

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



BÙI THẢO LINH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG CỦA LỚP
PHỦ HỮU CƠ TRÊN CƠ SỞ NHỰA VINYL CHLORIDE – VINYL
ISOBUTYL ETHER COPOLYMER VÀ PHỤ GIA NANO $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$
TỔNG HỢP XANH.

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 0114

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Nguyễn Ngọc Linh

2. GS.TS. Thái Hoàng

Hà Nội – 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài: “Nghiên cứu chế tạo và đánh giá một số đặc trưng của lớp phủ hữu cơ trên cơ sở nhựa vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer và phụ gia nano $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ tổng hợp xanh” trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi và cộng sự tìm hiểu, nghiên cứu dưới sự hướng dẫn khoa học của TS. Nguyễn Ngọc Linh và GS. TS. Thái Hoàng. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo tính trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực, nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Tác giả Luận văn



Bùi Thảo Linh

LỜI CẢM ƠN

Đề tài: “Nghiên cứu chế tạo và đánh giá một số đặc trưng của lớp phủ hữu cơ trên cơ sở nhựa vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer và phụ gia nano $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ tổng hợp xanh.” được thực hiện tại Phòng Hoá lý vật liệu phi kim loại - Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành nhất đến GS. TS. Thái Hoàng và TS. Nguyễn Ngọc Linh đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn, dành sự quan tâm và tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Nguyễn Thúy Chinh các anh chị đồng nghiệp tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chỉ bảo, động viên, tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình tôi thực hiện luận văn.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo cùng đội ngũ cán bộ, giảng viên tại Học viện Khoa học và Công nghệ đã hỗ trợ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Bên cạnh đó, tôi muốn gửi lời tri ân tới gia đình và bạn bè, những người đã luôn đồng hành, động viên và là chỗ dựa tinh thần vững chắc giúp tôi hoàn thành công trình này.

Dù đã dành nhiều tâm huyết à nỗ lực, song do giới hạn về năng lực và kinh nghiệm thực tiễn, luận văn của tôi còn những điểm chưa hoàn thiện và sai sót. Tôi rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của quý thầy cô để luận văn này được hoàn thiện hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, tháng 5 năm 2026

Tác giả Luận văn



Bùi Thảo Linh

Mục lục

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	I
DANH MỤC BẢNG.....	II
DANH MỤC HÌNH	III
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Tổng quan về lớp phủ vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer.....	3
1.1.1. Giới thiệu chung	3
1.1.2. Tính chất của nhựa vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer.	4
1.2. Giới thiệu chung về hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	5
1.2.1. Hạt calcium silicate (CaSiO_3)	5
1.2.2. Giới thiệu chung về hạt nano bạc.....	7
1.2.3. Giới thiệu chung về hạt nano zinc oxide (ZnO).....	9
1.2.4. Tổng quan về vật liệu composite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	11
1.3. Tổng hợp xanh và tiềm năng của dịch chiết lá vối	13
1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước liên quan đến hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ và lớp phủ composite trên cơ sở nhựa VE-VIBE.....	14
1.5. Tình hình nghiên cứu ngoài nước liên quan đến hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ và lớp phủ composite trên cơ sở nhựa VE-VIBE.....	15
1.6. Khoảng trống nghiên cứu và tính cấp thiết khi thực hiện đề tài... ..	16
1.6.1. Khoảng trống nghiên cứu	16
1.6.2. Tính cấp thiết khi thực hiện đề tài	17
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	19
2.1. Đối tượng nghiên cứu	19
2.2. Hóa chất, vật tư.....	19
2.3. Chế tạo mẫu	19
2.3.1. Chế tạo hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	19

Quy trình tổng hợp CaSiO_3 xốp.....	19
2.3.2. Chế tạo lớp phủ trên cơ sở nhựa VE-VIBE và CaSiO_3 -Ag-ZnO.....	20
2.4. Các phương pháp nghiên cứu	21
2.4.1. Phương pháp phổ hồng ngoại	21
2.4.2. Phương pháp xác định phân bố kích thước hạt và thế zeta.....	22
2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và tán xạ năng lượng tia X (EDX)	23
2.4.4. Phương pháp xác định độ cứng tương đối	23
2.4.5. Phương pháp xác định độ bền va đập	24
2.4.6. Phương pháp xác định độ bám dính.....	25
2.4.7. Phương pháp đo góc tiếp xúc.....	25
2.4.8. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).....	26
2.4.9. Phương pháp đo HR-TEM	26
2.4.10. Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn.	27
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	28
3.1. Đặc trưng và tính chất của hạt nanocomposite CaSiO_3 -Ag-ZnO. 28	
3.1.1. Hình thái cấu trúc	28
3.1.2. Phân tích EDX.....	29
3.1.3. Phân bố kích thước hạt và thế Zeta.....	30
3.1.4. Giải đồ XRD.....	31
3.1.5. Khả năng kháng khuẩn.....	33
3.2. Các đặc trưng, tính chất của lớp phủ VE-VIBE chứa hạt CaSiO_3 -Ag-ZnO.....	34
3.2.1. Phổ FTIR	34
3.2.2. Độ cứng tương đối	36
3.2.3. Độ bền va đập.....	37

3.2.4. Độ bám dính	39
3.2.5. Phương pháp đo góc tiếp xúc.....	41
3.2.6. Ảnh hiển vi kim tương.	41
3.3. Khả năng kháng vi khuẩn của màng phủ trên cơ sở nhựa VE-VIBE và CaSiO ₃ -Ag-ZnO.....	43
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	47
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	49

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

VC-VIBE	: Nhựa vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer
AgNPs	: Nano bạc
FESEM	: Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
HR-TEM	: Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
XRD	: Nhiễu xạ tia X
EDX	: Quang phổ tán xạ tia X
IR	: Phổ hồng ngoại
VKHVL	: Viện Khoa học Vật Liệu
VHLKH&CNVN	: Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

II

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1 Kí hiệu và thành phần của các mẫu màng sơn.	21
Bảng 3.1 Khả năng kháng các chủng vi sinh vật kiểm định của mẫu CaSiO_3 và $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	33
Bảng 3.2 Độ cứng tương đối của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/ \text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	36
Bảng 3.3. Độ bền va đập của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/ \text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	38
Bảng 3.4 Độ bám dính của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/ \text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	40
Bảng 3.5 Góc tiếp xúc của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/ \text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	41
Bảng 3.6 OD_{600} của vi khuẩn <i>P. stutzeri</i> B27 có trong các mẫu thí nghiệm và phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt sau 0 giờ.	44
Bảng 3.7 OD_{600} của vi khuẩn <i>P. stutzeri</i> B27 có trong các mẫu thí nghiệm và phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt sau 24 giờ.	45

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 Công thức phân tử lớp phủ vinyl chloride - vinyl isobutyl ether copolymer	4
Hình 1.2 Cấu trúc không gian của calcium silicate.....	6
Hình 1.3 Ứng dụng của hạt CaSiO_3	7
Hình 1.4 Ứng dụng của nano bạc.....	9
Hình 1.5 Cấu trúc các dạng tinh thể của nano ZnO	10
Hình 1.6 Lá vôi tươi (a), bột lá vôi (b), dịch chiết lá vôi (c)	14
Hình 1.7 Quá trình tổng hợp vật liệu nano composite Ag@ZnO/MgAC bằng phương pháp điện hóa của Phạm Thị Tuyen Nhung và cộng sự.....	15
Hình 1.8 Cơ chế quang xúc tác và hấp phụ của RhB trên bề mặt khung xương 3D ZnO- ABS/TPU/ CaSiO_3	16
Hình 2.1 Thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Nicolet iS10.	22
Hình 2.2 Thiết bị xác định phân bố kích thước hạt Zetasizer SZ-100.....	22
Hình 2.3 Thiết bị SEM-HITACHI-4800 (Nhật Bản).....	23
Hình 2.4 Thiết bị đo độ cứng tương đối Erichsen, model 299/300	24
Hình 2.5 Thiết bị xác định độ bền va đập bị Dupont QC-641	24
Hình 2.6 Thiết bị Elcometer F510 – model T xác định độ bám dính của màng sơn.	25
Hình 2.7 Thiết bị đo góc tiếp xúc SEO Phoenix-150 (Hàn Quốc)	26
Hình 2.8 Thiết bị nhiễu xạ tia X SIEMENS D5000 (Đức).....	26
Hình 2.9 Thiết bị đo HR-TEM Tecnai G2 F20 (USA).....	27
Hình 3.1 Ảnh SEM (A), ảnh HR-TEM với thang đo 10.0 nm (B) và thang đo 100.0 nm (C).	28
Hình 3.2 Phổ EDX của nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	29
Hình 3.3 Biểu đồ phân bố kích thước hạt của hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	30
Hình 3.4 Biểu đồ thế Zeta của hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	31
Hình 3.5 Biểu đồ XRD của hệ hạt nano $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	32
Hình 3.6 Phổ FTIR của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	35
Hình 3.7 Độ cứng tương đối của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	36
Hình 3.8 Độ bền va đập của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	39

IV

Hình 3.9 Độ bám dính của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt CaSiO_3 / $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	40
Hình 3.10 Ảnh hiển vi kim tương của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt biến tính với độ phóng đại 100 lần.....	43

MỞ ĐẦU

Sự gia tăng ô nhiễm vi sinh và tốc độ lan truyền của các chủng vi khuẩn gây bệnh trong môi trường sinh hoạt và sản xuất đang đặt ra những thách thức đáng kể đối với an toàn sức khỏe và chất lượng sản phẩm. Nhiều loại bề mặt thường xuyên tiếp xúc như dụng cụ y tế, vật liệu xây dựng, đường ống dẫn nước hay bao bì thực phẩm có thể trở thành nơi thuận lợi cho vi sinh vật bám dính và phát triển. Điều này làm gia tăng nguy cơ nhiễm khuẩn cũng như suy giảm độ bền và tính an toàn của vật liệu. Trước thực trạng đó, việc nghiên cứu và phát triển các hệ vật liệu có khả năng kháng khuẩn lâu dài, ổn định và thân thiện với môi trường đang được chú trọng. Đặc biệt, các lớp phủ chức năng có khả năng ức chế hoặc tiêu diệt vi khuẩn trực tiếp trên bề mặt vật liệu được xem là một hướng tiếp cận hiệu quả và đang thu hút sự quan tâm mạnh mẽ trong lĩnh vực khoa học vật liệu.

So sánh với các giải pháp được nghiên cứu trước đó, lớp phủ polymer tích hợp phụ gia nano kháng khuẩn được đánh giá là một trong những hướng tiếp cận hiệu quả nhờ khả năng kết hợp giữa tính chất cơ lý của polymer và hoạt tính sinh học của vật liệu nano. Đặc biệt, các hệ nano kim loại và oxide kim loại như bạc (Ag) và kẽm oxide (ZnO) đã được chứng minh có khả năng kháng khuẩn mạnh thông qua nhiều cơ chế khác nhau, bao gồm giải phóng ion kim loại, tạo các loại oxy hoạt tính và phá hủy cấu trúc màng tế bào vi khuẩn. Tuy nhiên, việc sử dụng riêng lẻ các hạt nano này thường gặp phải một số hạn chế như hiện tượng kết tụ, giảm hiệu quả hoạt tính và khó kiểm soát quá trình phân tán trong nền polymer. Để khắc phục những hạn chế trên, xu hướng nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc phát triển các hệ vật liệu nano lai đa thành phần, trong đó các cấu tử được thiết kế nhằm tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, giúp nâng cao hiệu quả tổng thể của hệ vật liệu. Trong đó, calcium silicate (CaSiO_3) nổi lên như một chất mang tiềm năng nhờ cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn và khả năng tương tác tốt với các hạt nano kim loại. Việc sử dụng CaSiO_3 làm nền mang cho hệ Ag–ZnO không chỉ giúp ổn định cấu trúc, hạn chế sự kết tụ mà còn góp phần kiểm soát quá trình giải phóng ion, từ đó nâng cao hiệu quả kháng khuẩn lâu dài của vật liệu.

Bên cạnh đó, trong xu hướng phát triển bền vững, tổng hợp xanh sử dụng nguồn nguyên liệu tự nhiên đang là phương pháp ngày càng được ưu tiên. Dịch chiết thực vật, điển hình như dịch chiết từ lá vối, chứa nhiều hợp chất hữu cơ có hoạt tính khử mạnh như flavonoid và polyphenol, có thể đóng vai trò vừa là tác nhân khử vừa là chất ổn định trong quá trình tổng hợp hạt nano kim loại. Cách tiếp

cận này không chỉ giảm thiểu việc sử dụng hóa chất độc hại mà còn mở ra hướng đi mới trong việc kết hợp giữa công nghệ nano và hóa học xanh.

Trong nghiên cứu này, copolymer vinyl chloride – vinyl isobutyl ether (VC–VIBE) được sử dụng làm nền polymer do sở hữu khả năng tạo màng ổn định, độ bám dính tốt và tính bền hóa học phù hợp cho các hệ lớp phủ chức năng. Cấu trúc của copolymer chứa các nhóm phân cực, góp phần tăng cường tương tác với pha nano, qua đó cải thiện khả năng phân tán cũng như tính đồng nhất của vật liệu.

Trên cơ sở đó, đề tài luận văn tập trung vào việc nghiên cứu, chế tạo và khảo sát các đặc trưng của lớp phủ hữu cơ sử dụng nền VC–VIBE kết hợp với hệ phụ gia nano CaSiO_3 –Ag–ZnO được tổng hợp theo phương pháp xanh. Nghiên cứu hướng đến việc hình thành hệ vật liệu có cấu trúc vi mô ổn định, phân tán pha tốt và thể hiện hoạt tính kháng khuẩn hiệu quả. Từ đó, góp phần mở rộng định hướng phát triển các vật liệu phủ đa chức năng, thân thiện với môi trường và có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực thực tiễn.

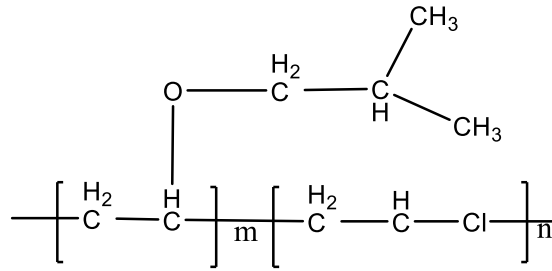
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về lớp phủ vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer.

1.1.1. Giới thiệu chung

Trong những năm gần đây, nghiên cứu và phát triển lớp phủ polymer hữu cơ đa chức năng đã trở thành xu hướng nổi bật trong lĩnh vực khoa học vật liệu. Các lớp phủ này không chỉ đảm bảo những tính chất cơ bản như khả năng bám dính, chống thấm, chống ăn mòn, mà còn được kỳ vọng mang lại nhiều tính năng bổ sung như kháng khuẩn, chống tia UV và tăng độ bền cơ học. Trong số các loại polymer, vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer (VE-VIBE) nổi bật nhờ khả năng chống nước, chống hóa chất, độ bền nhiệt tốt và dễ gia công, do đó thường được sử dụng trong các hệ sơn phủ hiệu năng cao.

Vinyl chloride - vinyl isobutyl ether copolymer (VE-VIBE) là một copolymer nhiệt dẻo được tổng hợp từ quá trình đồng trùng hợp hai monomer: vinyl chloride (VC) và vinyl isobutyl ether (VIBE). Sự kết hợp này tạo ra một vật liệu có cấu trúc hóa học độc đáo, mang những ưu điểm vượt trội so với polyvinyl chloride (PVC) thuần túy, khiến nó trở thành ứng cử viên tiềm năng cho các hệ lớp phủ hiệu năng cao. Về bản chất, VE-VIBE không phải là một hỗn hợp cơ học mà là một vật liệu được thiết kế ở cấp độ phân tử, nơi các đơn vị VIBE đóng vai trò như chất hóa dẻo nội sinh, làm gián đoạn tính quy tắc của chuỗi PVC và từ đó điều chỉnh một cách cơ bản các tính chất vật lý, cơ học của polymer [1, 2]. Cấu trúc phân tử đặc thù quyết định trực tiếp đến các tính chất của VE-VIBE. Với tỷ lệ VC chiếm ưu thế (thường từ 80-95%), khung polymer được duy trì độ bền cơ học và tính ổn định nhờ các liên kết C-Cl phân cực mạnh [1]. Trong khi đó, sự phân bố ngẫu nhiên của các đơn vị VIBE (chiếm 5-20%) với nhóm este kỵ nước (-O-CH₂-CH(CH₃)₂) đã làm giảm đáng kể lực tương tác liên phân tử và phá vỡ trật tự kết tinh [2]. Hệ quả trực tiếp của cấu trúc lai này là sự cân bằng tối ưu giữa độ bền và tính dẻo dai. Nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) của VE-VIBE giảm xuống khoảng 60-75°C so với PVC thuần túy (~80-85°C), mang lại cho vật liệu khả năng linh hoạt ở nhiệt độ thường mà không cần phụ thuộc nhiều vào các chất hóa dẻo ngoại sinh - một lợi thế quan trọng về mặt an toàn và môi trường [3]. Đồng thời, tính chất gia công được cải thiện đáng kể thông qua nhiệt độ nóng chảy thấp hơn và khả năng hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ thông thường như ketone và ester, tạo điều kiện thuận lợi cho quy trình tạo màng phủ từ dung dịch [4]. Công thức phân tử của lớp phủ vinyl chloride - vinyl isobutyl ether copolymer được thể hiện ở Hình 1.1.



Hình 1.1 Công thức phân tử lớp phủ vinyl chloride - vinyl isobutyl ether copolymer

1.1.2. Tính chất của nhựa vinyl chloride – vinyl isobutyl ether copolymer.

Tính chất hóa lý và tính chất cơ học

Các đặc tính hóa lý của copolymer VE-VIBE được quyết định chủ yếu bởi cấu trúc hóa học và mức độ tương tác giữa các đơn vị monomer trong chuỗi polymer. Sự kết hợp giữa vinyl chloride (VC) – vốn có độ phân cực cao – và nhóm ester linh động trong VIBE tạo ra một vật liệu có sự cân bằng giữa tính ổn định, độ bền cơ học và tính linh hoạt, qua đó khắc phục nhiều hạn chế vốn có của poly (vinyl chloride) (PVC) thuần túy.

Nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) là chỉ tiêu quan trọng phản ánh mức độ linh động của chuỗi polymer. PVC thuần có T_g khá cao (khoảng 80–85°C), khiến vật liệu cứng và giòn ở điều kiện thường. Khi VIBE tham gia đồng trùng hợp, nhóm ete mềm dẻo làm giảm T_g xuống khoảng 60–75°C tùy theo tỷ lệ monomer, nhờ đó tăng độ linh hoạt của vật liệu mà không cần sử dụng hoặc chỉ cần sử dụng rất ít chất hóa dẻo [5]. Việc giảm T_g cho phép VE-VIBE linh hoạt hơn mà không cần hoặc chỉ cần sử dụng một lượng rất nhỏ chất hóa dẻo ngoại sinh, góp phần nâng cao tính bền vững và đảm bảo ít rủi ro về độc tính liên quan đến các chất hóa dẻo truyền thống [5-6].

Tính chất cơ học: Mặc dù mức độ kết tinh giảm và chuỗi polymer trở nên linh động hơn, copolymer VE-VIBE vẫn duy trì được độ bền kéo và mô đun đàn hồi nhờ sự hiện diện của các liên kết C–Cl có độ phân cực lớn. Sự góp mặt của đơn vị VIBE đóng vai trò như một tác nhân biến tính nội. Nhóm chức ether cùng cấu trúc nhánh isobutyl công kênh đã làm gia tăng đáng kể thể tích giữa các mạch, tạo điều kiện cho tự tiêu tán năng lượng khi xảy ra va chạm, điều này giúp cải thiện đáng kể độ dai va đập và khả năng chịu biến dạng của vật liệu. Do đó, VE-VIBE thể hiện được sự cân bằng giữa độ cứng từ cấu trúc VC và độ dẻo dai từ VIBE – đặc tính mà PVC cứng hoặc PVC hóa dẻo truyền thống đều khó đạt được [7].

Khả năng gia công và tính hòa tan: Sự giảm T_g và mức độ kết tinh giúp VE-VIBE có khả năng gia công tốt hơn, đặc biệt trong các quy trình tạo màng phủ từ dung dịch. Copolymer này hòa tan tốt trong nhiều dung môi hữu cơ như ketone

hoặc ester, tạo điều kiện thuận lợi trong chế tạo lớp phủ. Nhờ vậy, màng thu được có bề mặt đồng nhất, độ bám dính cao và ít xảy ra khuyết tật [8].

Khả năng kháng hóa chất và tính ổn định: Về mặt hóa học, nhóm VIBE có tính kỵ nước góp phần tạo ra hàng rào chống thấm hiệu quả. Đồng thời, PVC vốn đã được biết đến với khả năng chịu axit, kiềm và dung dịch muối. Do đó, VE-VIBE được đánh giá là một nền polymer phù hợp cho các lớp phủ trong môi trường khắc nghiệt như môi trường biển hoặc môi trường công nghiệp có tính ăn mòn cao [9-10].

Tương tự PVC, copolymer VE-VIBE có xu hướng thoái hóa dưới tác dụng của nhiệt và tia UV — quá trình thường dẫn đến khử HCl. Tuy nhiên, cấu trúc copolymer có thể làm thay đổi động học thoái hóa, do đó việc kết hợp với các chất ổn định nhiệt – quang là yêu cầu cần thiết để đảm bảo tuổi thọ cho lớp phủ [10]. Ngoài ra, VE-VIBE có độ trong suốt tốt, phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu màng trong hoặc có màu. Khả năng tương thích phụ gia và phân tán nano: Nhóm este trong VIBE có khả năng tương tác tốt với các phụ gia phân cực và bề mặt hạt nano, từ đó cải thiện đáng kể độ phân tán của chúng trong ma trận polymer. Trong đề tài này, sự tương thích giữa VE-VIBE và hệ nano $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ sẽ giúp hạn chế hiện tượng kết tụ, đồng thời phát huy hiệu ứng hiệp đồng giữa các cấu tử vô cơ và polymer. Đây là yếu tố quan trọng làm tăng hiệu quả bảo vệ ăn mòn và tính năng chức năng của lớp phủ [11-13].

Có thể xem VE-VIBE là một vật liệu được thiết kế ở mức phân tử, trong đó VIBE đóng vai trò như “chất hóa dẻo nội sinh”, làm suy giảm trật tự tinh thể của PVC và mang đến sự cân bằng giữa độ bền, tính linh hoạt và khả năng gia công. Lựa chọn VE-VIBE làm nền polymer trong nghiên cứu này mang tính chiến lược và phù hợp với định hướng phát triển vật liệu bền vững theo phương pháp tổng hợp xanh của đề tài.

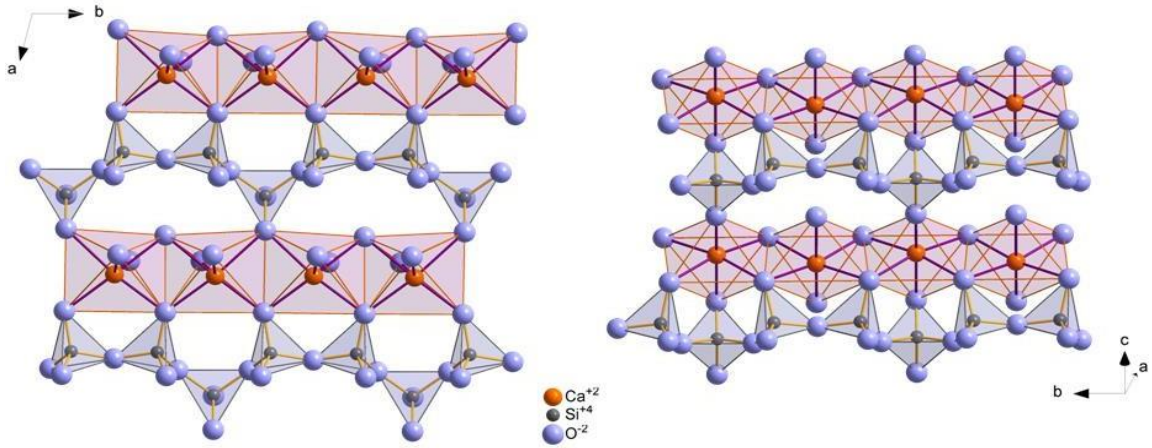
1.2. Giới thiệu chung về hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$

1.2.1. Hạt calcium silicate (CaSiO_3)

1.2.1.1. Cấu trúc calcium silicate (CaSiO_3)

Calcium silicate (CaSiO_3), tồn tại phổ biến ở dạng khoáng vật Wollastonite, là một vật liệu silicate có cấu trúc chuỗi đơn. Cấu trúc này được hình thành từ các đơn vị tetrahedron $[\text{SiO}_4]$ liên kết với nhau theo một chiều, tạo thành các chuỗi vô hạn $[\text{SiO}_3]$, với các ion Ca^{2+} nằm trong các hốc bát diện để trung hòa điện tích (Hình 1.2). Ở kích thước nano, CaSiO_3 thể hiện những đặc tính ưu việt như: làm tăng đáng kể diện tích tiếp xúc với ma trận polymer, dẫn đến hiệu quả gia cường

cơ học cao hơn, bền vững trong nhiều môi trường hóa học, không tham gia các phản ứng phá hủy ma trận polymer và có thể được điều chế ở dạng sợi nano, ống nano hoặc hạt nano, cho phép lựa chọn hình thái phù hợp với mục tiêu cải thiện tính chất cụ thể [11, 14].



Hình 1.2 Cấu trúc không gian của calcium silicate

1.2.1.2. Tính chất, phương pháp tổng hợp và ứng dụng

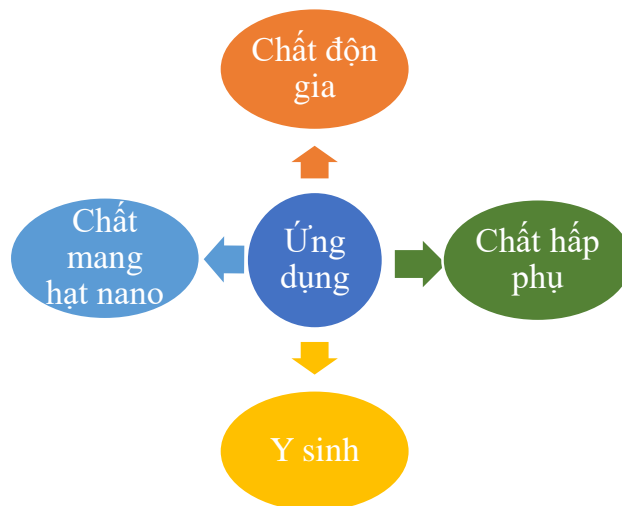
Trong lĩnh vực khoa học vật liệu, calcium silicate là một hợp chất vô cơ quan trọng thuộc hệ silicate kiềm thổ. Nó có ưu điểm như độ bền cơ học cao, tính ổn định hóa học bền vững và khả năng hiệu chỉnh bề mặt một cách linh hoạt. Đặc biệt, khi ở kích thước nanomet, CaSiO_3 có những ưu thế vượt trội so với cấu trúc dạng khối thông thường, bao gồm diện tích bề mặt tiếp xúc lớn và sự đa dạng của các nhóm chức hoạt tính. Những đặc điểm này đóng vai trò then chốt trong việc tăng khả năng tương tác giữa các thành phần trong các hệ vật liệu composite [12, 13].

Tính chất hóa lý: CaSiO_3 có cấu trúc silicate dạng chuỗi với các đơn vị $[\text{SiO}_4]$ liên kết với nhau, trong đó các cation Ca^{2+} đóng vai trò trung hòa điện tích và ổn định cấu trúc mạng. Bề mặt vật liệu thường chứa các nhóm silanol, có khả năng tham gia vào các tương tác như liên kết hydro, tương tác tĩnh điện hoặc tạo liên kết với các pha vô cơ và hữu cơ khác [15]. Nhờ đó, CaSiO_3 có khả năng tương thích tốt với nhiều hệ polymer và có thể đóng vai trò như một cầu nối liên pha hiệu quả. Ngoài ra, vật liệu này có độ bền nhiệt cao, khả năng chịu hóa chất tốt và tính trơ tương đối trong nhiều môi trường, góp phần đảm bảo tính ổn định lâu dài của hệ vật liệu, do đó CaSiO_3 có khả năng cải thiện đáng kể các tính chất cơ học và tính năng rào cản khi được phân tán trong nền polymer [17].

Phương pháp tổng hợp: CaSiO_3 có thể được điều chế bằng nhiều kỹ thuật khác nhau, tùy thuộc vào mục tiêu kiểm soát kích thước, hình thái và cấu trúc vi mô

của vật liệu. Các phương pháp phổ biến bao gồm phương pháp sol–gel, thủy nhiệt, kết tủa hóa học và phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Trong đó, phương pháp sol–gel cho phép kiểm soát tốt cấu trúc xốp và diện tích bề mặt, trong khi phương pháp thủy nhiệt giúp tạo ra các cấu trúc nano có hình thái xác định như dạng sợi hoặc dạng thanh [16]. Phương pháp nung pha rắn thường được sử dụng để thu được vật liệu có độ kết tinh cao, tuy nhiên khó kiểm soát kích thước hạt. Gần đây, các hướng tiếp cận kết hợp giữa khuôn mềm và xử lý nhiệt đã được áp dụng nhằm tạo ra CaSiO_3 có cấu trúc xốp với độ phân bố kích thước hạt đồng đều, phù hợp cho các ứng dụng trong vật liệu composite và xúc tác [17].

CaSiO_3 là vật liệu có phạm vi ứng dụng đa dạng trong nhiều lĩnh vực nhờ các đặc tính hóa lý đặc trưng. Trong lĩnh vực vật liệu, hợp chất này thường được đưa vào hệ polymer composite với vai trò pha gia cường nhằm cải thiện độ bền cơ học, tăng khả năng chịu nhiệt và hạn chế mài mòn. Đối với các ứng dụng môi trường, CaSiO_3 được quan tâm như một vật liệu hấp phụ tiềm năng nhờ diện tích bề mặt tương đối lớn và khả năng điều chỉnh tính chất bề mặt, cho phép loại bỏ hiệu quả các ion kim loại nặng cũng như các chất ô nhiễm hữu cơ. Bên cạnh đó, trong y sinh học, vật liệu này thể hiện tính tương thích sinh học tốt và có khả năng hỗ trợ quá trình tái tạo mô xương (Hình 1.3). Trong các hệ vật liệu chức năng, đặc biệt là lớp phủ nanocomposite, CaSiO_3 thường đóng vai trò là pha mang hoặc pha phân tán, góp phần cải thiện sự phân bố của các hạt nano hoạt tính, từ đó nâng cao hiệu năng tổng thể của hệ vật liệu [18].



Hình 1.3 Ứng dụng của hạt CaSiO_3

1.2.2. Giới thiệu chung về hạt nano bạc

1.2.2.1. Nano bạc

Nano bạc (AgNPs) là một trong những vật liệu nano được quan tâm hàng đầu trong công nghệ nano nhờ khả năng biểu hiện nhiều tính chất vượt trội so với

bạc ở dạng khối. Sự phát triển mạnh mẽ của các phương pháp tổng hợp trong hai thập niên gần đây đã thúc đẩy ứng dụng rộng rãi của AgNPs trong các lĩnh vực y sinh, công nghiệp, môi trường và vật liệu tiên tiến. Với kích thước thường nằm trong khoảng 1–100 nm, AgNPs sở hữu diện tích bề mặt riêng rất lớn cùng với các tính chất hóa lý đặc trưng, giúp chúng tương tác mạnh mẽ với phân tử sinh học, bề mặt polymer và nhiều hệ vật liệu khác [18, 19]. Chính vì vậy, AgNPs đã trở thành tác nhân phổ biến trong các hệ kháng khuẩn, cảm biến và lớp phủ chức năng.

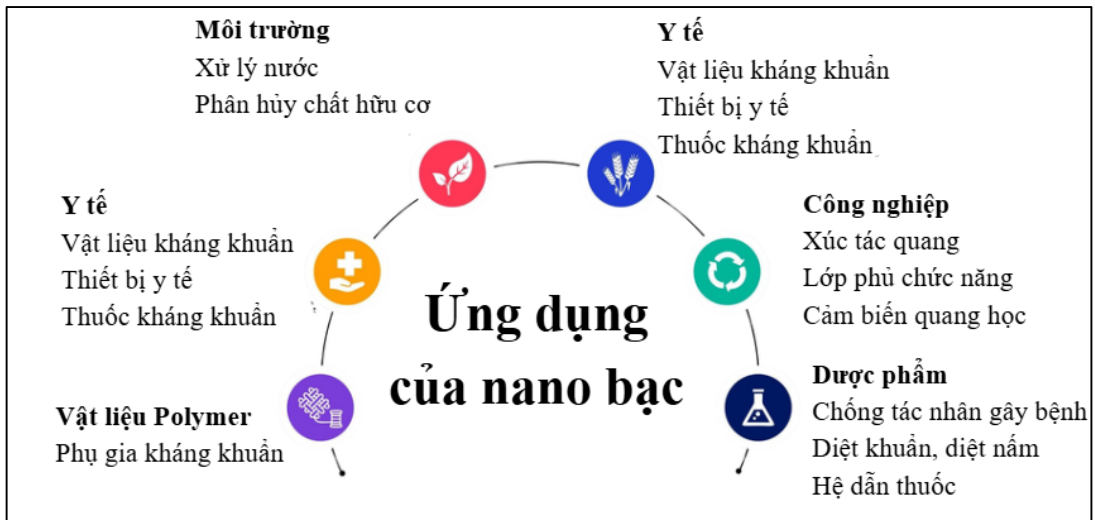
1.2.2.2. Tính chất của nano bạc

Ở kích thước nano, bạc thể hiện nhiều đặc tính khác biệt so với dạng khối, đặc biệt là hoạt tính sinh học nổi bật. Các hạt AgNPs được ghi nhận có khả năng ức chế hiệu quả nhiều loại vi sinh vật, bao gồm vi khuẩn Gram dương, Gram âm, cũng như một số virus và nấm. Cơ chế tác động của AgNPs diễn ra theo nhiều con đường đồng thời, trong đó quá trình giải phóng ion Ag^+ từ bề mặt hạt đóng vai trò quan trọng. Các ion này có thể tương tác với màng tế bào, làm suy giảm tính toàn vẹn cấu trúc, đồng thời ảnh hưởng đến protein và hệ enzyme nội bào, dẫn đến rối loạn các hoạt động sinh học thiết yếu.

Ngoài hoạt tính kháng khuẩn, AgNPs còn thể hiện khả năng xúc tác đáng kể nhờ diện tích bề mặt riêng lớn và đặc điểm điện tử thuận lợi, cho phép tham gia vào các phản ứng oxy hóa – khử. Bên cạnh đó, vật liệu này còn sở hữu tính chất quang học đặc trưng liên quan đến hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt, tạo nên khả năng tương tác mạnh với ánh sáng, từ đó mở rộng tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến và kỹ thuật ghi hình [19].

1.2.2.3. Ứng dụng của nano bạc

Nhờ các tính chất hóa lý và sinh học nổi bật, AgNPs đã được khai thác trong nhiều hướng ứng dụng khác nhau. Trong y sinh, AgNPs được sử dụng trong vật liệu kháng khuẩn, dẫn truyền thuốc, băng vết thương, thiết bị y tế và các hệ phân phối thuốc. Trong công nghiệp, AgNPs được tích hợp vào các hệ xúc tác, lớp phủ chức năng và cảm biến quang học. Ngoài ra, trong xử lý môi trường nước, các hạt AgNPs thể hiện hiệu quả kháng vi sinh vật và thúc đẩy quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ bền vững. Đặc biệt trong lĩnh vực vật liệu polymer, AgNPs được ứng dụng như phụ gia kháng khuẩn cho các hệ sơn, màng phủ và nanocomposite, góp phần nâng cao độ bền vi sinh, tăng tính năng bảo vệ bề mặt và cải thiện tính ổn định của vật liệu trong điều kiện môi trường (Hình 1.4) [20].



Hình 1.4 Ứng dụng của nano bạc.

