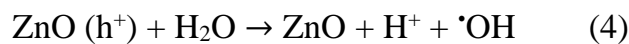
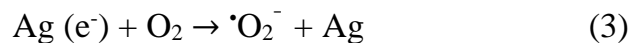
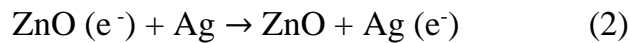
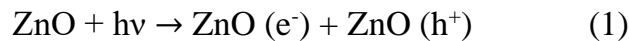
Sự khử màu MB trên bề mặt lớp phủ chứa hạt nano ZnO-Ag có thể được giải thích do 2 quá trình xảy ra: (i) hiệu ứng xúc tác quang của hạt ZnO-Ag và (ii) quá trình

quang phân dưới bức xạ UV [124], [125]. Kết quả là các quá trình này không chỉ làm mất khả năng bám dính của MB trên bề mặt lớp phủ mà còn làm giảm khả năng liên kết giữa các phân tử MB này.



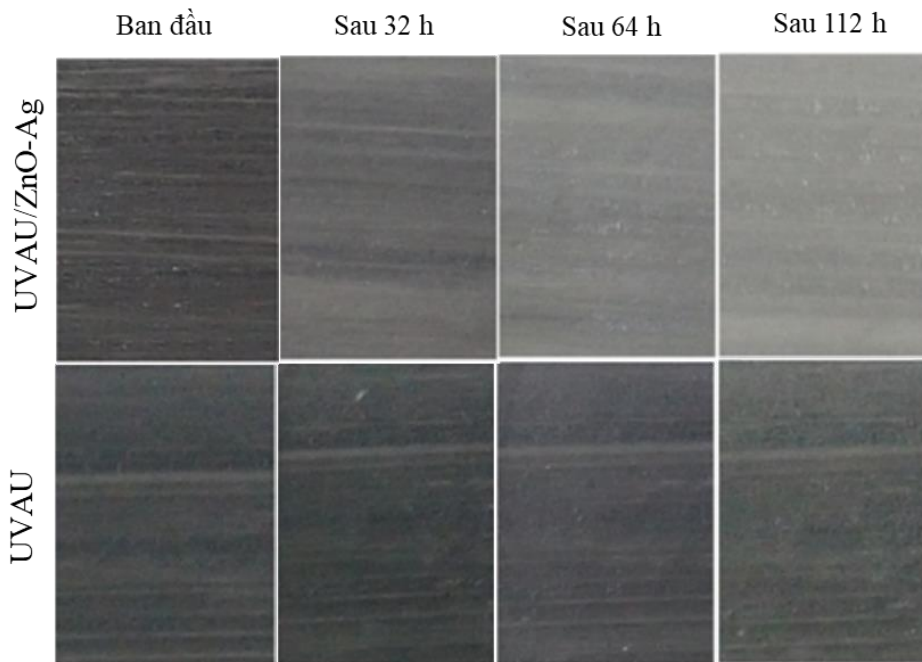
Hình 3.22 Phổ UV-vis của lớp phủ UVAU đã phủ chất bẩn MB lúc ban đầu và sau 12 giờ tiếp xúc bức xạ tử ngoại.

Cơ chế xúc tác quang của các hạt nano lai ZnO-Ag có thể được giải thích bằng các phương trình sau [67]:



Trong đó: HCHC: hợp chất hữu cơ, SPTG: sản phẩm trung gian

Ảnh chụp mẫu lớp phủ (UVAU/ZnO-Ag) đã được phủ hỗn hợp chất bản nhân tạo lúc ban đầu và sau 32, 64 và 112 giờ tiếp xúc tia tử ngoại được trình bày trên Hình 3.25. Hỗn hợp chất bản nhân tạo cũng được phủ lên bề mặt lớp phủ (UVAU) và được tiến hành thử nghiệm cùng với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag để so sánh. Đồng thời sự tổn thất khối lượng của hỗn hợp bản nhân tạo trong quá trình tiếp xúc với tia tử ngoại cũng được theo dõi. Kết quả thu được trình bày trên Hình 3.26.

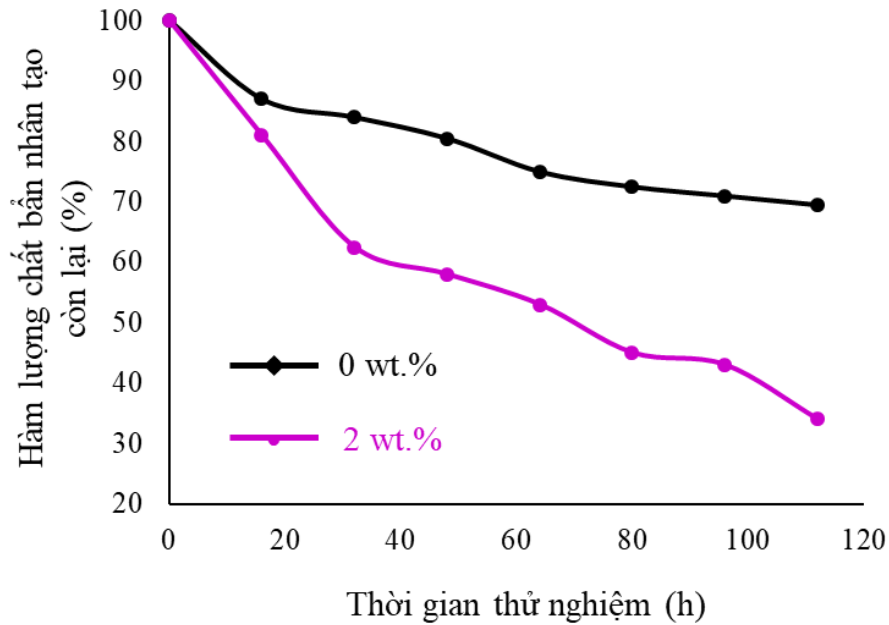


Hình 3.23 Hình ảnh bề mặt các mẫu lớp phủ đã phủ chất bản nhân tạo lúc ban đầu và sau 32, 64 và 112 giờ tiếp xúc tia tử ngoại.

Từ Hình 3.25 ta thấy màu tối của hỗn hợp chất bản nhân tạo trên bề mặt lớp phủ UVAU/ZnO-Ag bị mất màu rất rõ nét theo thời gian tiếp xúc với tia tử ngoại, trong khi màu sắc của bề mặt lớp phủ UVAU thay đổi rất ít.

Như có thể quan sát thấy trên Hình 3.26, sau 112 giờ chiếu tia tử ngoại, với sự có mặt của các hạt nano lai ZnO-Ag, chỉ khoảng 35% hỗn hợp chất bản nhân tạo còn lại trên bề mặt của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag, trong khi đó gần 70% hỗn hợp chất bản nhân tạo vẫn còn trên bề mặt của lớp phủ UVAU. Do đó, sự có mặt của các hạt nano lai ZnO-Ag đã góp phần vào đặc tính tự làm sạch của lớp phủ urethane acrylate. Trong thử

nghiệm gia tốc UV/CON, cơ chế tự làm sạch của lớp phủ cũng có thể bao gồm sự phân hủy quang xúc tác của chính polymer nền bằng các hạt nano lai xúc tác quang dẫn đến mất liên kết giữa chất bản với bề mặt lớp phủ và chất bản tự bong tróc khỏi bề mặt lớp phủ.

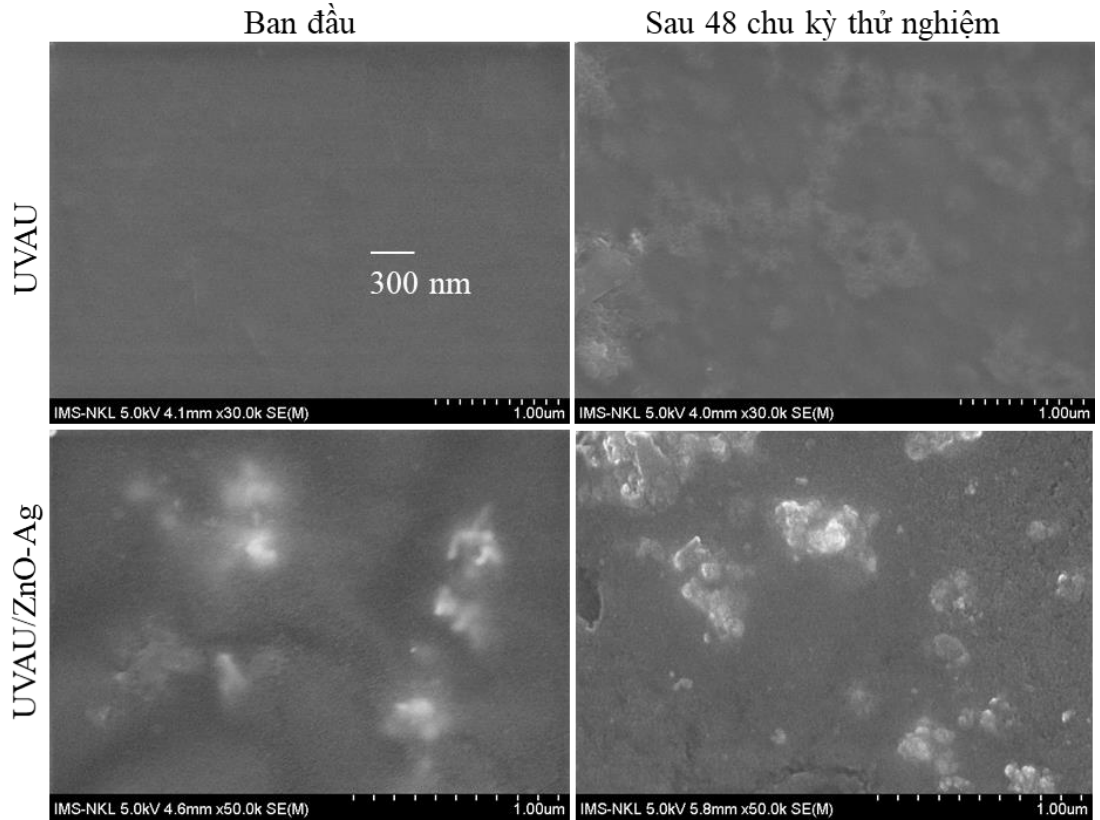


Hình 3.24 Sự suy giảm chất bản nhân tạo trong quá trình thử nghiệm bức xạ tử ngoại

3.2.6. Sự suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ khâu mạch quang UVAU/ZnO-Ag

Sự suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ urethane acrylate khâu mạch quang khi có mặt các hạt nano lai ZnO-Ag được nghiên cứu trong điều kiện tiếp xúc với môi trường thời tiết gia tốc và được đánh giá dựa trên các kết quả phân tích hình thái học, sự thay đổi cấu trúc hóa học và sự thay đổi khối lượng của lớp phủ.

Ảnh FE-SEM bề mặt của các lớp phủ trước và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc trình bày trên Hình 3.27. Từ Hình 3.27 ta thấy trước khi thử nghiệm bề mặt các lớp phủ tương đối đồng nhất. Tuy nhiên sau 48 chu kỳ lão hoá, bề mặt của các lớp phủ trở nên thô ráp hơn. Bề mặt của lớp phủ (UVAU) dường như có hiện tượng phân hóa, bề mặt của lớp phủ (UVAU/ZnO-Ag) bị bào mòn để lộ ra các hạt nano lai.

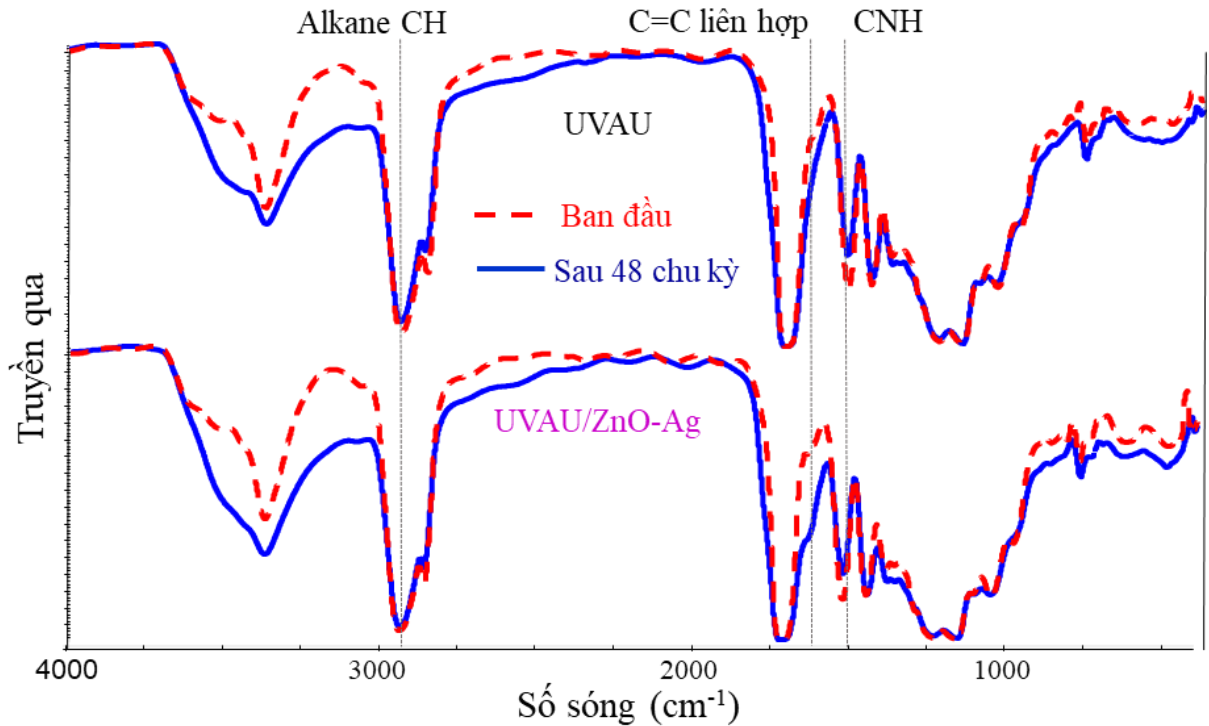


Hình 3.25 Ảnh FE-SEM của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48 giờ thử nghiệm thời tiết gia tốc

Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc trình bày trên Hình 3.28. Kết quả phân tích sự thay đổi các nhóm chức trong lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc trình bày trên Hình 3.29.

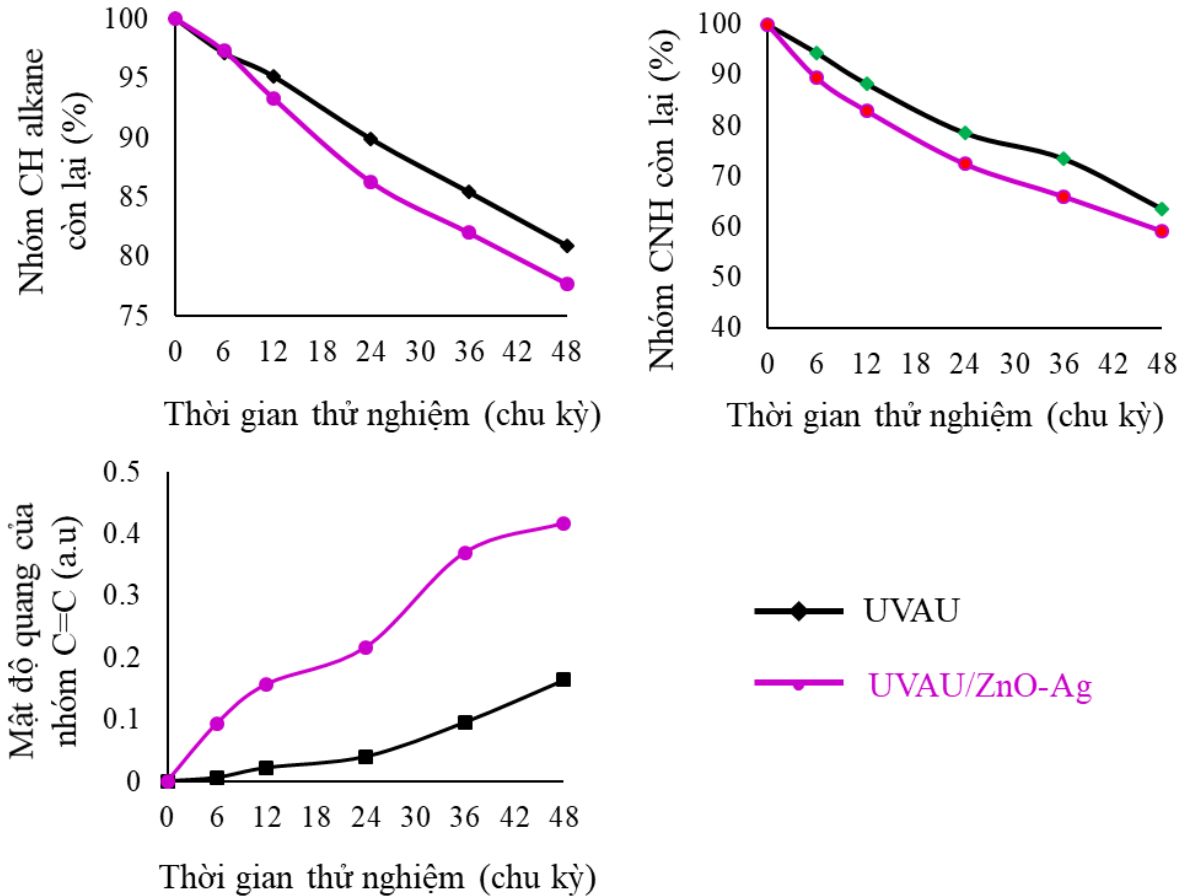
Như có thể thấy trên Hình 3.28, đối với lớp phủ UVAU, cường độ của một số dải hấp thụ giảm nhẹ. Trong khi đó, có sự gia tăng cường độ của dải hấp thụ ở 1620 cm^{-1} đã quan sát thấy đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag sau khi thử nghiệm suy giảm thời tiết. Hình 3.28 và 3.29 cho thấy dải hấp thụ đặc trưng C-H (trong nhóm alkane), sau khi thử nghiệm suy giảm thời tiết, cường độ của nó đã giảm đối với cả hai mẫu lớp phủ nhưng mức giảm nhiều hơn đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag. Một lời giải thích có thể là mặc dù hàm lượng của các nhóm alkane có thể giảm trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc, nhưng các nhóm carboxyl mới cũng có thể được tạo ra. Ngoài ra, như thể hiện trong

hình 3.28 thấy rằng đối với cả hai lớp phủ hàm lượng của các nhóm C = C liên hợp đã tăng lên khi tăng thời gian thử nghiệm suy giảm thời tiết. Mặt khác, đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag các nhóm C = C liên hợp càng tăng mạnh hơn.