1.2.3. Giới thiệu chung về hạt nano zinc oxide (ZnO)

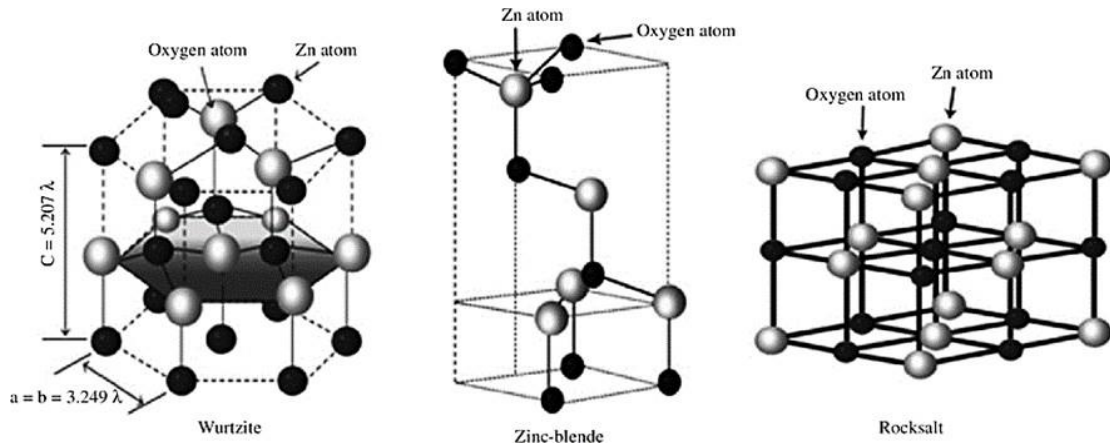
1.2.3.1. Hạt nano ZnO

Zinc oxide (ZnO) ở kích thước nano là một trong những vật liệu bán dẫn nhận được nhiều sự chú ý nhờ các đặc tính điện tử và quang học đặc trưng. Với độ rộng vùng cấm lớn cùng năng lượng liên kết cao, ZnO thể hiện độ ổn định tốt và khả năng hoạt động hiệu quả trong nhiều điều kiện khác nhau. Nhờ những ưu điểm này, vật liệu ZnO được khai thác trong nhiều lĩnh vực công nghệ, bao gồm chế tạo pin năng lượng mặt trời, phát triển cảm biến khí có độ nhạy cao, sản xuất linh kiện điện tử cũng như ứng dụng trong các quá trình xúc tác quang hóa [21].

1.2.3.2. Cấu trúc tinh thể nano ZnO

Về mặt cấu trúc, ZnO tồn tại dưới ba dạng thù hình chính bao gồm: lục giác wurtzite, lập phương kẽm (zinc-blende) và cấu trúc kiểu muối (rocksalt). Trong các điều kiện thông thường, cấu trúc wurtzite thể hiện sự ổn định nhiệt động cao nhất và là dạng phổ biến nhất trong thực tế. Cấu trúc này đặc trưng bởi ô cơ sở hệ lục giác với các tham số mạng cụ thể là $a = 3,249 \text{ \AA}$ và $c = 5,207 \text{ \AA}$. Một đặc điểm quan trọng của mạng tinh thể ZnO wurtzite là sự sắp xếp các ion O^{2-} và Zn^{2+} theo dạng tứ diện và thiếu tâm đối xứng, tạo nên những tính chất vật lý đặc biệt cho vật liệu [22, 23].

Các cấu trúc của tinh thể nano ZnO được minh họa chi tiết tại Hình 1.5. Trong môi trường điều kiện tiêu chuẩn, ZnO chủ yếu tồn tại dưới hai dạng đặc trưng là lục giác wurtzite và lập phương zinc-blende, với đặc điểm chung là cấu tạo từ các khối đa diện bốn mặt (tứ diện). Ngược lại, pha cấu trúc kiểu muối đá (rocksalt) thường không phổ biến và chỉ có thể hình thành khi hệ vật liệu chịu tác động của áp suất cực cao, xấp xỉ 10 GPa.



Hình 1.5 Cấu trúc các dạng tinh thể của nano ZnO [23]

1.2.3.3. Tính chất của nano ZnO

Tính chất vật lý: nano ZnO tồn tại dưới dạng bột màu trắng và có độ phân tán thấp trong môi trường nước. Một đặc điểm nhiệt sắc đáng chú ý của vật liệu này là sự chuyển đổi sang sắc vàng khi bị nung nóng trên 300°C và phục hồi trạng thái trắng ban đầu sau khi làm nguội. Do sở hữu kích thước hạt siêu nhỏ dẫn đến năng lượng bề mặt lớn, các hạt nano ZnO thường tập hợp thành các cụm kết tụ nhằm giảm diện tích tiếp xúc và đưa hệ về trạng thái năng lượng thấp hơn [22].

Tính chất hóa học: ZnO ở kích thước nano thể hiện đặc tính của một oxide lưỡng tính. Khả năng bán dẫn của vật liệu này có thể được điều chỉnh thông qua việc pha tạp các kim loại hóa trị I hoặc III vào mạng tinh thể. Ngoài ra, kích thước hạt đóng vai trò quyết định đến hầu hết các đặc trưng lý - hóa của loại vật liệu nano này [22].

- Các tính chất khác [22-24]

- + Tính chất điện: Với độ rộng vùng cấm đạt xấp xỉ 3,3 eV, nano ZnO được xếp vào nhóm vật liệu bán dẫn có năng lượng vùng cấm lớn. Khả năng duy trì độ bền trong môi trường điện trường cao khiến nó trở thành một trong số các linh kiện bán dẫn hiện đại.
- + Tính chất quang: Do cấu trúc vùng cấm đặc thù, nano ZnO có khả năng phát quang trong cả vùng nhìn thấy và vùng cận tử ngoại, mở ra nhiều tiềm năng trong lĩnh vực quang học.

Ứng dụng: Tiềm năng ứng dụng to lớn đã thúc đẩy sự ra đời của nhiều quy trình chế tạo nano ZnO như: nhiệt phân, thủy nhiệt, lắng đọng hơi hóa học (CVD) hay lắng đọng điện hóa. Trong thực tiễn, vật liệu này được ứng dụng rộng rãi làm điện cực, thành phần trong mỹ phẩm chống nắng, chất tạo màu hoặc phụ gia chống ăn mòn. Đặc biệt, trong công nghiệp vật liệu phủ, nano ZnO là một tác nhân đa

năng giúp cải thiện tính chất của các dòng sơn hữu cơ [25, 39].

1.2.4. Tổng quan về vật liệu composite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$

1.2.4.1. Vật liệu $\text{CaSiO}_3\text{-ZnO}$

Hệ $\text{CaSiO}_3\text{-ZnO}$ là một dạng vật liệu nanocomposite vô cơ, trong đó ZnO được phân tán trên nền CaSiO_3 tạo thành cấu trúc lai có sự tương tác liên pha rõ rệt. CaSiO_3 có cấu trúc silicate dạng chuỗi với các đơn vị $[\text{SiO}_4]$ liên kết, tạo nên mạng lưới ổn định và giàu các nhóm silanol (Si-OH) trên bề mặt, trong khi ZnO tồn tại chủ yếu ở dạng tinh thể wurtzite với kích thước nano và hình thái đa dạng. Sự kết hợp này tạo ra các vùng giao diện giữa hai pha, đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh cấu trúc vi mô và khả năng phân tán của ZnO, đồng thời hạn chế hiện tượng kết tụ thường gặp ở các hạt nano oxide kim loại [13, 26].

Sự kết hợp giữa CaSiO_3 và ZnO mang lại nhiều ưu điểm, giúp mở rộng phạm vi ứng dụng của hệ vật liệu này. Trong lĩnh vực xử lý môi trường, composite $\text{CaSiO}_3\text{-ZnO}$ được khai thác như một hệ xúc tác quang hiệu quả, có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ và thuốc nhuộm với hiệu suất được cải thiện so với ZnO đơn pha. Đối với ứng dụng kháng khuẩn, ZnO có vai trò tạo ra các dạng oxy hoạt tính (ROS), trong khi CaSiO_3 góp phần tăng diện tích bề mặt và ổn định cấu trúc hệ, từ đó thúc đẩy hiệu quả tiêu diệt vi sinh vật. Bên cạnh đó, hệ vật liệu này còn được ứng dụng trong các lớp phủ chức năng và composite, nơi nó giúp cải thiện tính chất cơ học cũng như nâng cao độ ổn định của vật liệu trong điều kiện làm việc khác nhau [26].

1.2.4.2. Vật liệu $\text{CaSiO}_3\text{-Ag}$

Hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag}$ là một dạng vật liệu nanocomposite vô cơ-kim loại, trong đó các hạt nano bạc (Ag) được phân tán hoặc neo giữ trên nền CaSiO_3 thông qua tương tác bề mặt. CaSiO_3 đóng vai trò là chất mang hiệu quả, giúp cố định các hạt Ag và hạn chế hiện tượng kết tụ. Các hạt nano Ag thường có kích thước vài nanomet đến vài chục nanomet và có xu hướng phân bố trên bề mặt của CaSiO_3 , tạo nên diện tích tiếp xúc lớn. Sự hình thành giao diện giữa Ag và nền silicate không chỉ giúp ổn định cấu trúc mà còn tạo điều kiện cho các tương tác điện tử tại bề mặt, đóng vai trò quyết định hoạt tính của vật liệu [27, 28].

Tính chất hóa lý: Hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag}$ thể hiện sự kết hợp giữa đặc tính ổn định của nền silicate và hoạt tính cao của nano bạc. Ag là kim loại có khả năng dẫn điện tốt và đặc biệt nổi bật với tính chất plasmon bề mặt cục bộ, cho phép tăng cường hấp thụ ánh sáng và thúc đẩy các quá trình chuyển điện tích [28]. Khi được phân tán trên nền CaSiO_3 , các hạt Ag có xu hướng ổn định hơn, ít bị kết tụ và duy trì kích thước nano, từ đó nâng cao hiệu quả hoạt động. Ngoài ra, CaSiO_3 còn giúp cải thiện

độ bền nhiệt và hóa học của hệ vật liệu. Đáng chú ý, Ag có khả năng giải phóng ion Ag^+ , tương tác với protein và DNA của vi sinh vật, trong khi nền CaSiO_3 , tạo nên hiệu quả kháng khuẩn bền vững [29].

Nhờ những đặc trưng, tính chất trên, hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag}$ được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trong y sinh và vật liệu kháng khuẩn, hệ này được sử dụng trong băng gạc, lớp phủ và vật liệu tiếp xúc sinh học nhằm ngăn ngừa nhiễm khuẩn. Trong lĩnh vực môi trường, vật liệu có thể được ứng dụng trong xử lý nước nhờ khả năng diệt khuẩn và hấp phụ. Ngoài ra, $\text{CaSiO}_3\text{-Ag}$ còn được nghiên cứu trong các lớp phủ chức năng nhằm tạo ra bề mặt có hoạt tính sinh học cao, đồng thời vẫn đảm bảo độ bền cơ học và ổn định lâu dài. Các nghiên cứu gần đây cho thấy sử dụng chất mang silicate để cố định nano Ag là một hướng tiếp cận hiệu quả nhằm nâng cao hiệu suất và độ bền của vật liệu, đặc biệt trong các hệ composite đa chức năng [30].

1.2.4.3. Vật liệu $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$

Từ các hệ hai thành phần như $\text{CaSiO}_3\text{-ZnO}$ và $\text{CaSiO}_3\text{-Ag}$ đã được nghiên cứu trước đây, xu hướng hiện nay hướng đến việc xây dựng các hệ vật liệu đa pha nhằm tận dụng hiệu ứng hiệp đồng giữa các thành phần chức năng. Do đó, hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ nổi lên như một cấu trúc nanocomposite triển vọng, trong đó nền silicate (CaSiO_3), pha bán dẫn (ZnO) và kim loại (Ag) được tích hợp đồng thời trong cùng một hệ vật liệu. Về mặt cấu trúc, CaSiO_3 đóng vai trò giá đỡ, hỗ trợ phân tán và cố định các hạt ZnO và Ag trên bề mặt. Sự hình thành đồng thời các tiếp xúc dị thể giữa Ag-ZnO và ZnO- CaSiO_3 tạo nên mạng lưới tương tác phức hợp, góp phần điều chỉnh đặc tính điện tử cũng như hoạt tính bề mặt của vật liệu.

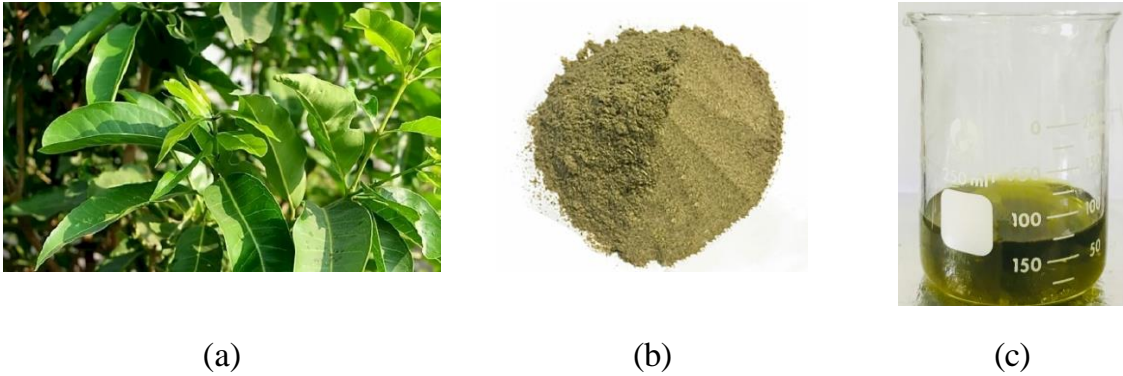
Tính chất hóa lý: Hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ thể hiện sự kết hợp và khuếch đại các đặc tính ưu việt của từng thành phần. ZnO là bán dẫn vùng cấm rộng ($\sim 3,3$ eV), có khả năng tạo cặp electron-lỗ trống dưới kích thích ánh sáng, trong khi Ag đóng vai trò như một “bẫy electron”, giúp giảm quá trình tái tổ hợp và tăng hiệu quả chuyển điện tích [31]. Đồng thời, hiệu ứng plasmon bề mặt của Ag còn góp phần mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến, từ đó nâng cao hiệu suất xúc tác quang. Bên cạnh đó, sự hiện diện của CaSiO_3 không chỉ giúp ổn định cấu trúc mà còn làm tăng diện tích bề mặt và khả năng phân tán của các pha hoạt tính. Đặc biệt, trong môi trường sinh học, hệ vật liệu này có thể đồng thời tạo ra ion Ag^+ và các loại oxy hoạt tính (ROS) từ ZnO, tạo nên hiệu ứng hiệp đồng ức chế và tiêu diệt vi sinh vật [32].

Nhờ sự kết hợp đa chức năng này, hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ được xem là vật liệu tiềm năng trong nhiều ứng dụng tiên tiến. Trong lĩnh vực kháng khuẩn, vật liệu thể hiện hiệu quả vượt trội so với các hệ hai thành phần nhờ cơ chế tác động kép (Ag^+ và ROS), đồng thời duy trì hoạt tính ổn định nhờ vai trò chất mang của CaSiO_3 . Trong xúc tác quang và xử lý môi trường, hệ vật liệu cho thấy khả năng phân hủy các chất hữu cơ tốt hơn nhờ cải thiện quá trình tách điện tích và hấp thụ ánh sáng [32, 33]. Đặc biệt, khi được tích hợp vào các hệ polymer như lớp phủ VE-VIBE, vật liệu không chỉ nâng cao tính năng kháng khuẩn mà còn cải thiện độ bền, độ ổn định và tính chất bề mặt của lớp phủ. Do đó, việc phát triển hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ không chỉ kế thừa các ưu điểm của các hệ trước mà còn mở ra hướng đi mới trong thiết kế vật liệu nanocomposite đa chức năng có hiệu suất cao và tính ứng dụng thực tiễn rõ rệt.

1.3. Tổng hợp xanh và tiềm năng của dịch chiết lá vôi

Sự phổ biến và tầm quan trọng ngày càng tăng của công nghệ nano bạc nhấn mạnh nhu cầu cấp thiết phải phát triển các phương pháp tổng hợp và chế tạo hạt nano bạc hiệu quả. Trong khi các tác nhân khử hóa học truyền thống như sodium borohydride hoặc acid ascorbic thường được sử dụng do khả năng khử mạnh và động học phản ứng nhanh, các phương pháp này vẫn tồn tại hạn chế như chi phí cao và gây ảnh hưởng đến môi trường [34].

Một hướng tiếp cận mới đang thu hút nhiều sự quan tâm là sử dụng chiết xuất từ thực vật như các tác nhân khử trong tổng hợp hạt nano [35]. Phương pháp này đem lại nhiều ưu điểm: khả năng khử tốt, thân thiện môi trường, dễ thu nhận, chi phí thấp và an toàn. Các chiết xuất thực vật giàu hợp chất hữu cơ như saponin, tannin, flavonoid, phenolic và terpenoid, có khả năng phản ứng mạnh với ion Ag(I) để hình thành AgNPs [19, 37]. Đáng chú ý, chiết xuất từ *Syzygium nervosum* (cây vôi, Hình 1.6a) đã cho thấy khả năng khử vượt trội trong nhiều nghiên cứu, làm nổi bật tiềm năng của các hợp chất có nguồn gốc thực vật trong tổng hợp hạt nano. Không chỉ đóng vai trò tác nhân khử, các thành phần này còn mang lại những đặc tính sinh học có lợi cho hạt nano, tăng cường tính ứng dụng của chúng [35, 36]. Bao gồm các chất chuyển hóa thứ cấp như flavonoid, tannin và các hợp chất phenolic, chiết xuất thực vật thể hiện khả năng oxi-khử mạnh và có nhiều hoạt tính dược lý hữu ích, khiến dịch chiết lá vôi trở thành nguồn nguyên liệu giá trị trong tổng hợp hạt nano kim loại theo phương pháp sinh học. Hướng tiếp cận này không chỉ tận dụng được ưu thế tự nhiên sẵn có mà còn phù hợp với xu hướng phát triển bền vững và thân thiện môi trường trong công nghệ nano, mở ra những tiềm năng đổi mới trong khoa học vật liệu và công nghệ sinh học.