Hình 3.26 Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc

Thấy rằng việc bổ sung 2% các hạt nano lai ZnO-Ag vào lớp phủ thì trọng lượng của lớp phủ giảm nhiều hơn (ở mức gần 8,3%) sau 48 chu kỳ thử nghiệm. Trong khi đó, trọng lượng của lớp phủ UVAU đã tăng lên trong 12 chu kỳ thử nghiệm đầu tiên, sau đó giảm xuống và chỉ mất đi 6% sau 48 chu kỳ thử nghiệm. Như vậy, quá trình quang hóa và thủy phân trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc có thể làm suy giảm các nhóm chức năng của lớp phủ, sau đó hình thành các phân tử cấp thấp và các nhóm chức năng mới khác. Trong nghiên cứu này, sự có mặt của vật liệu lai nano ZnO-Ag trong nền lớp phủ có thể ảnh hưởng đến sự thay đổi của các nhóm chức và sự giảm trọng lượng của lớp phủ. Phát hiện này đối với nghiên cứu sự tồn thất khối lượng phù hợp với dữ liệu từ nghiên cứu phổ hồng ngoại về những thay đổi hóa học trong lớp phủ.

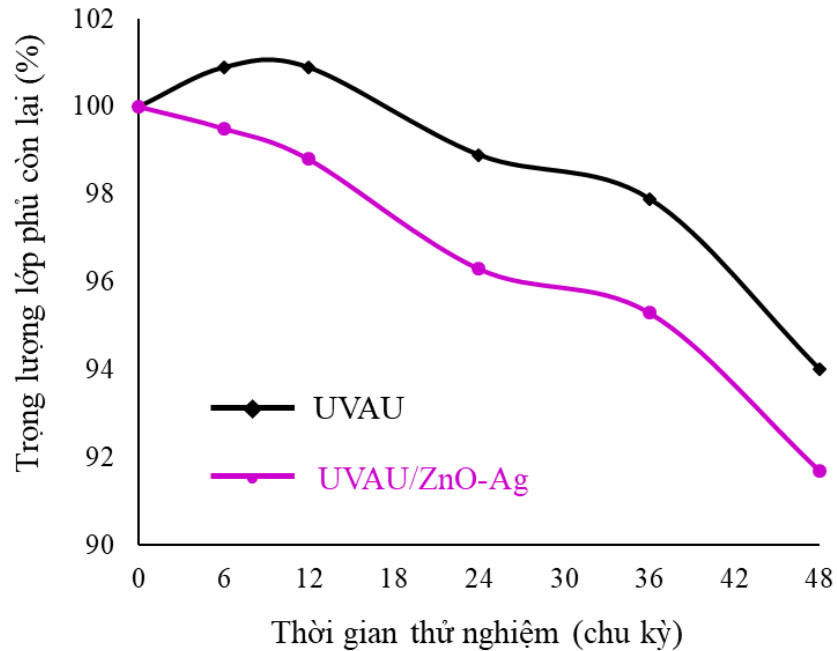


Hình 3.27 Sự thay đổi các nhóm chức trong lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc

Hình 3.30 trình bày sự thay đổi trọng lượng của các lớp phủ trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc.

Dựa trên tất cả các dữ liệu thu được ở trên và tham khảo các công trình đã công bố [117], [123], cơ chế phân hủy lớp phủ urethane acrylate khô mạch quang với sự có mặt của vật liệu nano lai ZnO-Ag được mô tả như dưới đây:

Khi tiếp xúc với tia tử ngoại, ZnO-Ag có thể bị kích thích và sau đó kết hợp với oxy và H₂O, dẫn đến tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Sau đó, gốc hydroxyl này có thể phản ứng với mạch polyme thông qua 3 con đường để phân hủy quang xúc tác ở các liên kết yếu lần lượt là a, b và c đã được đánh dấu trong sơ đồ 3.1.



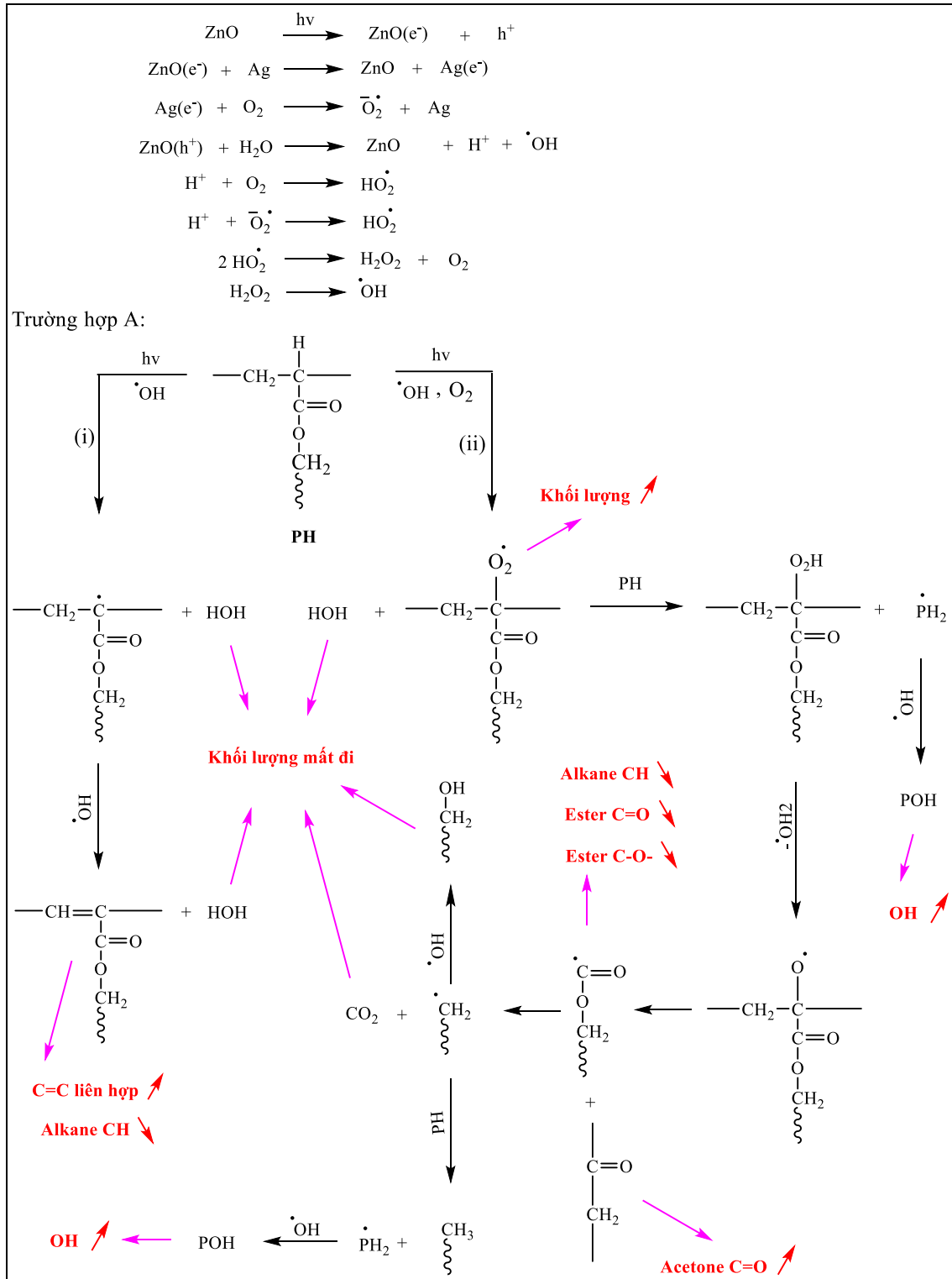
Hình 3.28 Sự tổn thất trọng lượng của các lớp phủ trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc

Cơ chế suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag được trình bày trên các Sơ đồ 3.2, 3.3 và 3.4.