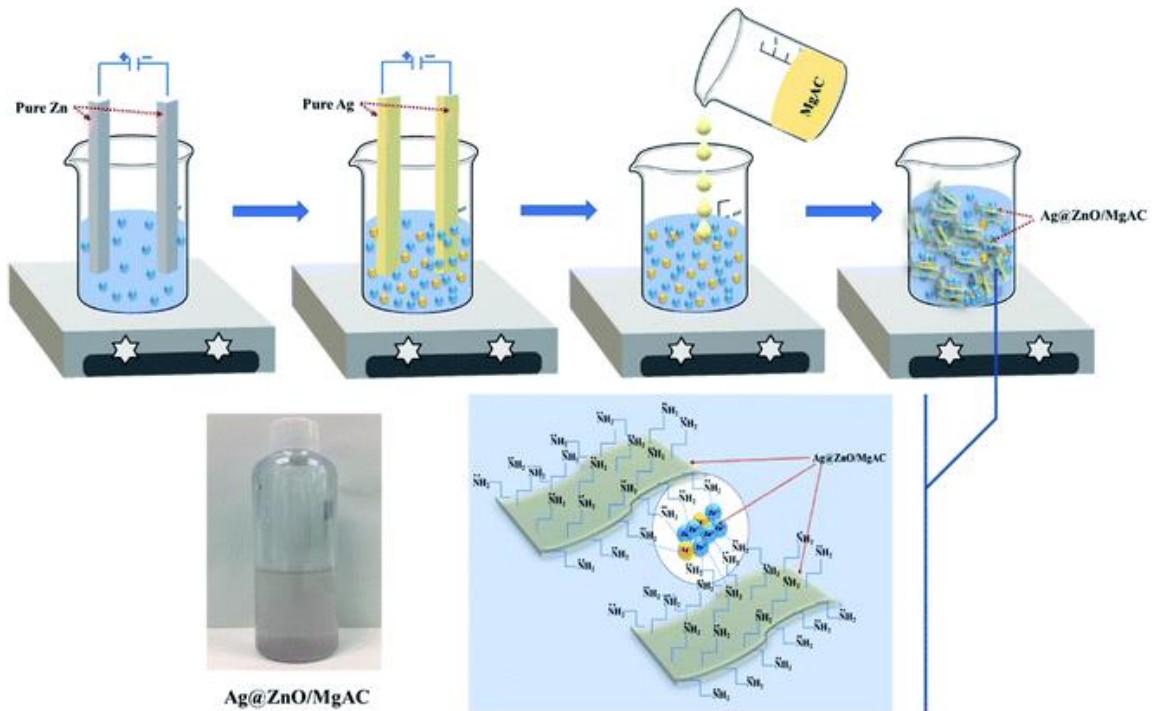
Hình 1.6 Lá vối tươi (a), bột lá vối (b), dịch chiết lá vối (c)

1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước liên quan đến hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ và lớp phủ composite trên cơ sở nhựa VE-VIBE

Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu vật liệu nano và ứng dụng trong chế tạo vật liệu polymer composite, đặc biệt là lớp phủ chức năng, đã và đang phát triển mạnh mẽ. Tuy nhiên, các công trình chủ yếu mang tính đơn lẻ, tập trung vào từng đối tượng vật liệu riêng biệt hoặc các hệ nanocomposite đơn giản, mà chưa có một nghiên cứu toàn diện và có hệ thống nào về hệ vật liệu lai phức tạp như đề tài này đề xuất.

Một số nghiên cứu trong nước đã phát triển hệ Ag-ZnO nanocomposite nhằm nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Do Van Cong và cộng sự (2026) đã ứng dụng phương pháp tổng hợp xanh để điều chế hệ hạt nano lai cấu trúc $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ trong nền nhựa polymer vinyl chloride–vinyl isobutyl ether. Thông qua các phân tích hình thái bề mặt bằng ảnh SEM sau quá trình ngâm thử nghiệm dài ngày dưới môi trường nước biển tự nhiên, nghiên cứu đã làm rõ cơ chế phá hủy, sự hình thành các vi vết nứt của màng polymer và đánh giá hiệu quả chống bám bẩn sinh học và khả năng kháng khuẩn vượt trội của màng sơn khi được thêm phụ gia [38].

Nghiên cứu của Phạm Thị Tuyet Nhung và cộng sự (2021) tập trung vào tổng hợp hệ vật liệu nano lai Ag–ZnO trên nền vô cơ nhằm nâng cao hoạt tính kháng khuẩn và xúc tác quang. Kết quả cho thấy các hạt Ag được phân tán hiệu quả trên bề mặt ZnO, góp phần cải thiện đáng kể hiệu suất so với ZnO đơn lẻ nhờ cơ chế bẫy electron và tăng cường tạo các loại oxy hoạt tính (ROS), từ đó, nâng cao khả năng tiêu diệt vi khuẩn và phân hủy các hợp chất hữu cơ (Hình 1.7) [40]. Tuy nhiên, nghiên cứu này mới dừng lại ở hệ hai thành phần và chưa xem xét các vật liệu có hình thái xốp rỗng làm chất mang cho hạt nano để biến tính lớp phủ polymer.



Hình 1.7 Quá trình tổng hợp vật liệu nano composite Ag@ZnO/MgAC bằng phương pháp điện hóa của Phạm Thị Tuyet Nhung và cộng sự [40]

1.5. Tình hình nghiên cứu ngoài nước liên quan đến hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ và lớp phủ composite trên cơ sở nhựa VE-VIBE

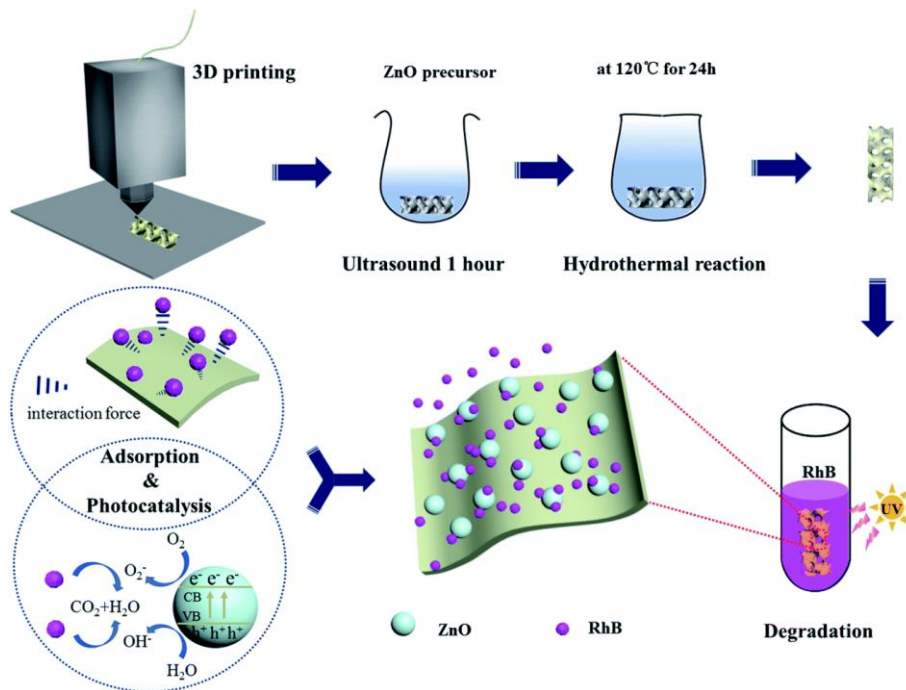
Trên thế giới, nghiên cứu về lớp phủ polymer nanocomposite đa chức năng, đặc biệt là những hệ thống được thiết kế có chủ đích với các đặc tính hiệp đồng, đã phát triển rất sâu rộng và tinh vi. Các xu hướng chính trong giai đoạn gần đây tập trung vào việc phát triển các hệ vật liệu lai phức tạp và ứng dụng các nguyên lý hóa học xanh, tạo tiền đề vững chắc cho đề tài này.

Với xu hướng phát triển vật liệu nano lai đa chức năng: Các nghiên cứu tiên tiến đã chuyển dịch từ việc sử dụng các hạt nano đơn chức năng sang các hệ nano lai được thiết kế để đạt được hiệu ứng hiệp đồng. Điển hình, công trình của Khiari và cộng sự (2022) đã chế tạo màng mỏng ZnO/Ag nanoparticle bằng phương pháp sol-gel và nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Ag đối với hiệu quả quang phân hủy các phân tử hữu cơ. Kết quả cho thấy khoảng 10% Ag là tỉ lệ tối ưu để đạt hiệu suất cao dưới ánh sáng tự nhiên và duy trì độ bền qua nhiều chu kỳ [41]. Tuy nhiên bài nghiên cứu chỉ dừng lại ở các chất phụ gia và chưa ứng dụng trong các lớp phủ polymer.

Tương tự, Hamza và cộng sự (2024) sử dụng phương pháp sinh học để tổng hợp ZnO/Ag nanocomposite từ chiết xuất vỏ chanh, tập trung vào phân hủy

thuốc kháng sinh và thuốc nhuộm trong dung môi nước [42]. Tuy nhiên, điểm hạn chế của đề tài này là chưa có chất mang nên quá trình tổng hợp, bảo quản hệ nano ZnO-Ag còn khó khăn và chưa đạt hiệu quả cao.

Zhang và các cộng sự (2020) với đề tài chế tạo hệ khung xương ba chiều (3D skeleton) trên cơ sở tổ hợp polyme ABS/TPU kết hợp với calcium silicate và zinc oxide, đã chứng minh cấu trúc lai hóa giữa CaSiO_3 và ZnO đóng vai trò quyết định trong việc gia tăng diện tích bề mặt hiệu dụng, tối ưu hóa khả năng hấp phụ và nâng cao đáng kể hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ Rhodamine B (RhB) [47]. Kết quả này khẳng định tiềm năng to lớn của hệ phụ gia phối hợp giữa silicat cấu trúc mạch với các hạt nano bán dẫn định hướng ứng dụng trong lĩnh vực môi trường và màng phủ chức năng.



Hình 1.8 Cơ chế quang xúc tác và hấp phụ của RhB trên bề mặt khung xương 3D ZnO- ABS/TPU/ CaSiO_3 [47].

1.6. Khoảng trống nghiên cứu và tính cấp thiết khi thực hiện đề tài

1.6.1. Khoảng trống nghiên cứu

Mặc dù các hệ vật liệu nano Ag, ZnO, Ag-ZnO và các lớp phủ polymer chức năng đã được nghiên cứu khá rộng rãi, song vẫn tồn tại một số khoảng trống khoa học đáng chú ý.

+ Thứ nhất, phần lớn các nghiên cứu hiện nay tập trung vào các hệ nano đơn pha hoặc hệ lai hai thành phần như Ag-ZnO, trong khi các nghiên cứu về hệ vật liệu đa pha kết hợp đồng thời CaSiO_3 , Ag và ZnO còn tương đối hạn chế. Đặc biệt, vai trò

của CaSiO_3 không chỉ như một chất mang mà còn như một thành phần gia cường cơ học và ổn định cấu trúc cho hệ nano vẫn chưa được đánh giá một cách toàn diện.

+ Thứ hai, mặc dù đã có nhiều nghiên cứu về vật liệu Ag-ZnO có hoạt tính kháng khuẩn và quang xúc tác cao, đa số các công trình mới dừng lại ở việc khảo sát đặc tính riêng của vật liệu nano hoặc ứng dụng trong xử lý môi trường. Việc tích hợp các hệ nano lai này vào nền polymer để chế tạo lớp phủ chức năng và đánh giá đồng thời các tính chất cơ học, bề mặt và hoạt tính sinh học vẫn còn chưa được nghiên cứu đầy đủ.

+ Thứ ba, các lớp phủ nanocomposite hiện nay chủ yếu sử dụng các nền polymer truyền thống như epoxy, polyurethane hoặc acrylic. Trong khi đó, các nghiên cứu về nền copolymer vinyl chloride–vinyl isobutyl ether (VE-VIBE) còn tương đối ít, mặc dù vật liệu này sở hữu nhiều ưu điểm như độ bám dính cao, khả năng kháng hóa chất tốt và độ bền môi trường cao. Đến nay chưa có công bố về việc biến tính nền VE-VIBE bằng hệ nano lai $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ nhằm tạo ra lớp phủ đa chức năng.

+ Thứ tư, xu hướng tổng hợp xanh vật liệu nano đang được quan tâm mạnh mẽ trong những năm gần đây. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu mới tập trung vào quá trình tổng hợp vật liệu nano bằng dịch chiết thực vật mà chưa gắn kết chặt chẽ với định hướng ứng dụng thực tế trong các hệ lớp phủ chức năng. Việc sử dụng vật liệu nano tổng hợp xanh để chế tạo lớp phủ kháng khuẩn hiệu năng cao vẫn còn là một hướng nghiên cứu mới và cần được tiếp tục làm rõ.

Việc nghiên cứu chế tạo hệ nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ bằng phương pháp tổng hợp xanh và ứng dụng làm phụ gia cho lớp phủ trên cơ sở nhựa VE-VIBE không chỉ mang ý nghĩa khoa học trong việc làm rõ hiệu ứng hiệp đồng giữa các pha vật liệu mà còn có giá trị thực tiễn trong phát triển các lớp phủ kháng khuẩn đa chức năng theo định hướng vật liệu xanh và bền vững.

1.6.2. Tính cấp thiết khi thực hiện đề tài

Xuất phát từ thực tế các khoảng trống nghiên cứu đã đề cập, đề tài này được triển khai dựa trên các cơ sở khoa học và thực tiễn sau:

+ Thứ nhất, việc tích hợp hệ phụ gia lai $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ vào nền nhựa copolymer Vinyl Chloride - Vinyl Isobutyl Ether được kỳ vọng tạo ra hiệu ứng hiệp đồng giữa

khả năng gia cường của CaSiO_3 , tính kháng khuẩn của Ag và hoạt tính quang xúc tác của ZnO.

+ Thứ hai, đề tài đáp ứng nhu cầu cấp thiết về lớp phủ thông minh trong y tế và công nghiệp. Hệ vật liệu hướng tới chuyển đổi từ bảo vệ thụ động sang bảo vệ chủ động với khả năng kháng khuẩn và tự làm sạch, mang lại giá trị kinh tế - kỹ thuật bền vững.

+ Thứ ba, đề tài tiến hành công nghệ chế tạo vật liệu, tuân thủ các nguyên tắc của hóa học xanh. Việc áp dụng phương pháp tổng hợp xanh để điều chế hệ phụ gia nano lai không chỉ làm giảm thiểu việc sử dụng hóa chất độc hại mà còn là một giải pháp công nghệ ưu việt, hướng đến một quy trình sản xuất bền vững.

Từ những phân tích ở trên, học viên lựa chọn đề tài “*Nghiên cứu chế tạo và đánh giá một số đặc trưng của lớp phủ hữu cơ trên cơ sở nhựa vinyl chloride-vinyl isobutyl ether copolymer và phụ gia nano CaSiO_3 -Ag-ZnO tổng hợp xanh*” dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Ngọc Linh và GS. TS. Thái Hoàng.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nhựa vinyl chloride-vinyl isobutyl ether copolymer.

Phụ gia nano $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

Dịch chiết lá vối.

2.2. Hóa chất, vật tư

Hóa chất, vật tư	Xuất xứ
Nhựa vinyl chloride-vinyl isobutyl ether copolymer	Trung Quốc
Calcium nitrate – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Tetraethyl orthosilicate - TEOS	Sigma Aldrich
Nitric acid – HNO_3	Sigma Aldrich
Acetic acid – CH_3COOH	Sigma Aldrich
Pluronic P123	Sigma Aldrich
Silver nitrate – AgNO_3 99%	Sigma Aldrich
Zinc nitrate – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Cồn tuyệt đối	Trung Quốc
Xylen	Trung Quốc
Axeton	Trung Quốc
Nước cất 1 lần	Việt Nam
Thép kỹ thuật kích thước 100x150x1 mm	Việt Nam
Tấm kính 100x100 mm	Việt Nam
Lá vối tươi	Việt Nam

2.3. Chế tạo mẫu

2.3.1. Chế tạo hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$

Quy trình tổng hợp CaSiO_3 xốp

Đầu tiên, 10,0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 20 mL nước cất, trong khi 12,7 g tetraethyl orthosilicate (TEOS) được hòa tan trong 30 mL ethanol tuyệt đối. Sau khi chuẩn bị, hai dung dịch này được trộn đều với nhau. Tiếp theo, lần lượt thêm từ từ 1,5 mL dung dịch HNO_3 1%, 1,5 mL dung dịch CH_3COOH 1% và 5 mL nước cất vào hỗn hợp.

Ở một bình khác, 6,81 g Pluronic P123 được hòa tan trong ethanol và được nhỏ giọt từ từ vào hỗn hợp ban đầu. Sau 2 giờ khuấy từ ở nhiệt độ thường, hệ được

gia nhiệt ở 60°C để tạo gel trong suốt. Tiền chất rắn thu được sau khi sấy ở 90°C trong 24 giờ được nghiền nhỏ và nung ở 1150°C. Quá trình nung được thiết lập với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút và thời gian lưu nhiệt là 5 giờ. Cuối cùng, sản phẩm thu được được rửa kỹ bằng hỗn hợp ethanol/nước nhằm loại bỏ các tạp chất còn lại.

Quy trình chế tạo bột lá vôi.

Lá vôi tươi được lấy từ chợ địa phương tại Hà Nội, Việt Nam. Sau đó, lá vôi được rửa sạch và sấy khô bằng máy sấy ở nhiệt độ 60°C cho tới khi không có sự thay đổi về mặt khối lượng. Cuối cùng, lá vôi khô được nghiền thành dạng bột và bảo quản trong túi zip ở nhiệt độ thường.

Quy trình tổng hợp xanh nanocomposite CaSiO₃-Ag-ZnO

Quá trình tổng hợp xanh vật liệu nanocomposite CaSiO₃-Ag-ZnO được tiến hành theo quy trình như sau:

Bước 1: Dịch chiết thực vật được chuẩn bị bằng cách ngâm 5,0 g bột lá vôi trong 50 mL ethanol tuyệt đối (99,5%), khuấy từ ở 60°C trong 2 giờ. Sau đó, dung dịch được lọc và pha loãng 5 lần bằng ethanol 99,5%.

Bước 2: 1,5 g CaSiO₃ xốp được phân tán trong 150 mL ethanol bằng kết hợp khuấy từ và siêu âm trong 30 phút nhằm tạo huyền phù đồng nhất.

Bước 3: Hòa tan 0.15 g AgNO₃ và 2.07 g Zn(NO₃).4H₂O trong 50 mL nước cất, khuấy từ trong 20 phút để hỗn hợp tan hoàn toàn và nhỏ giọt từ từ hỗn hợp trên vào huyền phù CaSiO₃.

Bước 4: Để tránh sự oxy hóa quang hóa của ion Ag⁺, bình phản ứng được bọc kín bằng túi nhựa đen. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục ở tốc độ 400–500 vòng/phút trong 30 phút nhằm đảm bảo độ đồng nhất. Sau đó, dịch chiết thực vật đã pha loãng được nhỏ giọt từ từ vào hệ phản ứng.