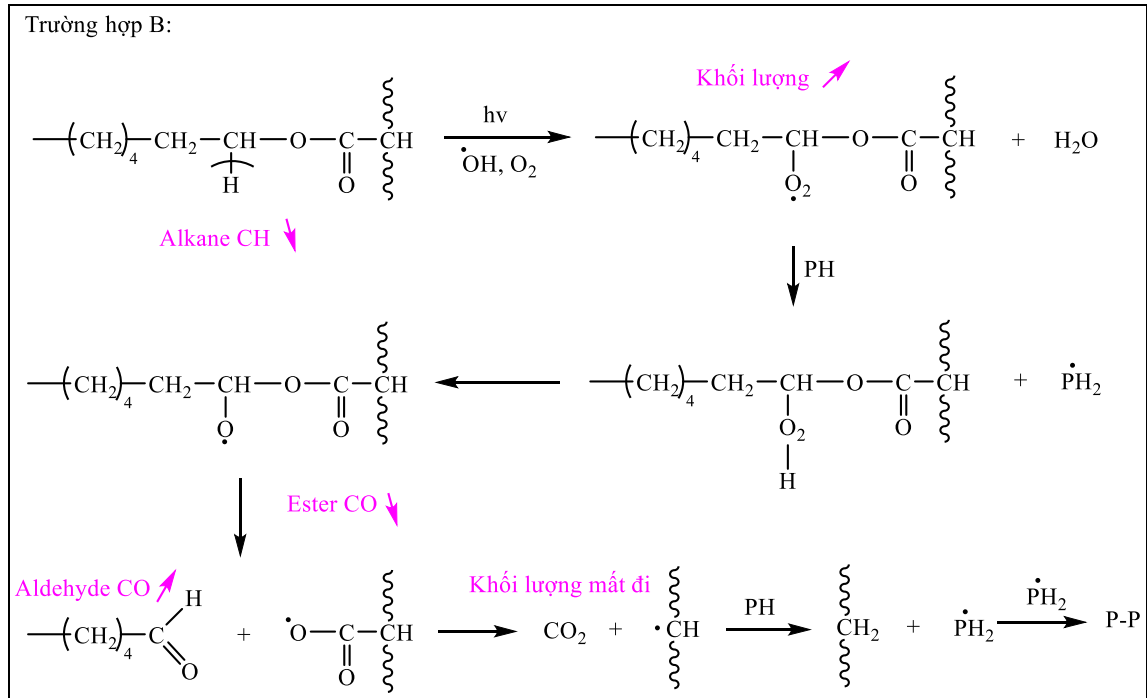
Đối với trường hợp A (Sơ đồ 3.2 - tại vị trí a trong sơ đồ 3.1), gốc hydroxyl có thể phản ứng với chuỗi polymer theo 2 cách như sau [117], [123]:

(i) Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thể phản ứng với nguyên tử H ở C_α để tạo ra HOH và gốc tự do C^*_α . Sau đó, một gốc tự do $\cdot\text{OH}$ khác có thể kết hợp với nguyên tử H ở nguyên tử C xung quanh, tạo ra HOH và hợp chất liên kết đôi liên hợp carbon-carbon;

Cơ chế suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ khô mach quang



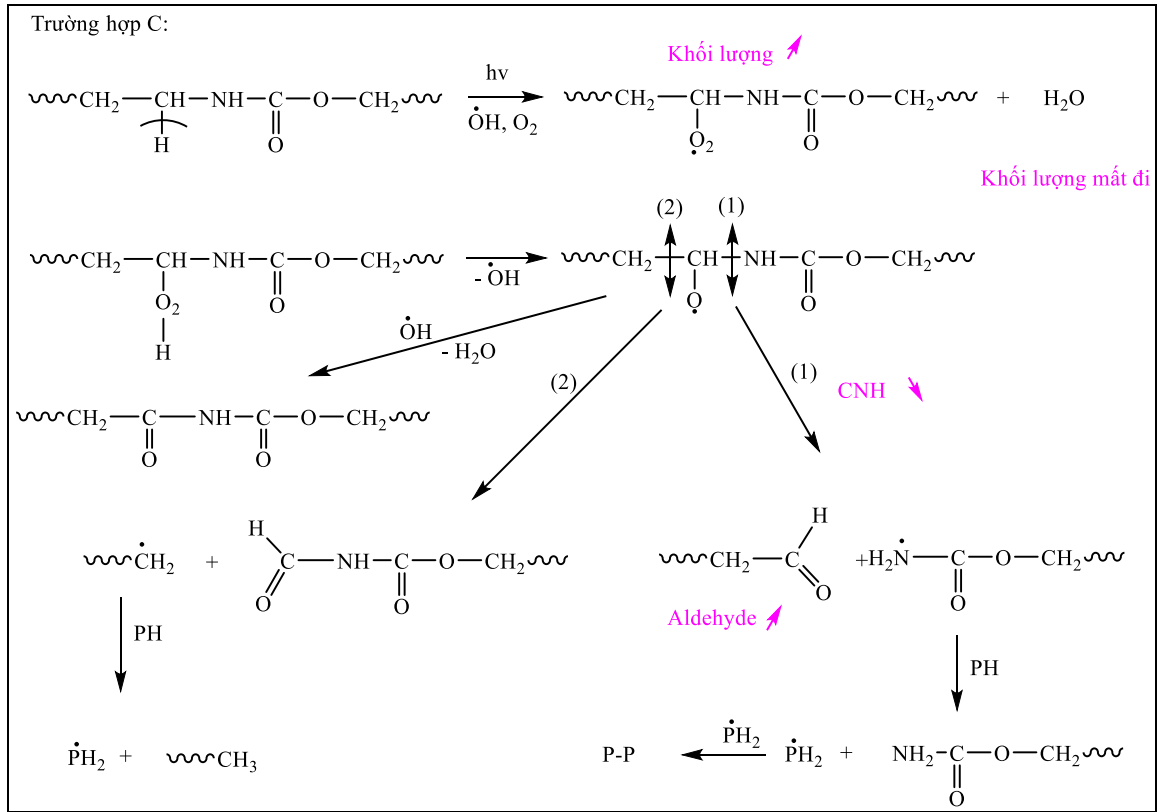
Sơ đồ 3.2 Cơ chế suy giảm xúc tác quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag: Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H tại C α (trường hợp A)



Sơ đồ 3.3 Cơ chế suy giảm thời tiết quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag; Sự suy giảm của các phân đoạn HDDA: Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H tại C bên cạnh nhóm -COO- (trường hợp B)

(ii) Sau khi gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với nguyên tử H ở C_α , oxy có thể tấn công gốc tự do C^\bullet_α . Kết quả là, trọng lượng lớp phủ có thể tăng tương ứng.

Vì sự phân mảnh mạch polymer có thể chiếm ưu thế nên không thể quan sát rõ ràng trong nghiên cứu tổn thất khối lượng (Hình 3.30). Do đó, các phản ứng này sẽ tiếp tục tạo ra các sản phẩm có trọng lượng phân tử thấp hơn. Cả hai con đường có thể diễn ra đồng thời nhưng mức độ ưu tiên chỉ phụ thuộc vào số lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Nếu lớp phủ suy giảm thời tiết theo con đường (i) thì tốc độ phản ứng có thể lớn hơn. Ngoài ra, con đường (ii) cũng có thể đề cập đến một phản ứng dây chuyền. Theo đề xuất, sự có mặt của hạt nano ZnO-Ag có thể tạo ra nhiều liên kết đôi liên hợp carbon-carbon và các nhóm hydroxyl hơn. Do đó, phản ứng phân hủy của lớp phủ có thể diễn ra thông qua con đường (i) cho đến khi hoàn thành.



Sơ đồ 3.4 Cơ chế suy giảm thời tiết quang của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag; Sự suy giảm của phân đoạn Urethane: Góc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với H tại C bên cạnh nhóm CNH (trường hợp C)

Như công trình so sánh, vì sự suy giảm thời tiết của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag được gây ra bởi các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ (được tạo ra bởi ZnO-Ag), nên sự xuống cấp của lớp phủ có thể xảy ra thông qua một cơ chế khác. Cơ chế này có thể bao gồm hai quá trình [67], [126] chẳng hạn như (*) quá trình oxy hóa quang (các nguyên tử O được liên kết với nền polymer) làm tăng trọng lượng lớp phủ (như đã quan sát được trong 12 chu kỳ thử nghiệm gia tốc đầu tiên - Hình 3.30); (***) phân mảnh chuỗi polymer bằng phản ứng quang phân/thủy phân/xúc tác quang, tạo thành các sản phẩm có trọng lượng phân tử thấp hơn. Theo hướng này, các sản phẩm này sau đó có thể được loại bỏ bằng cách bay hơi hoặc rửa trôi (bằng nước/độ ẩm), do đó làm giảm sự mất khối lượng của mẫu lớp phủ [117], [123]. Như được quan sát trong Hình 3.30, trong quá trình thử nghiệm tăng

tốc, trọng lượng của lớp phủ UVAU giảm chậm, vì xu hướng (**) sẽ chiếm ưu thế so với xu hướng (*).

Đối với trường hợp B (Sơ đồ 3.3 - tại vị trí b trong sơ đồ 3.1), gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thể phản ứng với H tại C bên cạnh nhóm $-\text{COO}-$ và sự có mặt của O_2 tạo thành gốc peroxy và H_2O . Gốc peroxy này sau đó nhanh chóng phản ứng với nguyên tử H linh động của mạch polymer khác để chuyển thành hydro peroxide tiếp theo. Sau đó, hydro peroxide này bị phân hủy thành các hợp chất có trọng lượng thấp hơn, chẳng hạn như aldehyde, CO_2 , dẫn đến giảm liên kết ester, carbonyl và trọng lượng của lớp phủ polymer.

Cuối cùng, các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thể phản ứng với nguyên tử H tại C bên cạnh nhóm CNH (trường hợp C, Sơ đồ 3.4 - tại vị trí c trong sơ đồ 3.1), tương tự như cơ chế phân hủy polyurethane đã được báo cáo [127]. Phản ứng có thể liên quan đến sự tách hydro ở nguyên tử C thứ 2 ở vị trí α của nguyên tử N. Sau đó, các gốc tự do phân tử lớn mới được hình thành có thể phản ứng với các nguyên tử oxy trong khí quyển, sau đó tạo ra các gốc alkoxy thông qua sự hình thành/phân hủy hydroperoxide. Sự biến đổi của các gốc alkoxy có thể bao gồm khả năng cắt mạch β và phản ứng 'lông' 2 con đường khả thi này có thể tạo ra nhiều sản phẩm suy giảm quang khác nhau, được quan sát bằng quang phổ FTIR (Hình 3.28 và 3.29) và nghiên cứu tổn thất khối lượng (Hình 3.30).

KẾT LUẬN

Hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp thành công theo phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ. Dữ liệu phân tích về các đặc trưng của các hạt nano lai cho thấy các hạt nano Ag hình cầu bám trên bề mặt các hạt nano ZnO, hình thành cấu trúc lai kiểu Core-satellites. Hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp được có năng lượng vùng cấm là 2,6 eV thấp hơn ZnO là 3.2 eV nên có thể hoạt động xúc tác quang mạnh trong phạm vi rộng bao gồm cả vùng ánh sáng tử ngoại và khả kiến. Nhờ được bao bọc bởi chất hoạt động bề mặt oleyamine, các hạt nano phân tán tốt trong dung môi không phân cực.

Khảo sát tính chất cơ của các lớp phủ khô mặt quang với sự có mặt từ 0-4% hạt nano lai ZnO-Ag đã khẳng định các hạt nano lai ZnO-Ag có vai trò như chất độn gia cường tính chất cơ của lớp phủ. Hàm lượng các hạt nano lai ZnO-Ag bổ sung vào lớp phủ thích hợp là 2%. Tính chất cơ của lớp phủ epoxy acrylate tối ưu: độ bền va đập: 60 Kg.cm, độ bền mài mòn: 131,6 L/mil và độ cứng tương đối 0,94; còn đối với lớp phủ urethane acrylate tối ưu: độ bền va đập: 95,3 L/mil, độ bền mài mòn: 121,5 L/mil và độ cứng tương đối 0,76.

Các lớp phủ khô mạch quang chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag có hoạt tính kháng khuẩn cao và khả năng tự làm sạch tốt. Cụ thể lớp phủ epoxy acrylate khô mạch quang chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag có khả năng diệt khuẩn hoàn toàn trong thời gian ngắn (sau 7h). Lớp phủ urethane acrylate khô mạch quang chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag có khả năng làm sạch hầu như hoàn toàn chất bẩn methylene Blue chỉ sau 12 giờ tiếp xúc với tia tử ngoại và làm sạch tới 65% hỗn hợp chất bẩn nhân tạo chỉ sau 112 giờ chiếu tia tử ngoại.

Cơ chế khô mạch quang và suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ khô mạch quang đã được mô tả. Các hạt nano lai ZnO-Ag thúc đẩy đồng thời cả quá trình khô mạch quang và suy giảm thời tiết của lớp phủ. Với sự có mặt các hạt nano lai ZnO-Ag, sự suy giảm của lớp phủ ưu tiên theo hướng hình thành các cấu trúc liên kết đôi liên hợp p- π .

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. **Do T. V.**, Ha M. N., Nguyen T. A., Ha H. T., Nguyen T. V. - Crosslinking, Mechanical Properties, and Antimicrobial Activity of Photocurable Diacrylate Urethane/ZnO-Ag Nanocomposite Coating. Adsorption Science & Technology, 2021. (Q₂/4.4) <https://doi.org/10.1155/2021/7387160>.
2. Thien Vuong Nguyen, **Truc Vy Do**, Thanh Dung Ngo, Tuan Anh Nguyen, Le Trong Lu, Quoc Trung Vu, Lan Pham Thi and Dai Lam Tran, Photocurable acrylate epoxy/ZnO–Ag nanocomposite coating: fabrication, mechanical and antibacterial properties, RSC Advances 12 (36), 23346-23355, 2022. (Q₂/4.0) DOI: <https://doi.org/10.1039/D2RA03546D>
3. **Vy Do Truc**, Thien Vuong Nguyen, Tien Viet Vu, Tuan Anh Nguyen, Thanh Dung Ngo, The Tam Le, Trong Lu Le, Lan Thi Pham, Lam Dai Tran. ZnO– Ag Hybrid Nanoparticles Used in the Antimicrobial Solvent-Based Coatings: Antibacterial Studies in the Darkness and Under Visible-Light Irradiation. ChemistrySelect. 2023 8(6), e202204966. (Q₂/2.3) DOI <https://doi.org/10.1002/slct.202204966>.
4. Nguyen, T.V., **Do Truc, V.**, Nguyen, T.A. et al. A Self-Cleaning UV-Cured Organic Coating with ZnO–Ag Hybrid Nanoparticles. J Clust Sci (2023). (Q₂/3.5) DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-023-02448-1>

DANH MỤC CÁC SÁNG CHẾ

1. Nguyễn Thiên Vương, **Đỗ Trúc Vy**, “Hạt nano lai ZnO-Ag ưa hữu cơ kháng khuẩn”, sở hữu trí tuệ (sáng chế), đã chấp nhận đơn hợp lệ.
2. **Đỗ Trúc Vy**, Nguyễn Thiên Vương, Lê Trọng Lư, Ngô Thanh Dung, Đào Phi Hùng, Trần Đại Lâm, Vũ Quốc Trung, “Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag ưa hữu cơ kháng khuẩn”, sở hữu trí tuệ (sáng chế), đã chấp nhận đơn hợp lệ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. V. Nguyen, X. H. Le, P. H. Dao, C. Decker, and P. Nguyen-Tri, "Stability of acrylic polyurethane coatings under accelerated aging tests and natural outdoor exposure: The critical role of the used photo-stabilizers," *Prog. Org. Coat.*, vol. 124, pp. 137–146, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.013.
- [2] V. T. Le, T. A. Nguyen, V. K. Tran, and T. V. Nguyen, "Organic coatings: Recent developments and applications", *Vietnam Natural Science and Technology*.
- [3] T. V. Nguyen *et al.*, "Effect of rutile titania dioxide nanoparticles on the mechanical property, thermal stability, weathering resistance and antibacterial property of styrene acrylic polyurethane coating," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4, p. 045015, Oct. 2016, doi: 10.1088/2043-6262/7/4/045015.
- [4] X. H. Le, T. V. Nguyen, and T. V. T. Nguyen, "Study of the humid heat, ultraviolet radiation durability of some coatings based on acrylic resins - I. Study of the influence of the chemical nature on the humid heat, ultraviolet radiation durability of some coatings based on acrylic resins", vol. 47(6). *Vietnam Journal of Science and Technology*, 2009.
- [5] X. H. Le, T. V. Nguyen, and T. V. T. Nguyen, "Study of the humid heat, ultraviolet radiation durability of some coatings based on acrylic resins - II. Study of the influence of the chemical nature and content of some light stabilization systems on the humid heat, ultraviolet radiation durability of some coatings based on acrylic polyol HSU 1168 crosslinked by polyisocyanate desmodur N-75", vol. 47(6). *Vietnam Journal of Chemistry*, 2009.
- [6] X. H. Le, T. V. Nguyen, and T. V. T. Nguyen, "Study of the humid heat, ultraviolet radiation durability of some coatings based on acrylic resins - III. Study of the influence of some light stabilization systems on the humid heat, ultraviolet radiation durability of some coatings based on acrylic polyol AC 7310, HSU 1168 crosslinked by polyisocyanate desmodur N-75", vol. 46(5). *Vietnam Journal of Science and Technology*, 2008.

- [7] T. V. Nguyen and T. L. NGuyen, "The accelerated weathering aging of a water-borne styrene acrylic", vol. 54. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2016.
- [8] T. V. Nguyen, P. H. Dao, A. H. Nguyen, V. P. Mac, V. T. Trinh, and T. L. Dinh, "Degradation of Primal AC-261 acrylic emulsion in the artificial weathering environment", vol. 53(3). *Vietnam Journal of Chemistry*, 2015.
- [9] T. V. Nguyen and A. H. Nguyen, "The alkaline hydrolysis degradation of a water-borne styrene acrylic coating", vol. 54(2). *Vietnam Journal of Chemistry*, 2016.
- [10] T. V. Nguyen, P. Nguyen Tri, T. D. Nguyen, R. El Aidani, V. T. Trinh, and C. Decker, "Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, pp. 65–76, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.002.
- [11] C. Decker, "The use of UV irradiation in polymerization," *Polym. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 133–141, 1998, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199802\)45:2%3C133::AID-PI969%3E3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199802)45:2%3C133::AID-PI969%3E3.0.CO;2-F).
- [12] P. Nguyen Tri and T. V. Nguyen, "Radically curable nano-based coatings," in *Nanomaterials-Based Coatings*, Elsevier, 2019, pp. 339–372. doi: 10.1016/B978-0-12-815884-5.00010-7.
- [13] C. Decker, "Photoinitiated crosslinking polymerisation," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 593–650, Jan. 1996, doi: 10.1016/0079-6700(95)00027-5.
- [14] L. X. Hien, D. T. N. Minh, N. T. V. Trieu, and C. Decker, "Influence of some vegetable oils on the photocrosslinking of coatings based on an o-cresol novolac epoxy resin and a bis-cycloaliphatic diepoxide," *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 343–353, May 2011, doi: 10.1007/s11998-010-9303-0.
- [15] X. H. Le, T. V. Nguyen, M. T. Le, and T. V. T. Nguyen, "Study of photocrosslinking reaction of the resin system on the base of copolymer of tung and soybean oils, methyl methacrylate, styrene," *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 3A, pp. 150–157, 2010.
- [16] P. N. H. Tran, "Improvement of bearing strength of laminated composites by nanoclay and Z-pin reinforcement," *University of New South Wales*, Australia, 2006.