Bước 5: Hỗn hợp tiếp tục được khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút và duy trì ở nhiệt độ 70-75°C trong khoảng thời gian 3–7 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, kết tủa rắn được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, rửa nhiều lần bằng hỗn hợp nước cất/ethanol tuyệt đối (tỷ lệ thể tích 30/70) cho đến khi đạt pH trung tính, và cuối cùng được sấy ở 70°C đến khối lượng không đổi để thu được vật liệu nanocomposite CaSiO₃-Ag-ZnO.

2.3.2. Chế tạo lớp phủ trên cơ sở nhựa VE-VIBE và CaSiO₃-Ag-ZnO.

Bước 1: Phân tán hạt.

- Hạt CaSiO₃-Ag-ZnO được phân tán trong xylene bằng cách khuấy từ tốc độ cao 15.000 vòng/phút trong 2 giờ.

- Dung dịch phân tán tiếp tục được xử lý bằng sóng siêu âm trong 15 phút trên máy siêu âm Branson 450 (450W, 20 kHz) để tăng cường độ đồng đều của hạt nano.

Bước 2: Thêm nhựa VE-VIBE.

- Nhựa VE-VIBE được đưa vào hỗn hợp huyền phù hạt nano đã phân tán. Hỗn hợp được khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong 2 giờ để đảm bảo sự pha trộn hoàn toàn.

- Hỗn hợp sau đó được tiếp tục được nghiền bi trong thời gian 24 giờ. Cuối cùng được rung siêu âm trong 15 phút.

Bước 3: Mẫu được tạo lên bề mặt kính và thép bằng thiết bị tạo màng film Erichsen Model 360, sau đó được để khô tự nhiên trong 24 giờ.

Ký hiệu và thành phần của các mẫu màng sơn được thể hiện trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1 Ký hiệu và thành phần của các mẫu màng sơn.

STT	Kí hiệu mẫu	VE-VIBE (g)	CaSiO ₃ -Ag-ZnO (g)
1	VE-VIBE	10,0	0
2	VE-VIBE-10%CaSiO ₃	10,0	1,0
3	VE-VIBE-1%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	10,0	0,1
4	VE-VIBE-2%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	10,0	0,2
5	VE-VIBE-5%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	10,0	0,5
6	VE-VIBE-7,5%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	10,0	0,75
7	VE-VIBE-10%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	10,0	1,0

2.4. Các phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp phổ hồng ngoại

Các đặc trưng dao động của màng sơn VE-VIBE-CaSiO₃-Ag-ZnO được xác định thông qua phổ hồng ngoại (IR), thực hiện trên hệ thiết bị Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Mỹ) tại VKHVL – VHLKH&CNVN (Hình 2.2). Phổ được ghi trong điều kiện nhiệt độ phòng với độ phân giải thiết lập ở mức 2 cm⁻¹. Mỗi phép đo được tiến hành với 32 lần quét trung bình, trong dải bước sóng từ 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹.



Hình 2.1 Thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Nicolet iS10.

2.4.2. Phương pháp xác định phân bố kích thước hạt và thế zeta

Kích thước hạt của hệ nano được xác định thông qua phương pháp tán xạ ánh sáng động học (DLS) trên thiết bị Zetasizer SZ-100 (Horiba) tại VKHVL – VHLKH&CNVN (Hình 2.2). Kỹ thuật này cho phép đo đạc các hạt trong khoảng từ 0,3 nm đến 8 μm dựa trên việc phân tích chuyển động Brown của chúng. Trước khi thực hiện phép đo ở nhiệt độ phòng, các mẫu hạt đều được phân tán đồng nhất trong môi trường nước cất.



Hình 2.2 Thiết bị xác định phân bố kích thước hạt Zetasizer SZ-100

2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để quan sát cấu trúc bề mặt với độ phân giải và độ phóng đại lớn, giúp xác định chính xác hình dạng cũng như kích thước hạt của vật liệu. Nguyên lý vận hành dựa trên việc sử dụng chùm electron sơ cấp phát ra từ cathode; sau khi đi qua hệ thống thấu kính hội tụ, chùm tia này tương tác trực tiếp với bề mặt mẫu nghiên cứu. Quá trình va chạm làm phát xạ các electron thứ cấp, vốn được gia tốc và chuyển đổi thành tín hiệu hình ảnh thông qua bộ thu nhận. Độ tương phản trên ảnh phản ánh mật độ electron phát xạ và đặc điểm địa hình của bề mặt mẫu. Trong nghiên cứu này, ảnh FESEM được thực hiện trên hệ thống Hitachi S-4800 tại VKHVL – VHLKH&CNVN (Hình 2.3).

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của các mẫu được đo trên đầu dò EDX của hãng Oxford, kết nối với thiết bị FESEM S4800.



Hình 2.3 Thiết bị SEM-HITACHI-4800 (Nhật Bản)

2.4.4. Phương pháp xác định độ cứng tương đối

Quá trình khâu mạch dẫn đến những thay đổi rõ rệt trong cấu trúc và đặc tính đàn hồi của hệ polyme. Để theo dõi sự biến đổi này, độ cứng tương đối của vật liệu dưới dạng màng mỏng đã được tiến hành phân tích. Phép đo dựa trên nguyên lý xác định sự suy giảm dao động của con lắc treo trên hai viên bi thép đặt tiếp xúc với bề mặt màng nhựa. Chỉ số độ cứng tương đối được tính toán thông qua tỷ lệ giữa số chu kỳ dao động trên mẫu thử so với mẫu kính chuẩn. Trong nghiên cứu này, màng sơn được phủ trên tấm kính khổ 100 x 100 mm với độ dày màng ướt 120 μm và xác định độ cứng bằng thiết bị Erichsen (Pendulum Damping Tester), model 299/300 (Hình 2.4) theo tiêu chuẩn TCVN 8789:2011 [40] tại VKHVL – VHLKH&CNVN.



Hình 2.4 Thiết bị đo độ cứng tương đối Erichsen, model 299/300

2.4.5. Phương pháp xác định độ bền va đập

Chỉ số độ bền va đập của các hệ màng sơn nghiên cứu được xác định bằng thiết bị Erichsen 304ASO theo quy trình chuẩn TCVN 8789:2011 tại Viện Khoa học vật liệu (Hình 2.5). Nguyên lý của phép thử dựa trên việc cho một quả nặng trọng lượng 2 kg rơi tự do từ các độ cao thiết lập sẵn xuống bề mặt mẫu. Sau va chạm, các biến dạng hoặc hư hại trên bề mặt màng sơn được quan sát và phân tích để định lượng khả năng chịu của vật liệu. Kết quả cuối cùng được ghi nhận là giá trị trung bình sau 5 lần đo lặp lại trên các vị trí khác nhau của mẫu.



Hình 2.5 Thiết bị xác định độ bền va đập Dupont QC-641

2.4.6. Phương pháp xác định độ bám dính

Các mẫu thử nghiệm được đánh giá độ bám dính theo tiêu chuẩn TCVN 8789:2011 [40] nhờ thiết bị đo độ bám dính lớp phủ tự động Elcometer F510 – model T (Hình 2.6) tại VKHVL – VHLKH&CNVN.



Hình 2.6 Thiết bị Elcometer F510 – model T xác định độ bám dính của màng sơn.

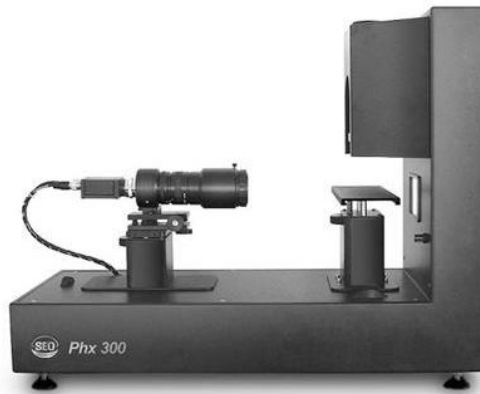
Để đánh giá độ bền bám dính, các màng sơn được tạo trên nền thép kỹ thuật CT3 với sự đồng nhất về độ dày màng khô và được duy trì ổn định trong khoảng thời gian tối thiểu là 72 giờ. Màng sơn được xử lý nhẹ và để dolly bằng giấy nhám 200 grit và làm sạch tạp chất. Sau đó, dolly được gắn cố định vào màng sơn bằng chất kết dính epoxy chuyên dụng. Toàn bộ hệ mẫu được để lưu hóa và ổn định thêm ít nhất 72 giờ trước khi tiến hành các phép thử nghiệm cơ học tiếp theo.

2.4.7. Phương pháp đo góc tiếp xúc

Góc tiếp xúc của bề mặt mẫu được xác định bằng thiết bị đo góc tiếp xúc SEO Phoenix-150 (Hàn Quốc) tại VKHVL-VHLKH&CNVN (Hình 2.7). Phương pháp này được sử dụng nhằm đánh giá tính ưa nước/kỵ nước và năng lượng bề mặt của vật liệu lớp phủ.

Trong quá trình đo, một giọt nước cất có thể tích xác định (thường từ 2–5 μL) được nhỏ lên bề mặt mẫu bằng vi kim tự động. Hình dạng giọt chất lỏng trên bề mặt được ghi lại bằng hệ thống camera độ phân giải cao tích hợp trong thiết bị. Góc tiếp xúc được xác định là góc tạo bởi tiếp tuyến của bề mặt giọt chất lỏng tại điểm tiếp xúc với bề mặt rắn.

Giá trị góc tiếp xúc thu được phản ánh đặc tính bề mặt của vật liệu: góc tiếp xúc nhỏ ($\theta < 90^\circ$) cho thấy bề mặt ưa nước, trong khi góc lớn ($\theta > 90^\circ$) biểu thị tính kỵ nước. Sự thay đổi góc tiếp xúc giúp đánh giá hiệu quả của quá trình biến tính bề mặt và khả năng cải thiện tính chất của lớp phủ.



Hình 2.7 Thiết bị đo góc tiếp xúc SEO Phoenix-150 (Hàn Quốc)

2.4.8. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu hạt nano composite được ghi trên thiết bị SIEMENS D5000 (Đức) (Hình 2.8) tại Viện Hóa học – VHLKH&CNVN. Mẫu được đo ở bước sóng $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ($\text{CuK}\alpha$); bước nhảy $0,030^\circ$; tốc độ quét $0,043^\circ/\text{giây}$; khoảng đo $2\theta = 2-80^\circ$.

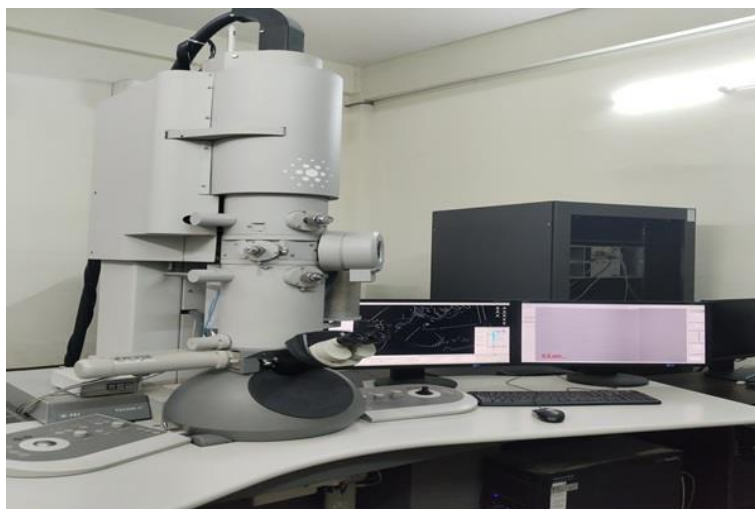


Hình 2.8 Thiết bị nhiễu xạ tia X SIEMENS D5000 (Đức).

2.4.9. Phương pháp đo HR-TEM

Hình thái, kích thước hạt và cấu trúc tinh thể của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (High-Resolution Transmission Electron Microscopy – HR-TEM) trên thiết bị Tecnai G2 F20 (USA) (Hình 2.9). Trong quá trình đo, chùm electron năng lượng cao được truyền qua mẫu siêu mỏng. Sự tương tác giữa electron và vật liệu tạo ra ảnh với độ phân giải ở mức

nano, cho phép quan sát trực tiếp hình dạng, kích thước và cấu trúc vi mô của các hạt.



Hình 2.9 Thiết bị đo HR-TEM Tecnai G2 F20 (USA).

2.4.10. Phương pháp đánh giá khả năng kháng khuẩn.

Khả năng kháng khuẩn *E. coli* (EC), *S. aureus* (SA), *Bacillus cereus* (BC), *P. stutzeri* B27 (B27), *Candida albicans* (CA) và *Aspergillus niger* (AN) của mẫu hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ được xác định theo phương pháp khuếch tán qua giếng thạch. Lượng mẫu nhỏ vào mỗi giếng thạch là 100 μl mẫu/giếng. Ampicillin có nồng độ 0,125 mg/ml được sử dụng làm mẫu đối chứng. Sau khi nhỏ mẫu vào trong các giếng thạch, các đĩa thạch được ủ ở 4°C trong 4 h, sau đó vi khuẩn được chuyển sang ủ ở 37°C; *Candida albicans* (CA) và *Aspergillus niger* (AN) được ủ ở 30°C. Sau 24 -72 h nuôi cấy, đĩa thạch được lấy ra quan sát và xác định đường kính vòng vô khuẩn. Đường kính vòng vô khuẩn được xác định sau khi đã trừ đi đường kính của giếng thạch.

Khả năng kháng *P. stutzeri* B27 của mẫu màng được tiến hành theo phương pháp nuôi cấy trong môi trường dịch thể. Cụ thể: cân 1g màng cho vào lọ penicillin có chứa 3 ml môi trường LB dịch thể. Sau đó bổ sung 30 μl dung dịch huyền phù vi khuẩn vào các lọ để được dung dịch có mật độ khoảng 10^5 CFU/ml. Mẫu được ủ ở 37°C, lắc 200 vòng/phút. Khả năng kháng khuẩn của vật liệu được đánh giá thông qua sự biến động mật độ vi khuẩn có trong các lọ thí nghiệm so với mẫu đối chứng và trong cùng một mẫu giữa thời điểm mẫu 0 h và 24 h. Mật độ vi khuẩn được xác định thông qua độ đục của dịch nuôi cấy bằng cách đo mật độ quang (Optical density) ở bước sóng 600 nm. Mẫu đối chứng dương chứa chất kháng khuẩn sử dụng là Cephalexin được bổ sung vào để đạt nồng độ cuối cùng là 100 $\mu\text{g/ml}$.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

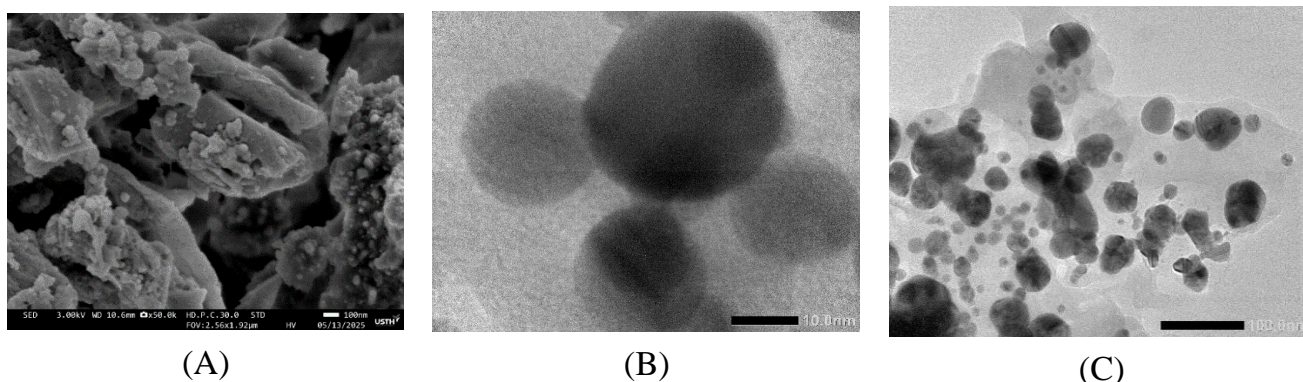
3.1. Đặc trưng và tính chất của hạt nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

3.1.1. Hình thái cấu trúc

Hình thái vi cấu trúc của vật liệu nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ được khảo sát chi tiết bằng phương pháp HR-TEM và SEM. Ảnh SEM trên Hình 3.1A cho thấy nền CaSiO_3 có cấu trúc xốp, đóng vai trò là chất mang hiệu quả cho sự phân tán của các pha hoạt tính. Trên nền này, các hạt nano Ag và ZnO được hình thành và neo giữ trực tiếp, tạo nên một hệ dị thể.

Ảnh HR-TEM trên hình 3.1B và Hình 3.1C cho thấy các hạt AgNPs quan sát được có dạng gần cầu, kích thước nằm trong khoảng 10–70 nm [37], phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt CaSiO_3 mà không xuất hiện hiện tượng kết tụ nghiêm trọng. Đồng thời, pha ZnO cũng được ghi nhận dưới dạng các hạt kích thước nano, phân bố xen kẽ và bám phủ trên bề mặt chất mang. Sự đồng tồn tại và phân bố đan xen của Ag và ZnO cho thấy quá trình tổng hợp đã tạo ra sự phân tán hiệu quả của các pha hoạt tính, góp phần tối ưu diện tích bề mặt tiếp xúc và tăng số lượng tâm hoạt động.

Sự phân tán tương đối đồng đều của các hạt Ag và ZnO trên nền CaSiO_3 phản ánh hiệu quả của phương pháp tổng hợp xanh. Các hợp chất polyphenol có trong dịch chiết thực vật không chỉ tham gia vào quá trình khử ion kim loại mà còn đóng vai trò như tác nhân ổn định, kiểm soát sự hình thành và phát triển kích thước hạt, đồng thời hạn chế hiện tượng kết tụ trong quá trình tổng hợp [42]. Điều này góp phần tạo nên hệ vật liệu có cấu trúc ổn định, phân tán tốt và hiệu quả cao trong các ứng dụng lớp phủ chức năng.