- [17] O. Becker, R. Varley, and G. Simon, "Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins," *Polymer*, vol. 43, no. 16, pp. 4365–4373, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00269-0.
- [18] M. Jouyandeh *et al.*, "Acid-aided epoxy-amine curing reaction as reflected in epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: Chemistry, mechanism, and fracture behavior," *Prog. Org. Coat.*, vol. 125, pp. 384–392, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.09.024.
- [19] M. Jouyandeh *et al.*, "Curing behavior of epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: A comparison between the effects of bare Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂/chitosan and Fe₃O₄/SiO₂/chitosan/imide/phenylalanine-modified nanofillers," *Prog. Org. Coat.*, vol. 123, pp. 10–19, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.06.006.
- [20] M. R. Saeb *et al.*, "Calorimetric analysis and molecular dynamics simulation of cure kinetics of epoxy/chitosan-modified Fe₃O₄ nanocomposites," *Prog. Org. Coat.*, vol. 112, pp. 176–186, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.07.015.
- [21] M. R. Saeb, H. Rastin, M. Shabanian, M. Ghaffari, and G. Bahlakeh, "Cure kinetics of epoxy/ β -cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄ nanocomposites: Experimental analysis, mathematical modeling, and molecular dynamics simulation," *Prog. Org. Coat.*, vol. 110, pp. 172–181, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.007.
- [22] M. Jouyandeh *et al.*, "Properties of nano-Fe₃O₄ incorporated epoxy coatings from Cure Index perspective," *Prog. Org. Coat.*, vol. 133, pp. 220–228, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.034.
- [23] T. M. A. Bui *et al.*, "Investigation of crosslinking, mechanical properties and weathering stability of acrylic polyurethane coating reinforced by SiO₂ nanoparticles issued from rice husk ash," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 241, p. 122445, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122445.
- [24] N. L. Nguyen, T. M. L. Dang, T. A. Nguyen, H. T. Ha, and T. V. Nguyen, "Study on Microstructure and Properties of the UV Curing Acrylic Epoxy/SiO₂

- Nanocomposite Coating,” *J. Nanomater.*, vol. 2021, pp. 1–9, Oct. 2021, doi: 10.1155/2021/8493201.
- [25] T. V. Nguyen *et al.*, “The role of organic and inorganic UV-absorbents on photopolymerization and mechanical properties of acrylate-urethane coating,” *Mater. Today Commun.*, vol. 22, p. 100780, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100780.
- [26] M. M. M’Arimi, C. A. Mecha, A. K. Kiprop, and R. Ramkat, “Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 121, p. 109669, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109669.
- [27] L. Li, M. Ma, S. Guan, and H. Wu, “Green synthesis of ZnO, Ag/ZnO photocatalyst on Sn foil at room temperature and physicochemical characterization for removal of methyl orange from wastewater,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 7, pp. 4365–4373, Jul. 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3392-2.
- [28] Y. Li, Y. Wang, L. Liu, D. Wang, and W. Zhang, “Ag/ZnO hollow sphere composites: reusable photocatalyst for photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 7, pp. 5177–5186, Apr. 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2133-8.
- [29] Y. Xia *et al.*, “TiO₂@g-C₃N₄ core/shell spheres with uniform mesoporous structures for high performance visible-light photocatalytic application,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 15, pp. 18844–18851, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.118.
- [30] A. Karami, “Synthesis of TiO₂ nano powder by the sol-gel method and its use as a photocatalyst,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 7, no. S2, pp. S154–S160, Jul. 2010, doi: 10.1007/BF03246194.
- [31] J. Wang *et al.*, “Sol-gel preparation of Fe-doped mixed crystal TiO₂ powder and its photocatalytic activity for degradation of azo fuchsine under visible light irradiation,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 5, pp. 692–699, May 2010, doi: 10.1134/S0036023610050074.

- [32] M. Qua, L. Xinchuan, X. Chao, X. Fan, W. Yongqian, and M. Dawei, "Photoluminescence and photocatalytic activity of ZnO/Mn hierarchical structures," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, pp. 347–353, 2017.
- [33] A. Phuruangrat, P. Dumrongrojthanath, O. Yayapao, J. Arin, S. Thongtem, and T. Thongtem, "Photocatalytic activity of La-doped ZnO nanostructure materials synthesized by sonochemical method," *Rare Met.*, vol. 35, no. 5, pp. 390–395, May 2016, doi: 10.1007/s12598-015-0508-3.
- [34] A. Priya *et al.*, "A study of photocatalytic and photoelectrochemical activity of as-synthesized WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts for AO7 degradation," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, pp. 43–50, 2020, doi: 10.1016/j.mset.2019.09.013.
- [35] L. Tang, J. Wang, X. Liu, X. Shu, Z. Zhang, and J. Wang, "Fabrication of Z-scheme photocatalyst, Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂@NiGa₂O₄-MWCNTs-WO₃, and visible-light photocatalytic activity for degradation of organic pollutant with simultaneous hydrogen evolution," *Renew. Energy*, vol. 138, pp. 474–488, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.01.113.
- [36] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 536–551, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [37] D. Rajamanickam and M. Shanthi, "Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S1858–S1868, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.05.006.
- [38] M. A. Rauf and S. S. Ashraf, "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 10–18, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.02.026.
- [39] A. Phuruangrat, O. Yayapao, S. Thongtem, and T. Thongtem, "Photocatalytic activity of ZNO with different morphologies synthesized by a sonochemical method," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 90, no. 5, pp. 949–954, May 2016, doi: 10.1134/S003602441605006X.

- [40] F. Sun, X. Qiao, F. Tan, W. Wang, and X. Qiu, "One-step microwave synthesis of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 20, pp. 7262–7268, Oct. 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6676-8.
- [41] H. Liu, J. Feng, and W. Jie, "A review of noble metal (Pd, Ag, Pt, Au)–zinc oxide nanocomposites: synthesis, structures and applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 22, pp. 16585–16597, Nov. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7612-0.
- [42] X. Tan, S. Zhou, H. Tao, W. Wang, Q. Wan, and K. Zhang, "Influence of Ag on photocatalytic performance of Ag/ZnO nanosheet photocatalysts," *J. Cent. South Univ.*, vol. 26, no. 7, pp. 2011–2018, Jul. 2019, doi: 10.1007/s11771-019-4148-x.
- [43] A. Saboor, S. M. Shah, and H. Hussain, "Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped versus Nd-doped ZnO nanorods," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 93, pp. 215–225, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2019.01.009.
- [44] G. O. Rabell, M. R. A. Cruz, and I. Juárez-Ramírez, "Hydrogen production of ZnO and ZnO/Ag films by photocatalysis and photoelectrocatalysis," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 134, p. 105985, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105985.
- [45] Y. Xia, R. Gang, L. Xu, S. Huang, L. Zhou, and J. Wang, "Nanorod-pillared mesoporous rGO/ZnO/Au hybrids for photocatalytic Cr (VI) reduction: Enhanced Cr(VI) adsorption and solar energy harvest," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 2, pp. 1487–1493, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.115.
- [46] S. Seong *et al.*, "Synthesis of Ag-ZnO core-shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity through atomic layer deposition," *Mater. Des.*, vol. 177, p. 107831, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107831.
- [47] S. S. Naik, S. J. Lee, T. Begildayeva, Y. Yu, H. Lee, and M. Y. Choi, "Pulsed laser synthesis of reduced graphene oxide supported ZnO/Au nanostructures in liquid with enhanced solar light photocatalytic activity," *Environ. Pollut.*, vol. 266, p. 115247, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115247.

- [48] M. Ghaffari-Moghaddam and H. Eslahi, "Synthesis, characterization and antibacterial properties of a novel nanocomposite based on polyaniline/polyvinyl alcohol/Ag," *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 5, pp. 846–855, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.11.011.
- [49] Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, and A.-T. Le, "Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 3, p. 033001, May 2013, doi: 10.1088/2043-6262/4/3/033001.
- [50] K. S I, K. N I, S. O B, and K. I A, "Interaction of immobilized DNA with silver ions," *Mol. Biol. Mosk*, vol. 20, no. 6, pp. 1499–505, 1986.
- [51] K. R. T., J. R. CH, K. V. I.V, and M. Y L N, "Anti Microbial Activity of Nanosilverferrite Composite," *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 9, 2015.
- [52] L. M. Tung *et al.*, "Synthesis, Characterizations of Superparamagnetic Fe₃O₄–Ag Hybrid Nanoparticles and Their Application for Highly Effective Bacteria Inactivation," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 6, pp. 5902–5912, Jun. 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.11029.
- [53] K. Awazu *et al.*, "A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 5, pp. 1676–1680, Feb. 2008, doi: 10.1021/ja076503n.
- [54] S. Agnihotri, G. Bajaj, S. Mukherji, and S. Mukherji, "Arginine-assisted immobilization of silver nanoparticles on ZnO nanorods: an enhanced and reusable antibacterial substrate without human cell cytotoxicity," *Nanoscale*, vol. 7, no. 16, pp. 7415–7429, 2015, doi: 10.1039/C4NR06913G.
- [55] S. Buapoon, A. Phuruangrat, T. Thongtem, and S. Thongtem, "Preparation, characterisation and enhanced properties of Ag/ZnO nanocomposites for UV-light-driven photocatalysis," *Mater. Res. Innov.*, vol. 25, no. 4, pp. 199–207, Jun. 2021, doi: 10.1080/14328917.2020.1772447.

- [56] J. G. Cuadra *et al.*, “ZnO/Ag Nanocomposites with Enhanced Antimicrobial Activity,” *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 10, p. 5023, May 2022, doi: 10.3390/app12105023.
- [57] M. Zare *et al.*, “Novel Green Biomimetic Approach for Synthesis of ZnO-Ag Nanocomposite; Antimicrobial Activity against Food-borne Pathogen, Biocompatibility and Solar Photocatalysis,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 8303, Jun. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-44309-w.
- [58] S. Wang *et al.*, “Fabrication of ZnO Nanoparticles Modified by Uniformly Dispersed Ag Nanoparticles: Enhancement of Gas Sensing Performance,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5209–5218, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b04243.
- [59] X. Xing, X. Xiao, L. Wang, and Y. Wang, “Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag-loaded ZnO heterojunction nanocomposites,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 247, pp. 797–806, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.03.077.
- [60] Q. Zhang *et al.*, “Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 259, pp. 269–281, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.12.052.
- [61] A. Umar, M. A. Khan, R. Kumar, and H. Algarni, “Ag-Doped ZnO Nanoparticles for Enhanced Ethanol Gas Sensing Application,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 5, pp. 3557–3562, May 2018, doi: 10.1166/jnn.2018.14651.
- [62] S. Tang, W. Chen, L. Xu, and T. Gao, “Fabrication of Ag-Doped ZnO Nanoparticle Gas Sensor and Its Application in Detection of CO,” *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 214–219, Feb. 2017, doi: 10.1166/nnl.2017.2313.
- [63] V. Nguyen, V. Vu, T. Nguyen, T. Nguyen, V. Tran, and P. Nguyen-Tri, “Antibacterial Activity of TiO₂- and ZnO-Decorated with Silver Nanoparticles,” *J. Compos. Sci.*, vol. 3, no. 2, p. 61, Jun. 2019, doi: 10.3390/jcs3020061.
- [64] T. V. Vu, V. T. Nguyen, P. Nguyen-Tri, T. H. Nguyen, T. V. Nguyen, and T. A. Nguyen, “Antibacterial nanocomposite coatings,” in *Nanotoxicity*, Elsevier, 2020, pp. 355–364. doi: 10.1016/B978-0-12-819943-5.00017-8.

- [65] P. Nguyen-Tri, T. A. Nguyen, and T. V. Nguyen, "Nanomaterial for air remediation: an introduction," in *Nanomaterials for Air Remediation*, Elsevier, 2020, pp. 3–8. doi: 10.1016/B978-0-12-818821-7.00001-4.
- [66] T. V. Vu *et al.*, "WATER-BASED ACRYLIC POLYMER/ZnO–Ag NANOCOMPOSITE COATING FOR ANTIBACTERIAL APPLICATION," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 29, no. 08, p. 2250109, Aug. 2022, doi: 10.1142/S0218625X22501098.
- [67] T. A. T. Pham *et al.*, "Facile Preparation of ZnO Nanoparticles and Ag/ZnO Nanocomposite and Their Photocatalytic Activities under Visible Light," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2020, pp. 1–14, Oct. 2020, doi: 10.1155/2020/8897667.
- [68] W. Li, F. Hua, J. Yue, and J. Li, "Ag@AgCl plasmon-induced sensitized ZnO particle for high-efficiency photocatalytic property under visible light," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, pp. 490–497, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.082.
- [69] S. Naya, T. Nikawa, K. Kimura, and H. Tada, "Rapid and Complete Removal of Nonylphenol by Gold Nanoparticle/Rutile Titanium(IV) Oxide Plasmon Photocatalyst," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 5, pp. 903–907, May 2013, doi: 10.1021/cs400169u.
- [70] H. Liu, Y. Hu, Z. Zhang, X. Liu, H. Jia, and B. Xu, "Synthesis of spherical Ag/ZnO heterostructural composites with excellent photocatalytic activity under visible light and UV irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 644–652, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.07.012.
- [71] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, "A review on self-cleaning coatings," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 41, p. 16304, 2011, doi: 10.1039/c1jm12523k.
- [72] I. Hejazi, G. Mir Mohamad Sadeghi, J. Seyfi, S.-H. Jafari, and H. A. Khonakdar, "Self-cleaning behavior in polyurethane/silica coatings via formation of a hierarchical packed morphology of nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 216–223, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.258.

- [73] X. Yang, L. Zhu, Y. Chen, B. Bao, J. Xu, and W. Zhou, "Preparation and characterization of hydrophilic silicon dioxide film on acrylate polyurethane coatings with self-cleaning ability," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, pp. 916–923, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.007.
- [74] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, "Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 396–428, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [75] C. K. Sumesh, B. Patel, and K. Parekh, "UV light induced photodegradation of organic dye by ZnO nanocatalysts," presented at the PROCEEDING OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECENT TRENDS IN APPLIED PHYSICS AND MATERIAL SCIENCE: RAM 2013, Bikaner, Rajasthan, India, 2013, pp. 123–124. doi: 10.1063/1.4810131.
- [76] B. Li, Y. Shi, J. Cui, Z. Liu, X. Zhang, and J. Zhan, "Au-coated ZnO nanorods on stainless steel fiber for self-cleaning solid phase microextraction-surface enhanced Raman spectroscopy," *Anal. Chim. Acta*, vol. 923, pp. 66–73, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.04.002.
- [77] R. Nosrati, A. Olad, and K. Nofouzi, "A self-cleaning coating based on commercial grade polyacrylic latex modified by TiO₂/Ag-exchanged-zeolite-A nanocomposite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 346, pp. 543–553, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.056.
- [78] E. González, A. Bonnefond, M. Barrado, A. M. Casado Barrasa, J. M. Asua, and J. R. Leiza, "Photoactive self-cleaning polymer coatings by TiO₂ nanoparticle Pickering miniemulsion polymerization," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 209–217, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.074.
- [79] L. Yang, S. Zhou, and L. Wu, "Preparation of waterborne self-cleaning nanocomposite coatings based on TiO₂/PMMA latex," *Prog. Org. Coat.*, vol. 85, pp. 208–215, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.04.012.

- [80] B. M. Kale *et al.*, “Coating of cellulose-TiO₂ nanoparticles on cotton fabric for durable photocatalytic self-cleaning and stiffness,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 150, pp. 107–113, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.006.
- [81] C. Yamauchi, Y. Riko, Y. Yasuno, T. Shimizu, and N. Funakoshi, “Nano and hybrid coatings,” *The Paint Research Association*, Manchester, UK, 2004.
- [82] D. Tholmann, B. Kossmann, and F. Sosna, “Polymers with antimicrobial properties,” *Eur. Coat. J.*, vol. 1, no. 2, pp. 16–33, 2003.
- [83] G. Sauvet, S. Dupond, K. Kazmierski, and J. Chojnowski, “Biocidal Polymers Active by Contact. V. Synthesis of Polysiloxanes with Biocidal Activity,” vol. 75, no. 8, pp. 1005–1012, 2000.
- [84] A. J. Trogolo, C. F. Rossitto, and K. E. Welch, “World Patent, WO 03/055941,” 23
- [85] M. Wagener, “Hygienic Coatings & Surfaces,” *PRA Coatings Technology Centre*, Paris, May 17, 2005.
- [86] T. Xu and C. S. Xie, “Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 46, no. 4, pp. 297–301, 2003, doi: 10.1016/S0300-9440(03)00016-X.
- [87] G. Borkow, “Hygienic Coatings & Surfaces,” *PRA Coatings Technology Centre*, Paris, May 17, 2005.
- [88] P. A. Charpentier, K. Burgess, L. Wang, R. R. Chowdhury, A. F. Lotus, and G. Moula, “Nano-TiO₂ /polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 42, p. 425606, Oct. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/42/425606.
- [89] T. Verdier, M. Coutand, A. Bertron, and C. Roques, “Antibacterial Activity of TiO₂ Photocatalyst Alone or in Coatings on *E. coli*: The Influence of Methodological Aspects,” *Coatings*, vol. 4, no. 3, pp. 670–686, Aug. 2014, doi: 10.3390/coatings4030670.
- [90] M. Akbarian, M. E. Olya, M. Ataefard, and M. Mahdavian, “The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2K waterborne polyurethane