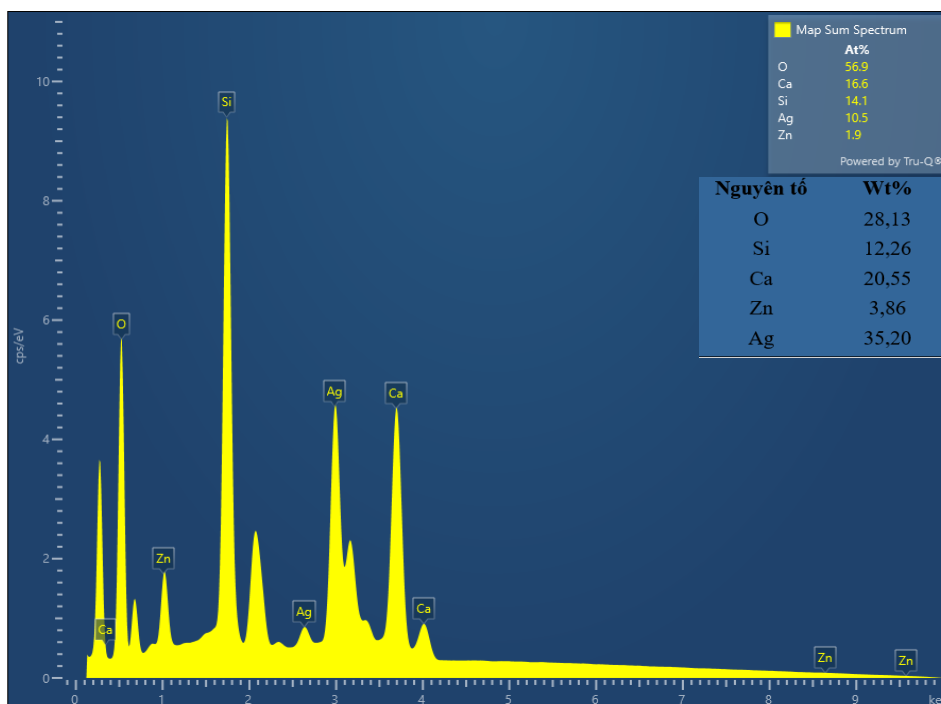


Hình 3.1 Ảnh SEM (A), ảnh HR-TEM với thang đo 10.0 nm (B) và thang đo 100.0 nm (C).

3.1.2. Phân tích EDX

Thành phần nguyên tố tổng thể của vật liệu nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ được xác nhận thông qua kỹ thuật EDX (Hình 3.2). Kết quả cho thấy hàm lượng khối lượng của các nguyên tố lần lượt là: O (28,13%), Si (12,26%), Ca (20,55%), Zn (3,86%) và Ag (35,20%). Thành phần Ca, Si và O phản ánh rõ sự hiện diện của pha nền CaSiO_3 , trong khi sự xuất hiện của Ag và Zn với hàm lượng đáng kể chứng minh sự tích hợp thành công của các pha nano kim loại và oxide kim loại vào hệ vật liệu.

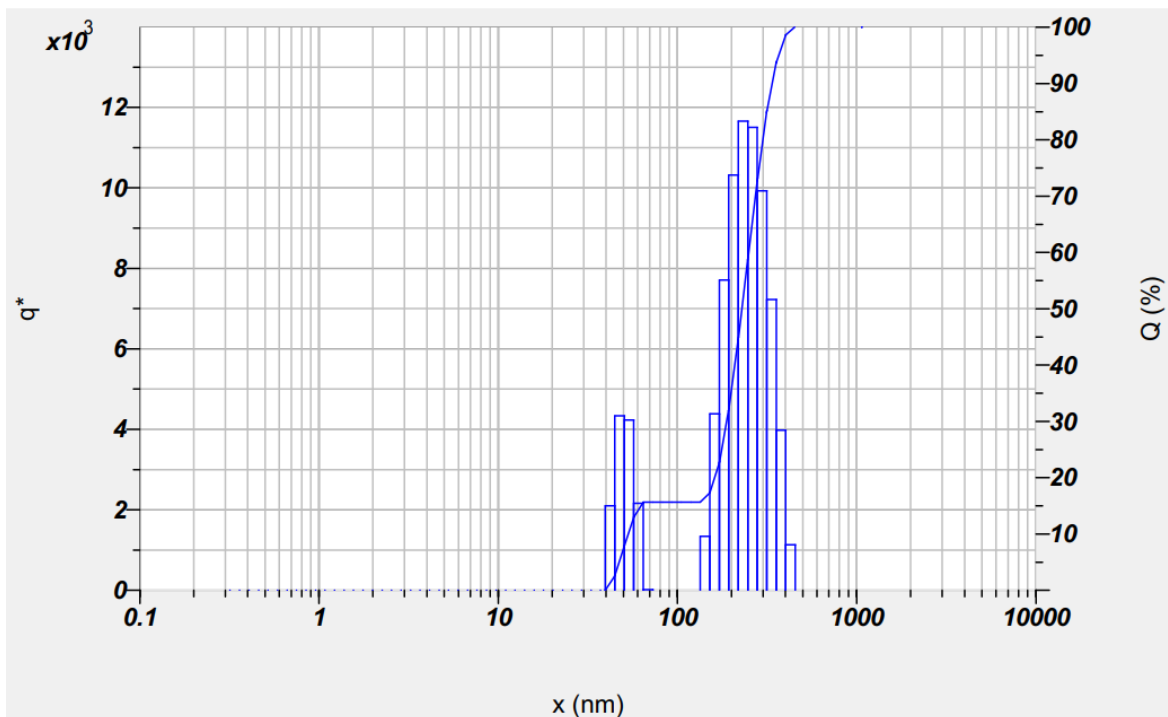
Hàm lượng Ca, Si và O đo được tương ứng với khung cấu trúc pha nền silicate. Tỷ lệ khối lượng giữa Ca và Si xấp xỉ bằng lý thuyết, cho thấy cấu trúc khung CaSiO_3 được chế tạo thành công. Đóng vai trò như một chất mang, giúp neo giữ các hạt nano Ag-ZnO. Hàm lượng khối lượng Ag tương đối cao (35,20%) nhưng tỉ lệ nguyên tử Ag chỉ chiếm 10,5%. Điều này được giải thích do bạc có khối lượng nguyên tử lớn ($M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g/mol}$), các hạt nano bạc được neo giữ hiệu quả trên bề mặt chất mang CaSiO_3 , phù hợp với ảnh HR-TEM phản ánh sự phân tán tốt của AgNPs. Trong khi đó, Zn xuất hiện với hàm lượng thấp hơn (3,86%) nhưng vẫn phân bố đồng đều, cho thấy ZnO tồn tại dưới dạng các hạt nano mịn hoặc lớp phủ phân tán trên bề mặt vật liệu, thay vì hình thành các cụm kết tụ riêng biệt. Phổ EDX không ghi nhận các vạch năng lượng của nguyên tố lạ, khẳng định mẫu có độ tinh khiết hóa học cao và quy trình tổng hợp được kiểm soát tốt.



Hình 3.2 Phổ EDX của nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

3.1.3. Phân bố kích thước hạt và thế Zeta

Giản đồ phân bố kích thước hạt trên Hình 3.3 cho thấy cho thấy vật liệu $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ có phân bố đa đỉnh, phản ánh sự không đồng nhất về kích thước hạt. Cụ thể, tồn tại hai vùng phân bố chính: vùng kích thước nhỏ ($\sim 70\text{-}120$ nm) với cường độ thấp, có thể đại diện cho các hạt sơ cấp hoặc các pha phân tán tốt như Ag nano và ZnO kích thước nhỏ; và vùng kích thước lớn ($\sim 150\text{-}400$ nm) chiếm ưu thế với đỉnh cường độ cao nhất, cho thấy phần lớn vật liệu tồn tại dưới dạng các hạt lớn hoặc tập hợp kết tụ. Đặc điểm này phù hợp với bản chất của CaSiO_3 , vốn dễ hình thành cấu trúc khối hoặc bị kết tụ sau quá trình nung ở nhiệt độ cao. Đường tích lũy (Q%) cho thấy kích thước trung bình hạt đạt được trong hai khoảng là 180 – 220 nm và 300-400 nm. Điều này chứng tỏ có hiện tượng kết tụ đáng kể các hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

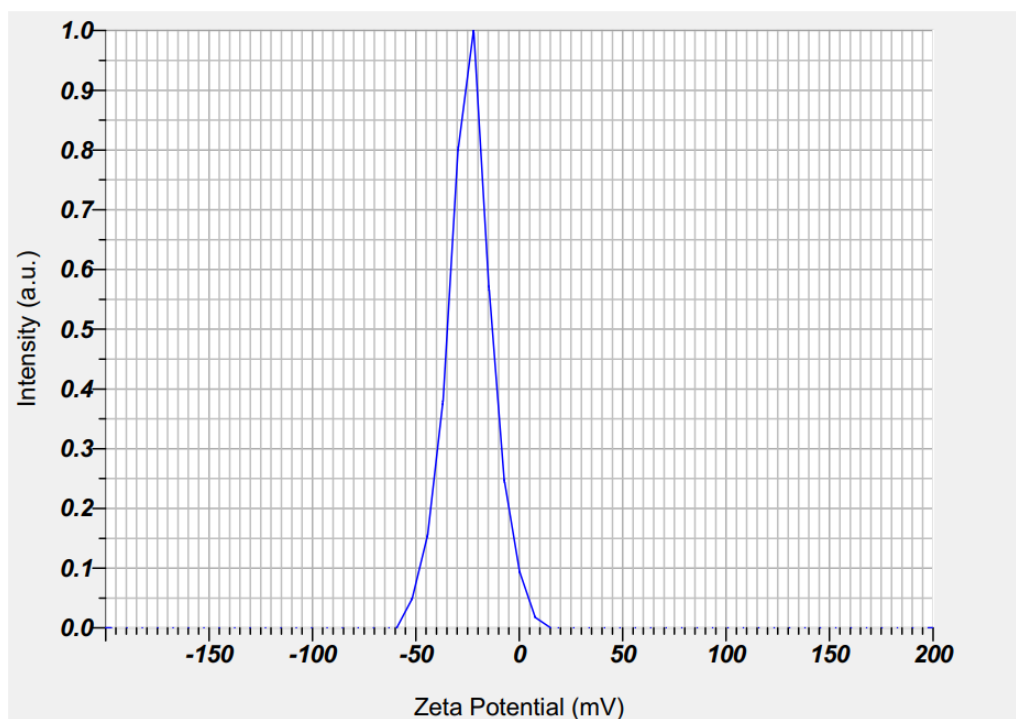


Hình 3.3 Giản đồ phân bố kích thước hạt của hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$

Giản đồ thế Zeta (Hình 3.4) cho thấy hệ hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ có phân bố tập trung hẹp, với đỉnh cực đại nằm trong khoảng xấp xỉ -30 mV đến -35 mV. Cường độ phân bố cao và đối xứng quanh giá trị này chứng tỏ hệ có độ đồng nhất tốt về điện tích bề mặt. Giá trị thế Zeta âm lớn (> 30 mV) cho thấy độ ổn định tốt của hệ phân tán [43]. Cụ thể, lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt mang điện tích âm đủ lớn để ngăn cản sự va chạm và kết tụ, điều này đặc biệt quan trọng đối với các hệ vật liệu nano đa pha như $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ vì sự phân tán đồng đều của hạt quyết định trực tiếp đến đặc trưng, tính chất của màng sơn.

Sự xuất hiện điện tích âm trên bề mặt hạt là do sự hiện diện của các nhóm –OH, Si–O⁻ trên bề mặt CaSiO₃ hoặc sự hấp phụ các phân tử hữu cơ từ quá trình tổng hợp xanh (polyphenol, flavonoid), đóng vai trò như tác nhân khử [44].

Ngoài ra, phân bố hẹp của đỉnh Zeta (không xuất hiện các đỉnh phụ) cho thấy hệ hạt có tính đồng nhất cao về điện tích bề mặt, đồng thời phản ánh quá trình tổng hợp đạt hiệu quả tốt, không tạo ra các cụm hạt với điện tích khác biệt đáng kể.



Hình 3.4 Giản đồ thế Zeta của hạt CaSiO₃-Ag-ZnO

3.1.4. Giản đồ XRD

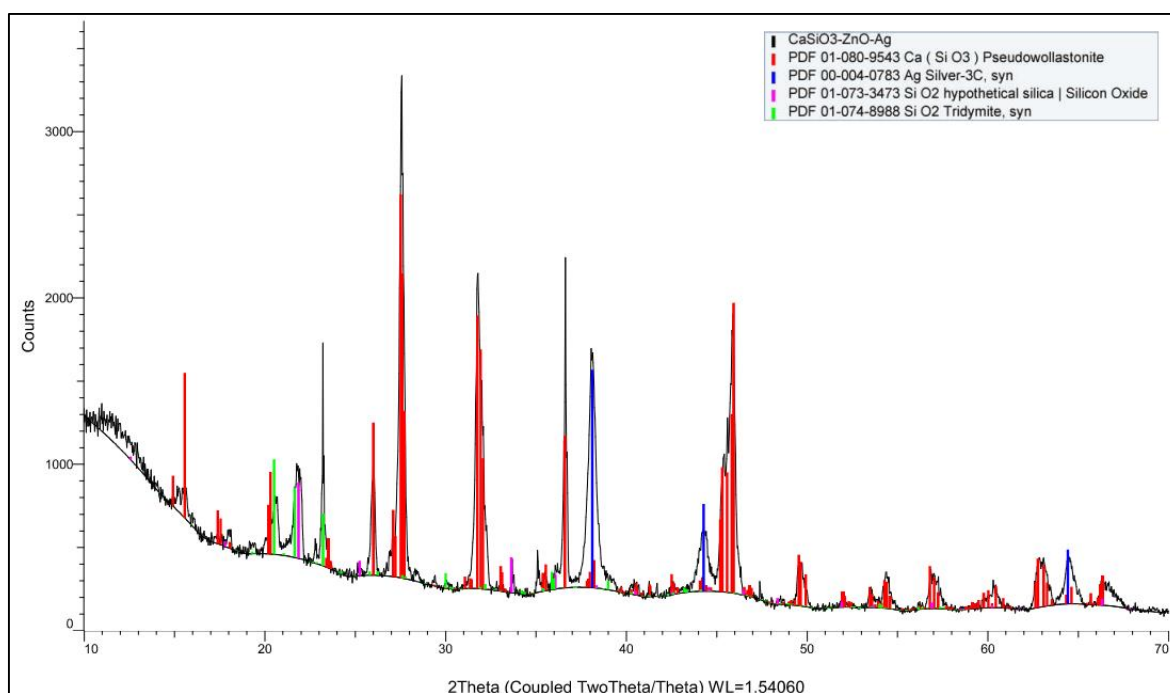
Có thể nhận thấy hệ vật liệu CaSiO₃-Ag-ZnO hình thành đa pha với sự hiện diện rõ rệt của pha nền chính và các pha phụ đặc trưng (Hình 3.5). Cụ thể, pha CaSiO₃ kết tinh trong hệ tinh thể monoclinic (nhóm không gian C2/c) chiếm ưu thế với hàm lượng khoảng 66,9%, cho thấy quá trình tổng hợp đã hình thành thành công pha calcium silicate làm nền vật liệu [45]. Các thông số mạng tinh thể ($a \approx 11,87 \text{ \AA}$; $b \approx 6,84 \text{ \AA}$; $V \approx 1592 \text{ \AA}^3$) phù hợp với dữ liệu chuẩn, chứng tỏ mức độ kết tinh tốt và cấu trúc tương đối ổn định.

Bên cạnh đó, sự xuất hiện của pha Ag kim loại cấu trúc lập phương tâm diện (FCC, Fm-3m) với tỷ lệ khoảng 23,6% cho thấy bạc tồn tại chủ yếu ở trạng thái kim loại tự do, không bị oxy hóa đáng kể trong quá trình tổng hợp. Điều này rất quan

trọng vì Ag^0 thường đóng vai trò trung tâm hoạt tính trong các ứng dụng kháng khuẩn hoặc xúc tác. Tham số mạng $a \approx 4,086 \text{ \AA}$ và mật độ cao ($\sim 10,5 \text{ g/cm}^3$) hoàn toàn tương thích với bạc kim loại tinh khiết, chứng tỏ sự phân tán Ag có thể ở dạng hạt nano hoặc vi tinh thể trên nền CaSiO_3 [46].

Ngoài ra, các pha phụ liên quan đến SiO_2 được ghi nhận với hàm lượng nhỏ, bao gồm SiO_2 dạng lục phương (P-31c) ($\sim 3,2\%$) và tridymite ($\sim 6,4\%$). Sự tồn tại của các pha này có thể bắt nguồn từ quá trình chưa phản ứng hoàn toàn của tiền chất silicate hoặc sự tái sắp xếp cấu trúc ở nhiệt độ nung. Tỷ lệ thấp của các pha SiO_2 cho thấy phản ứng tạo CaSiO_3 diễn ra tương đối hoàn toàn, tuy nhiên vẫn còn dư một phần silica tự do hoặc chuyển pha trung gian [49].

Mặc dù hệ vật liệu có ZnO nhưng trong phổ XRD không quan sát thấy rõ các đỉnh đặc trưng của ZnO. Điều này có thể được giải thích do kích thước hạt quá nhỏ (nano) nên cường độ nhiễu xạ yếu, không đủ để phát hiện rõ ràng. Điều này đã được kiểm chứng thêm bằng kết quả ảnh HR-TEM đã phân tích ở trên. Kết quả XRD chứng minh vật liệu tổng hợp có cấu trúc đa pha với nền CaSiO_3 chiếm ưu thế, Ag phân tán dưới dạng kim loại tinh thể và các pha SiO_2 tồn dư với hàm lượng thấp. Sự phân bố pha như vậy là phù hợp cho các ứng dụng chức năng, đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác hoặc kháng khuẩn, khi kết hợp được vai trò nền silicate ổn định với các tâm hoạt tính Ag.



Hình 3.5 Giải đồ XRD của hệ hạt nano $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

3.1.5. Khả năng kháng khuẩn

Khả năng kháng các chủng vi sinh vật kiểm định của mẫu CaSiO_3 và $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ được đánh giá thông qua phương pháp khuếch tán trên đĩa thạch, và được kiểm chứng qua các chủng vi khuẩn *E. coli* (EC), *S. aureus* (SA), *Bacillus cereus* (BC), *P. stutzeri* B27 (B27), nấm *Candida albicans* (CA) và nấm *Aspergillus niger* (AN) của CaSiO_3 và $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1 Khả năng kháng các chủng vi sinh vật kiểm định của mẫu CaSiO_3 và $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

STT	Mẫu	Đường kính vòng vô khuẩn (mm)					
		EC	SA	BC	B27	CA	AN
1	$\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	7	10	8	12	0	0
2	CaSiO_3	0	0	0	0	0	0
3	Ampicillin (0,125 mg/ml)	0	16	0	0	0	0

Kết quả trong Bảng 3.1 cho thấy sự cải thiện vượt bậc về khả năng ức chế vi sinh vật sau khi biến tính bề mặt CaSiO_3 bằng nano Ag và ZnO. Trong khi mẫu nền CaSiO_3 hoàn toàn không thể hiện khả năng ức chế vi sinh vật, điều này khẳng định vai trò của calcium silicate thuần túy là một giá thể/chất mang có độ bền cơ học và khả năng tương thích sinh học cao nhưng trở về mặt kháng khuẩn. Ngược lại, hệ vật liệu nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ thể hiện phổ kháng khuẩn rộng, tác động hiệu quả lên cả vi khuẩn Gram dương và vi khuẩn Gram âm.

Cụ thể, vật liệu $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ thể hiện khả năng ức chế mạnh nhất đối với *P. stutzeri* B27 (12 mm) và *S. aureus* (10 mm). Đáng chú ý, so với kháng sinh đối chứng Ampicillin (vốn chỉ có tác dụng trên *S. aureus*), hệ vật liệu $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ cho thấy hoạt tính kháng khuẩn ưu việt hơn khi ức chế được cả *E. coli* và *B. cereus*. Hiệu quả này có thể giải thích dựa trên cơ chế hiệp đồng giữa các ion Ag^+ và các gốc oxy hóa hoạt động (ROS) sinh ra từ nano ZnO. Các hạt nano Ag phân tán trên nền silicate liên tục giải phóng các ion Ag^+ . Do màng tế bào vi khuẩn thường mang tích điện âm, các ion Ag^+ và các hạt nano ZnO tích điện dương sẽ bị thu hút mạnh mẽ vào bề mặt tế bào. Sự tích tụ này gây ra sự thay đổi điện thế màng, làm mất tính ổn định của cấu trúc màng lipid kép. Các ion Ag^+ sau khi thâm nhập vào bên trong tế bào sẽ tương tác mạnh với các nhóm thiol (-SH) của các enzyme

chuyển hóa và protein vận chuyển, làm bất hoạt các quá trình hô hấp tế bào. Đồng thời, Ag cũng liên kết với các bazơ nitơ trong DNA, gây ức chế quá trình sao chép và phân chia của vi khuẩn [22, 31].

Tuy nhiên, hệ vật liệu 3 thành phần nói trên chưa thể hiện hoạt tính đối với nấm *C. albicans* và *A. niger*. Sự khác biệt này bắt nguồn từ cấu trúc thành tế bào nấm với mạng lưới chitin và glucan phức tạp, có độ bền cơ học và khả năng chống chịu thẩm thấu cao hơn so với thành peptidoglycan của vi khuẩn, từ đó hạn chế sự xâm nhập và tác động của các tác nhân kháng khuẩn vô cơ ở nồng độ khảo sát [48].

3.2. Các đặc trưng, tính chất của lớp phủ VE-VIBE chứa hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$

3.2.1. Phổ FTIR

Phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu lớp phủ trên nền VE-VIBE cho thấy các đặc trưng hấp thụ điển hình của nhựa VE-VIBE vẫn được giữ nguyên trong tất cả các mẫu, đồng thời ghi nhận những biến đổi nhất định khi có mặt các pha vô cơ CaSiO_3 và hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ [10, 11, 17].

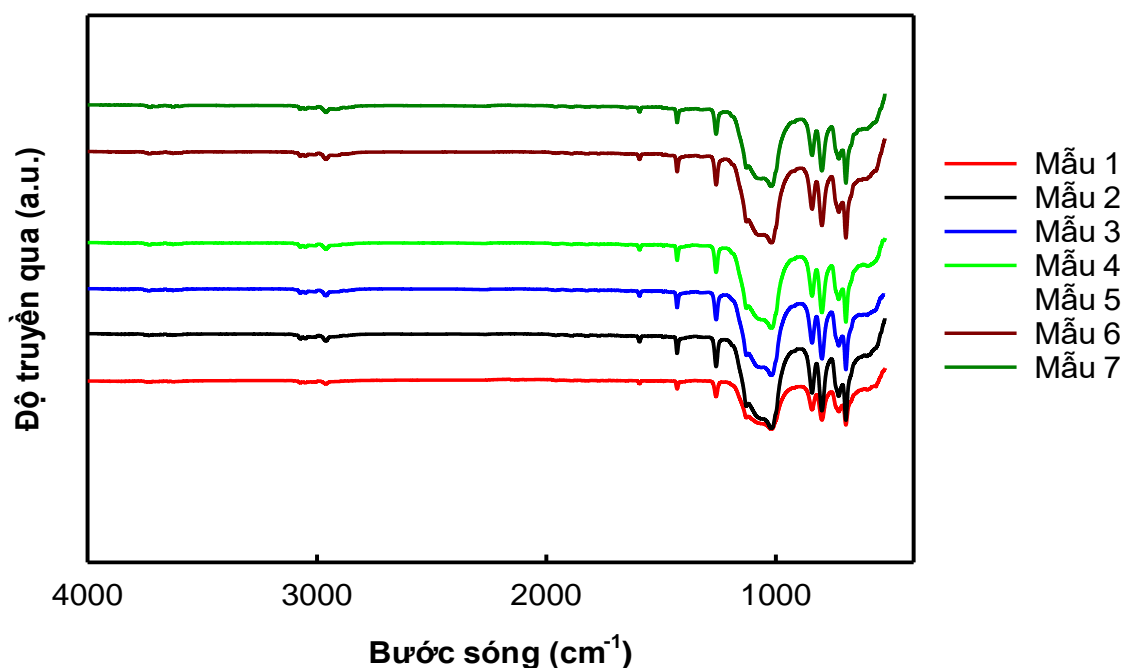
Cụ thể, ở mẫu VE-VIBE, các đỉnh hấp thụ đặc trưng xuất hiện rõ ràng, bao gồm dải mạnh tại khoảng số sóng $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm carbonyl (C=O) trong ester; các đỉnh trong vùng $1600\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động của liên kết C=C trong cấu trúc mạch; cùng với các dải tại $2920\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động C-H và vùng $1100\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ gán cho dao động C-O-C. Những đặc trưng này khẳng định cấu trúc hóa học cơ bản của nhựa VE-VIBE không bị phá vỡ trong quá trình tạo màng (Hình 3.6).

Khi bổ sung CaSiO_3 vào hệ VE-VIBE, phổ FTIR vẫn chứa các đỉnh đặc trưng của nền VE-VIBE và xuất hiện dải hấp thụ trong khoảng $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết Si-O-Si và Si-O-Ca trong mạng silicate. Đồng thời, một số đỉnh hấp thụ của nhóm chức hữu cơ, đặc biệt là dải C=O và C-O-C, có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía số sóng thấp hoặc thay đổi cường độ. Hiện tượng này cho thấy sự tồn tại của các tương tác liên pha giữa polymer và pha vô cơ. Các nhóm carbonyl (C=O) và ether (C-O-C) trong VE-VIBE có thể tham gia vào tương tác, liên kết hydro với các nhóm silanol (Si-OH) trên bề mặt CaSiO_3 , hoặc tương tác lưỡng cực-ion với các tâm kim loại như Ca^{2+} và Zn^{2+} . Những tương tác này làm thay đổi môi trường điện tử xung quanh nhóm chức, dẫn đến sự dịch chuyển số sóng quan sát thấy trên phổ IR.

Đối với các mẫu có chứa hệ phụ gia $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$, phổ FTIR vẫn xuất hiện các nhóm chức cơ bản của nhựa nền, chứng tỏ quá trình biến tính không làm thay đổi bản chất hóa học của vật liệu. Tuy nhiên, cường độ của chúng thay đổi theo hàm lượng phụ gia. Ở các mẫu có hàm lượng $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ thấp (các mẫu 3, 4), dải hấp thụ trong vùng $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ trở nên rõ nét hơn nhưng vẫn giữ được độ sắc tương đối, cho thấy sự phân tán tốt của pha vô cơ trong nền nhựa. Đồng thời, sự dịch chuyển nhẹ của đỉnh C=O về phía số sóng thấp liên quan tới các tương tác yếu như liên kết hydro hoặc tương tác bề mặt giữa nhóm chức của nhựa với các hạt ZnO hoặc CaSiO_3 .

Khi hàm lượng phụ gia $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ tiếp tục tăng (các mẫu 5-7), dải hấp thụ trong vùng $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ có xu hướng mở rộng, phản ánh sự gia tăng mật độ pha vô cơ cũng như khả năng xảy ra hiện tượng kết tụ hạt trong màng sơn. Điều này dẫn đến sự không đồng nhất về vi cấu trúc, làm thay đổi môi trường dao động của các liên kết hóa học và do đó ảnh hưởng đến hình dạng phổ FTIR.

Bên cạnh đó, sự thay đổi không đáng kể ở các vùng hấp thụ khác cho thấy Ag và ZnO không tạo ra các đỉnh đặc trưng riêng biệt trong vùng hàm lượng khảo sát mà chủ yếu tồn tại dưới dạng pha phân tán và tương tác ở mức độ bề mặt với nền polymer.



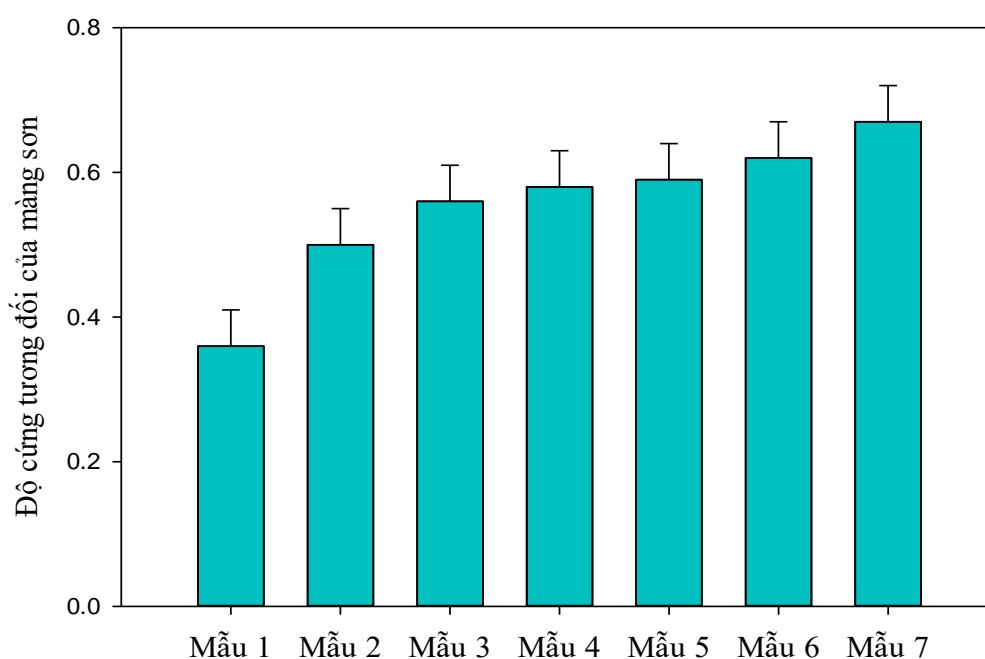
Hình 3.6 Phổ FTIR của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

3.2.2. Độ cứng tương đối

Kết quả đo độ cứng theo phương pháp con lắc trong Bảng 3.2 và trên Hình 3.7 cho thấy sự thay đổi rõ rệt về tính chất cơ học của màng sơn khi bổ sung các loại phụ gia với hàm lượng khác nhau.

Bảng 3.2 Độ cứng tương đối của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

STT mẫu	Kí hiệu mẫu	Độ cứng tương đối
1	VE-VIBE	$0,36 \pm 0,05$
2	VE-VIBE-10% CaSiO_3	$0,50 \pm 0,05$
3	VE-VIBE-1% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	$0,56 \pm 0,05$
4	VE-VIBE-2% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	$0,58 \pm 0,05$
5	VE-VIBE-5% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	$0,59 \pm 0,05$
6	VE-VIBE-7,5% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	$0,62 \pm 0,05$
7	VE-VIBE-10% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	$0,67 \pm 0,05$



Hình 3.7 Độ cứng tương đối của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

Mẫu sơn nền VE-VIBE có độ cứng tương đối đạt 0,36, tương ứng với mức đạt chuẩn tối thiểu theo tiêu chuẩn TCVN 8789:2011 đối với lớp phủ bảo vệ (0,25 – 0,35) thể hiện tính chất cơ học tốt của hệ nhựa vinyl. Khi bổ sung CaSiO_3 đơn thuần, độ cứng lớp phủ tăng đáng kể (0,50) so với mẫu đối chứng (VE-VIBE). Hiện tượng này được lý giải bởi bản chất cứng và độ bền cơ học cao của CaSiO_3 , giúp tăng khả năng chịu biến dạng và hạn chế dao động của hệ trong quá trình đo.

Khi sử dụng hệ nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$, độ cứng của màng sơn được cải thiện rõ rệt và tăng dần theo hàm lượng phụ gia. Ở nồng độ thấp (các mẫu 3, 4), độ cứng tăng từ 0,56 lên 0,58, cho thấy sự phục hồi một phần tính chất cơ học so với mẫu chứa CaSiO_3 đơn thuần. Điều này có thể được giải thích bởi sự cải thiện khả năng phân tán của hạt nano nhờ lớp bao phủ hữu cơ từ quá trình tổng hợp xanh, đồng thời ZnO và Ag đóng vai trò tăng cường tương tác liên pha giữa chất phụ gia và nền polymer. Khi hàm lượng phụ gia tăng lên mức trung bình (các mẫu 5, 6), độ cứng tiếp tục tăng và đạt giá trị tương đương hoặc tiệm cận mẫu nền (0,59–0,62) do các hạt nano phân tán đồng đều trong hệ đã bắt đầu hình thành các liên kết vi mô, góp phần hạn chế chuyển động của chuỗi polymer và tăng độ bền cơ học của màng.

Đặc biệt, tại hàm lượng VE-VIBE-10% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$, độ cứng màng sơn đạt giá trị cao nhất (0,67), vượt so với mẫu đối chứng ban đầu. Kết quả này cho thấy sự hình thành mạng lưới nano liên tục trong nền polymer, tạo ra hiệu ứng gia cường chiếm ưu thế nhờ tương tác giữa các hạt nano và giữa nano với nền polymer được tăng cường mạnh mẽ, hạn chế chuyển động đại phân tử polymer và nâng cao đáng kể độ cứng của vật liệu. Như vậy, có thể thấy hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ không chỉ khắc phục được nhược điểm của CaSiO_3 đơn thuần mà còn tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, cải thiện đáng kể tính chất cơ học của màng sơn.

Toàn bộ các mẫu khảo sát nêu trên đều đáp ứng yêu cầu về chỉ tiêu độ cứng tương đối theo tiêu chuẩn TCVN 8789:2011 [50], trong đó, mẫu chứa 10% phụ gia thể hiện hiệu quả gia cường tốt nhất.

3.2.3. Độ bền va đập

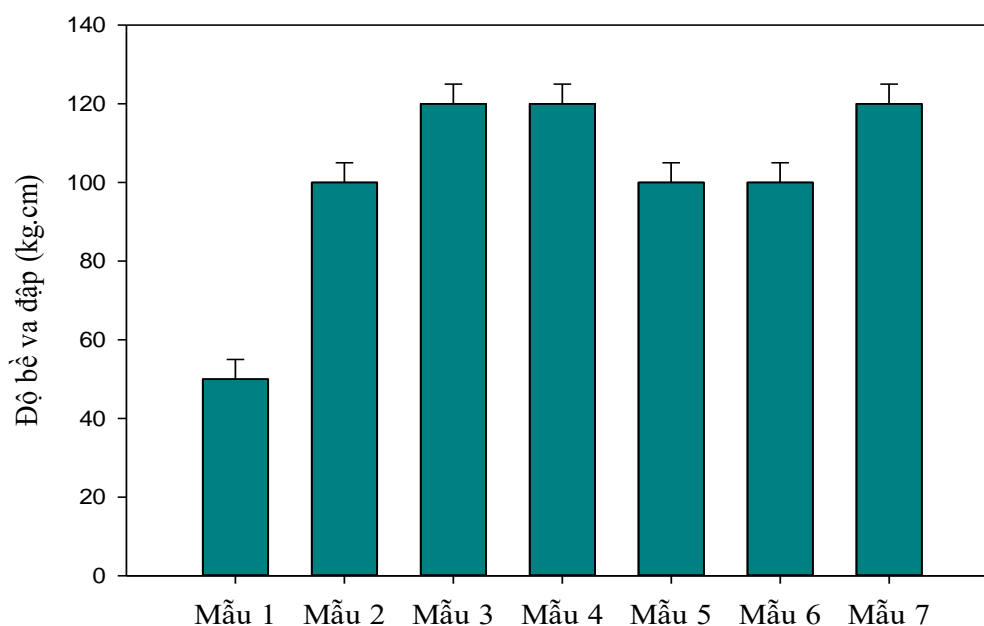
Dựa trên kết quả thử nghiệm độ bền va đập theo TCVN 2100:2007 và ISO 6272 [51], có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về khả năng chịu biến dạng và hấp thụ năng lượng va đập giữa các mẫu màng sơn (Bảng 3.3 và Hình 3.7). Cụ thể, mẫu 1 có độ bền va đập chỉ đạt 50 kg.cm, cho thấy khả năng chịu va đập thấp, màng sơn dễ bị nứt hoặc phá hủy khi chịu tác động cơ học, điều này đặc trưng cho hệ VE-

VIBE nguyên sinh tương đối giòn và độ linh động hạn chế. Khi bổ sung các hạt gia cường, độ bền va đập tăng lên đáng kể ở các mẫu còn lại. Các mẫu 2, 5 và 6 có độ bền va đập đạt 100 kg.cm, cho thấy sự cải thiện rõ rệt về khả năng phân tán năng lượng va đập do các hạt vô cơ giúp cản trở sự lan truyền vết nứt trong màng.