- coating,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 75, no. 4, pp. 344–348, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.07.017.
- [91] R. D. Toker, N. Kayaman-Apohan, and M. V. Kahraman, “UV-curable nano-silver containing polyurethane based organic–inorganic hybrid coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, no. 9, pp. 1243–1250, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.03.023.
- [92] R. Qu, J. Gao, B. Tang, Q. Ma, B. Qu, and C. Sun, “Preparation and property of polyurethane/nanosilver complex fibers,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 294, pp. 81–88, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.116.
- [93] Y. Wattanodorn, R. Jenkan, P. Atorngitjawat, and S. Wirasate, “Antibacterial anionic waterborne polyurethanes/Ag nanocomposites with enhanced mechanical properties,” *Polym. Test.*, vol. 40, pp. 163–169, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.09.004.
- [94] P. A. Zapata, L. Tamayo, M. Páez, E. Cerda, I. Azócar, and F. M. Rabagliati, “Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic ‘in situ’ polymerization: synthesis, characterization, and antimicrobial behavior,” *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 8, pp. 1541–1549, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.05.008.
- [95] A. M. El Saeed, M. A. El-Fattah, and A. M. Azzam, “Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating,” *Dyes Pigments*, vol. 121, pp. 282–289, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2015.05.037.
- [96] H. Abd El-Wahab, M. Abd El-Fattah, A. H. Ahmed, A. A. Elhenawy, and N. A. Alian, “Synthesis and characterization of some arylhydrazone ligand and its metal complexes and their potential application as flame retardant and antimicrobial additives in polyurethane for surface coating,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 791, pp. 99–106, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.05.024.
- [97] A. J. T. Naik, S. Ismail, C. Kay, M. Wilson, and I. P. Parkin, “Antimicrobial activity of polyurethane embedded with methylene blue, toluidene blue and gold

- nanoparticles against *Staphylococcus aureus*; illuminated with white light,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 446–450, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.04.040.
- [98] V. H. Pino-Ramos, J. C. Audifred-Aguilar, R. Sánchez-Obregón, and E. Bucio, “Antimicrobial polyurethane catheters synthesized by grafting-radiation method doped with silver nanoparticles,” *React. Funct. Polym.*, vol. 167, p. 105006, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105006.
- [99] F. Kara, E. A. Aksoy, S. Aksoy, and N. Hasirci, “Coating of silver nanoparticles on polyurethane film surface by green chemistry approach and investigation of antibacterial activity against *S. epidermidis*,” *J. Bioact. Compat. Polym.*, vol. 37, no. 3, pp. 205–219, May 2022, doi: 10.1177/08839115221098056.
- [100] S. Kumar *et al.*, “Synthesis, Characterization, and Functional Properties of ZnO-based Polyurethane Nanocomposite for Textile Applications,” *Fibers Polym.*, vol. 22, no. 8, pp. 2227–2237, Aug. 2021, doi: 10.1007/s12221-021-0815-2.
- [101] T. Đ. Trần, “Báo cáo tổng kết đề tài khoa học công nghệ cấp Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia giai đoạn 2002-2003: ‘Nguyên cứu chế tạo các loại màng xúc tác quang hóa TiO₂ để xử lý các chất độc hại trong không khí và nước,’” Cơ quan chủ trì đề tài: Viện Vật lý ứng dụng và Thiết bị khoa học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.
- [102] T. T. Nguyễn, “Báo cáo tổng kết đề tài khoa học công nghệ độc lập cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Quốc gia giai đoạn 2012-2013: ‘Triển khai chế tạo và phát triển ứng dụng vật liệu xúc tác quang tự làm sạch cho mục đích môi trường chuyên dụng và thông dụng,’” Cơ quan chủ trì đề tài: Viện Vật lý ứng dụng và Thiết bị khoa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Quốc gia., VAST.ĐL.05/12-13.
- [103] V. T. Mai, “Báo cáo hội thảo: ‘Ứng dụng vật liệu nano xúc tác quang hóa cho sơn xây dựng’.” Viện Vật liệu Xây dựng – Bộ Xây dựng.
- [104] T. T. Le *et al.*, “Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic Polymer/SiO₂–Ag nanocomposite coating,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 232, pp. 362–366, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.001.

- [105] T. V. Nguyen *et al.*, “Photocatalytic degradation and heat reflectance recovery of waterborne acrylic polymer/ZnO nanocomposite coating,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 37, p. 49116, Oct. 2020, doi: 10.1002/app.49116.
- [106] P. H. Dao *et al.*, “Acrylic polymer/TiO₂ nanocomposite coatings: Mechanism for photo-degradation and solar heat reflective recovery,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 272, p. 124984, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124984.
- [107] J. Hu, X. Li, J. Gao, and Q. Zhao, “Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 65, no. 4, pp. 504–509, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2009.05.002.
- [108] W. George, *Handbook of Material Weathering*. New York: ChemTec Publishing, 2003.
- [109] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, and J.-L. Gardette, “How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 9, pp. 1810–1817, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.005.
- [110] T. Nguyen, J. Martin, E. Byrd, and N. Embree, “Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: II. Effects of relative humidity on photodegradation and the apparent quantum yield of acrylic-melamine coatings,” *J. Coat. Technol.*, vol. 74, no. 932, pp. 65–80, 2002.
- [111] T. Nguyen, J. Martin, E. Byrd, and N. Embree, “Relating laboratory and outdoor exposure of coatings III. Effect of relative humidity on moisture-enhanced photolysis of acrylic-melamine coatings,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–16, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00070-8.
- [112] T. Nguyen, “Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: IV. Mode and mechanism for hydrolytic degradation of acrylic-melamine coatings exposed to water vapor in the absence of UV light,” *J. Coat. Technol.*, vol. 75, no. 941, pp. 37–50, 2003.
- [113] C. Decker and K. Zahouily, “Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, no. 2, pp. 293–304, May 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00205-5.

- [114] C. Decker and K. Zahouily, "Photostabilization of polymeric materials by photoset acrylate coatings," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 3–8, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0969-806X(01)00474-1.
- [115] C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, "Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 2, pp. 309–320, Feb. 2004, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00276-3.
- [116] X. D. Chen, Z. Wang, Z. F. Liao, Y. L. Mai, and M. Q. Zhang, "Roles of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in photooxidation of polyurethane," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 2, pp. 202–208, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.10.002.
- [117] P. H. Dao *et al.*, "Acrylic polymer/TiO₂ nanocomposite coatings: Mechanism for photo-degradation and solar heat reflective recovery," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 272, p. 124984, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124984.
- [118] T. V. Nguyen *et al.*, "Photocatalytic degradation and heat reflectance recovery of waterborne acrylic polymer/ZnO nanocomposite coating," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 37, p. 49116, Oct. 2020, doi: 10.1002/app.49116.
- [119] T. N. L. Nguyễn, "Nghiên cứu chế tạo và tính chất của cấu trúc lai ferit từ - kim loại (AG, Au) kích thước nano định hướng ứng dụng trong y sinh," Luận án Tiến sĩ Hoá học, Học viện Khoa học và Công nghệ, 2020.
- [120] T. Nguyen, F. Mammari, and S. Ammar, "Iron Oxide and Gold Based Magneto-Plasmonic Nanostructures for Medical Applications: A Review," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 3, p. 149, Mar. 2018, doi: 10.3390/nano8030149.
- [121] M. De Brito *et al.*, "Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks," *Prog. Org. Coat.*, vol. 73, no. 2–3, pp. 186–193, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.10.014.
- [122] T. V. Nguyen *et al.*, "The role of organic and inorganic UV-absorbents on photopolymerization and mechanical properties of acrylate-urethane coating," *Mater. Today Commun.*, vol. 22, p. 100780, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100780.

- [123] T. V. Nguyen *et al.*, “Photocatalytic degradation and heat reflectance recovery of waterborne acrylic polymer/ZnO nanocomposite coating,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 37, p. 49116, Oct. 2020, doi: 10.1002/app.49116.
- [124] Z. A. Che Ramli *et al.*, “Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous TiO₂,” *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1155/2014/415136.
- [125] M. O. Ajmed *et al.*, “Photocatalytic decolorization of methylene blue dye by zinc oxide powder,” *J. Univ. BABYLON Pure Appl. Sci.*, vol. 22, pp. 2508–2515.
- [126] J. R. White and A. Turnbull, “Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 3, pp. 584–613, Feb. 1994, doi: 10.1007/BF00445969.
- [127] E. Yousif and R. Haddad, “Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review,” *SpringerPlus*, vol. 2, no. 1, p. 398, Dec. 2013, doi: 10.1186/2193-1801-2-398.
- [128] K. Kate and M. Fanyana M, “Enhancing the photocatalytic degradation of selected chlorophenols using Ag/zno nanocomposites”, *MRS Advances*, vol. 3, p. 2129-2136, issue 36, 2018, doi: 10.1557/adv.2018.170.