Đặc biệt, các mẫu 3, 4 và 7 có độ bền va đập cao nhất là 120 kg.cm, chứng tỏ hệ vật liệu này có khả năng chịu va đập rất tốt nhờ tính dẻo dai, tương tác tốt giữa nền polymer VE-VIBE và các pha nano (như CaSiO_3 , Ag, ZnO) tạo nên cấu trúc mạng lưới bền vững hơn. Các hạt nano còn đóng vai trò như các điểm phân tán ứng suất hiệu quả. Nhìn chung, xu hướng tăng độ bền va đập từ mẫu 1 đến các mẫu chứa $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ cho thấy bổ sung pha nano vô cơ không chỉ cải thiện độ cứng mà còn nâng cao đáng kể độ bền va đập, độ dai của màng sơn, giúp vật liệu thích nghi tốt hơn với các điều kiện va đập thực tế.

Bảng 3.3. Độ bền va đập của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

Mẫu	Ký hiệu mẫu	Độ bền va đập (kg.cm)
Mẫu 1	VE-VIBE	50 ± 1
Mẫu 2	VE-VIBE-10% CaSiO_3	100 ± 1
Mẫu 3	VE-VIBE-1% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	120 ± 1
Mẫu 4	VE-VIBE-2% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	120 ± 1
Mẫu 5	VE-VIBE-5% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	100 ± 1
Mẫu 6	VE-VIBE-7,5% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	100 ± 1
Mẫu 7	VE-VIBE-10% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	120 ± 1



Hình 3.8 Độ bền va đập của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $CaSiO_3/ CaSiO_3-Ag-ZnO$.

3.2.4. Độ bám dính

Kết quả thử nghiệm độ bám dính theo phương pháp kéo giật/pull off theo TCVN 8789:2011 [50] được trình bày trong Bảng 3.4 và trên Hình 3.9 cho thấy khả năng bám dính của màng sơn VE-VIBE sau khi đưa vào các hạt $CaSiO_3/CaSiO_3-Ag-ZnO$ đã được cải thiện đáng kể.

Mẫu VE-VIBE nguyên bản (mẫu 1) đạt giá trị độ bám dính 1,36 MPa, thể hiện mức độ bám dính tương đối, phù hợp với đặc trưng của nhựa vinyl ester có độ phân cực trung bình và khả năng tương tác cơ học với bề mặt nền. Khi bổ sung 10% $CaSiO_3$ (mẫu 2), độ bám dính giảm xuống còn 1,05 MPa, cho thấy sự hiện diện của pha vô cơ với hàm lượng cao có thể làm gián đoạn sự tiếp xúc liên tục giữa nền polymer và bề mặt kim loại, đồng thời gây ra hiện tượng kết tụ các hạt, làm suy giảm lực liên kết giữa nền polymer và bề mặt kim loại.

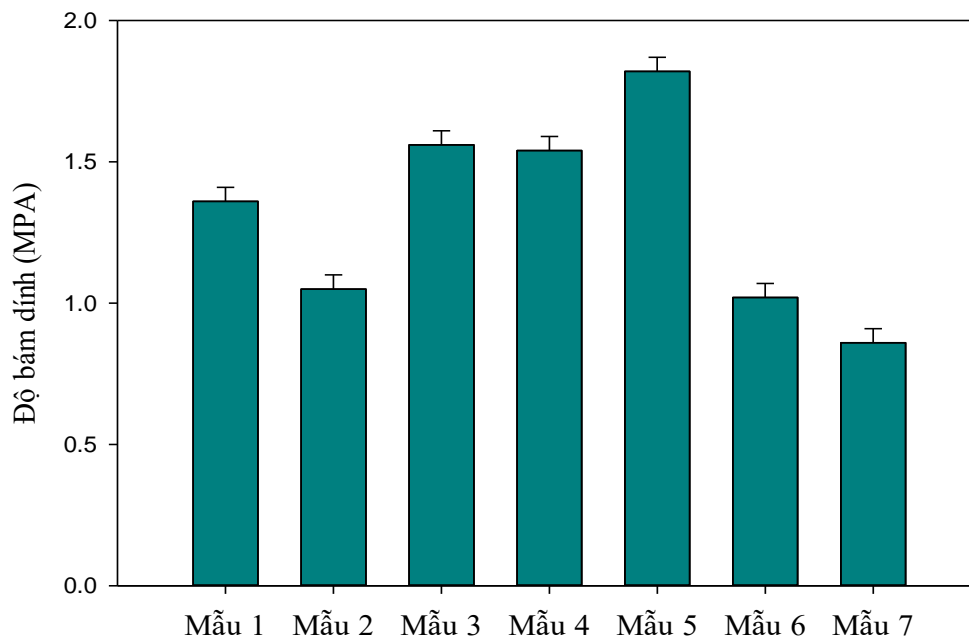
Ngược lại, khi sử dụng hệ lai $CaSiO_3-Ag-ZnO$ với hàm lượng thấp, độ bám dính được cải thiện đáng kể. Mẫu 3 (1% phụ gia) và mẫu 4 (2% phụ gia) lần lượt có độ bám dính đạt 1,56 MPa và 1,54 MPa, cao hơn so với mẫu VE-VIBE. Điều này có thể được giải thích do các hạt nano phân tán tốt trong nền polymer, làm tăng diện tích tiếp xúc và tạo ra các tương tác liên pha hiệu quả hơn, đồng thời các nhóm silanol trên bề mặt $CaSiO_3$ có thể hình thành liên kết hydro hoặc tương tác hóa học yếu với nền nhựa và bề mặt kim loại. Đặc biệt, 5 với hàm lượng 5% $CaSiO_3-Ag-$

ZnO cho giá trị độ bám dính cao nhất là 1,82 MPa, chứng tỏ đây là hàm lượng thích hợp nhất.

Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng phụ gia lên 7,5% và 10% (các mẫu 6, 7), độ bám dính của màng sơn giảm mạnh xuống còn lần lượt 1,02 MPa và 0,86 MPa. Nguyên nhân có thể do hiện tượng kết tụ hạt nano ở hàm lượng cao, làm xuất hiện các khuyết tật vi mô trong màng sơn, đồng thời làm giảm tính liên tục của pha polymer và cản trở sự hình thành liên kết bền vững với bề mặt kim loại nền.

Bảng 3.4 Độ bám dính của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt CaSiO₃/CaSiO₃-Ag-ZnO .

Mẫu	Ký hiệu mẫu	Độ bám dính (MPa)
Mẫu 1	VE-VIBE	1,36 ± 0.05
Mẫu 2	VE-VIBE-10%CaSiO ₃	1,05 ± 0.05
Mẫu 3	VE-VIBE-1%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	1,56 ± 0.05
Mẫu 4	VE-VIBE-2%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	1,54 ± 0.05
Mẫu 5	VE-VIBE-5%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	1,82 ± 0.05
Mẫu 6	VE-VIBE-7,5%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	1,02 ± 0.05
Mẫu 7	VE-VIBE-10%CaSiO ₃ -Ag-ZnO	0,86 ± 0.05



Hình 3. 9 Độ bám dính của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt CaSiO₃/CaSiO₃-Ag-ZnO.

3.2.5. Phương pháp đo góc tiếp xúc

Dựa trên kết quả đo góc tiếp xúc ở Bảng 3.5, có thể thấy sự thay đổi rõ rệt về tính chất bề mặt (ưa nước/ kỵ nước) của màng sơn khi thay đổi thành phần gia cường. Cụ thể, mẫu VE-VIBE có góc tiếp xúc là 85° [9], cho thấy bề mặt tương đối trung tính, hơi nghiêng về tính kỵ nước nhẹ, đặc trưng của nền nhựa VE-VIBE. Khi đưa CaSiO_3 vào màng sơn, góc tiếp xúc giảm nhẹ xuống 84° , cho thấy ảnh hưởng không đáng kể.

Tuy nhiên, khi đưa hệ hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ với hàm lượng thấp các mẫu 3, 4, 5), góc tiếp xúc của màng sơn giảm mạnh xuống còn $75^\circ\text{-}77^\circ$, thể hiện xu hướng tăng tính ưa nước của bề mặt. Hiện tượng này có thể được giải thích do sự có mặt của các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) trên bề mặt CaSiO_3 và ZnO , làm tăng năng lượng bề mặt và khả năng tương tác với phân tử nước. Đồng thời, khi các hạt nano được phân tán tốt trong nền polymer, chúng có xu hướng xuất hiện trên bề mặt màng, góp phần làm tăng độ phân cực bề mặt. Điều này cũng phù hợp với kết quả xác định độ bám dính đã phân tích trước đó, nhất là mẫu 5 có độ bám dính cao hơn, do bề mặt ưa nước hơn, giúp cải thiện tương tác với nền kim loại. Khi hàm lượng phụ gia tiếp tục tăng (các mẫu 6, 7), góc tiếp xúc lại tăng lên $86^\circ\text{-}87^\circ$, thậm chí cao hơn cả mẫu VE-VIBE ban đầu, cho thấy bề mặt chuyển sang xu hướng kỵ nước hơn. Nguyên nhân có thể do hiện tượng kết tụ của các hạt nano ở hàm lượng cao, làm giảm sự hiện diện của các nhóm phân cực trên bề mặt, đồng thời tạo ra cấu trúc bề mặt không đồng nhất, thậm chí có thể hình thành các vùng giàu polymer hơn ở lớp ngoài cùng (Bảng 3.5).

Bảng 3.5 Góc tiếp xúc của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt $\text{CaSiO}_3/\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

Mẫu	Ký hiệu mẫu	Góc tiếp xúc ($^\circ$)
Mẫu 1	VE-VIBE	85
Mẫu 2	VE-VIBE-10% CaSiO_3	84
Mẫu 3	VE-VIBE-1% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	75
Mẫu 4	VE-VIBE-2% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	76
Mẫu 5	VE-VIBE-5% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	77
Mẫu 6	VE-VIBE-7,5% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	86
Mẫu 7	VE-VIBE-10% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$	87

3.2.6. Ảnh hiển vi kim tương.

Ảnh hiển vi kim tương của các màng sơn trên nền nhựa VE-VIBE và hạt $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ được trình bày trên Hình 3.10 cho thấy sự biến đổi rõ rệt về hình

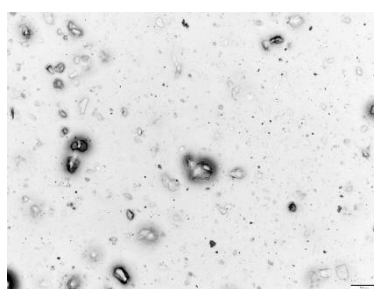
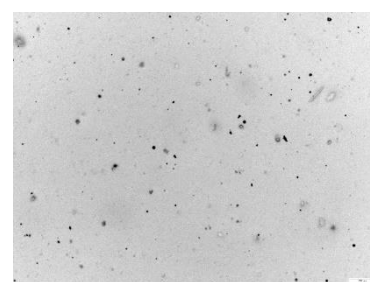
thái bề mặt theo thành phần và hàm lượng phụ gia. Đối với mẫu VE-VIBE, bề mặt thể hiện cấu trúc khá đồng đều và tương đối mịn, đặc trưng cho hệ polymer thuần với sự phân bố pha liên tục. Khi bổ sung CaSiO_3 , bề mặt màng sơn bắt đầu xuất hiện các vùng gồ ghề và không đồng nhất hơn (quan sát rõ hình dạng các hạt CaSiO_3 xốp phân bố trên bề mặt VE-VIBE).

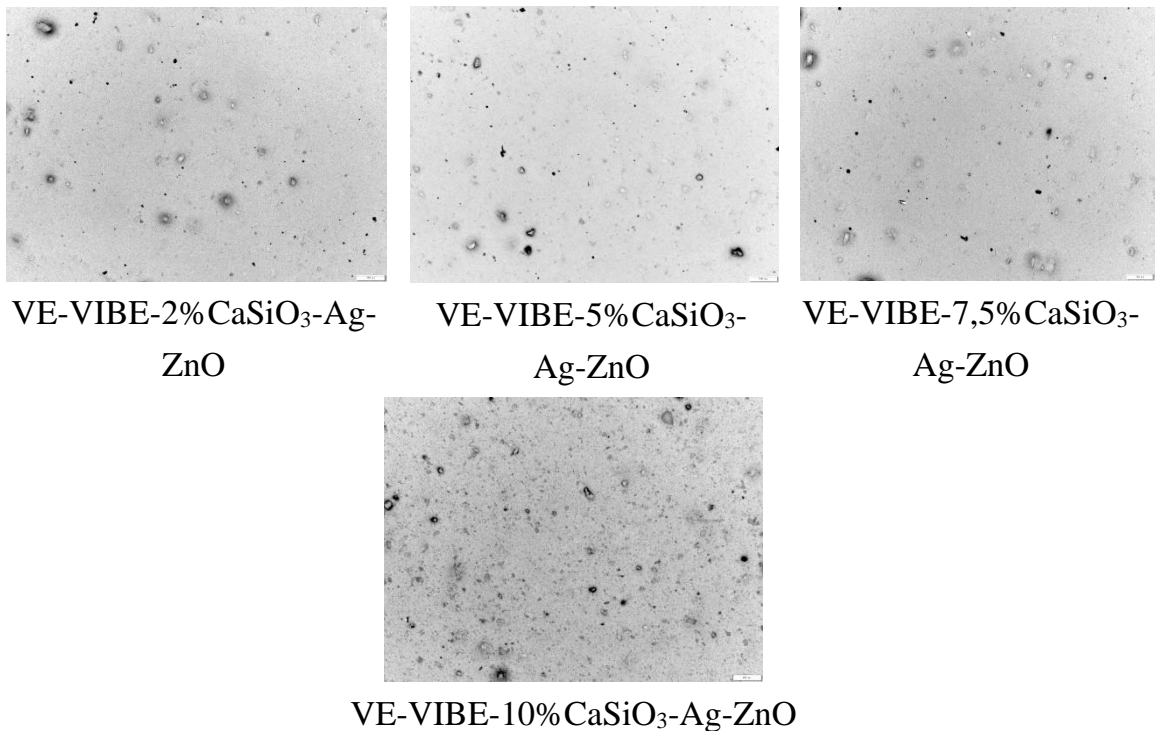
Với các mẫu chứa hệ lai $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$, sự phân tán của các hạt trở nên đồng đều hơn so với mẫu chỉ chứa CaSiO_3 . Hiệu quả này có thể giải thích do cấu trúc xốp của CaSiO_3 đóng vai trò của chất mang phân tán, ngăn ngừa sự kết tụ tự phát của các hạt nano Ag và ZnO nhờ diện tích bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ lên 7,5% và 10%, hiện tượng kết tụ hạt trở nên rõ hơn trên bề mặt màng sơn. Sự hình thành các cụm kết tụ này là do lực tương tác Van der Waals mạnh giữa các hạt ở khoảng cách gần khi hàm lượng quá cao, vượt quá khả năng phân tán của chúng trong nền polymer. Các vùng kết tụ này không chỉ làm giảm tính thẩm mỹ của bề mặt mà còn có thể đóng vai trò như các điểm tập trung ứng suất, làm giảm đáng kể tính chất cơ học của màng sơn.

Mặc dù có hiện tượng kết tụ ở hàm lượng cao, song sự xuất hiện của hệ lai Ag-ZnO khi được phân tán đồng đều (ở hàm lượng thích hợp) trong nền polymer vẫn đóng vai trò quan trọng. Các hạt nano này, đặc biệt khi kết hợp với CaSiO_3 hoạt động như những tâm liên kết vật lý, cản trở sự di chuyển tự do của các chuỗi polymer khi chịu ngoại lực. Sự tương tác mạnh mẽ giữa polymer và hạt composite đóng góp đáng kể vào cải thiện các tính chất cơ lý của màng sơn như độ cứng, độ bền kéo và độ bền va đập.



VE-VIBE

VE-VIBE- CaSiO_3 VE-VIBE-1% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$



Hình 3.10 Ảnh hiển vi kim tương của màng sơn VE-VIBE và các mẫu màng chứa hạt biến tính với độ phóng đại 100 lần.

3.3. Khả năng kháng vi khuẩn của màng phủ trên cơ sở nhựa VE-VIBE và $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$.

Hoạt tính kháng khuẩn của các màng phủ được đánh giá thông qua khả năng ức chế sự phát triển của chủng vi khuẩn *Pseudomonas stutzeri* B27 trong môi trường nuôi cấy lỏng. Kết quả chi tiết được biểu diễn tại Bảng 3.6. Các mẫu khảo sát bao gồm VE-VIBE nguyên bản, VE-VIBE chứa CaSiO_3 và VE-VIBE chứa hệ lai $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$. Hiệu quả kháng khuẩn được xác định dựa trên sự thay đổi mật độ quang (OD_{600}) của vi khuẩn sau 24 giờ nuôi cấy, so sánh với mẫu đối chứng âm (không có tác nhân kháng khuẩn) và đối chứng dương (kháng sinh Cephalixin), đồng thời đối chiếu với giá trị ban đầu tại thời điểm 0 giờ.

Kết quả cho thấy, màng VE-VIBE nguyên bản chỉ thể hiện hoạt tính kháng khuẩn hạn chế, với tỷ lệ tiêu diệt vi khuẩn đạt khoảng 24,39%. Điều này có thể liên quan đến một số thành phần trong nhựa có khả năng ức chế vi sinh vật ở mức độ thấp. Khi bổ sung CaSiO_3 vào hệ, hoạt tính kháng khuẩn được cải thiện, với tỷ lệ vi khuẩn bị tiêu diệt tăng lên 36,59%. Điều này cho thấy vai trò nhất định của pha vô cơ hỗ trợ ức chế sự phát triển của vi khuẩn nhờ thay đổi tính chất bề mặt màng sơn.

Đặc biệt, khi sử dụng hệ lai $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$, hoạt tính kháng khuẩn màng sơn tăng mạnh, với hiệu suất tiêu diệt vi khuẩn đạt 78,05%, cao hơn rõ rệt so với hai

mẫu còn lại. Kết quả này khẳng định hiệu quả hiệp đồng ức chế vi sinh vật của các thành phần Ag và ZnO màng sơn nhờ khả năng giải phóng ion kim loại và tạo ra các tác nhân oxy hóa gây tổn thương tế bào vi khuẩn.

Phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt được tính toán dựa trên sự chênh lệch mật độ quang giữa mẫu thí nghiệm và đối chứng âm, theo công thức chuẩn, từ đó phản ánh chính xác hiệu quả kháng khuẩn của từng hệ vật liệu. Số liệu được thể hiện trong Bảng 3.6.

Bảng 3.6 OD₆₀₀ của vi khuẩn P. stutzeri B27 có trong các mẫu thí nghiệm và phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt sau 0 giờ.

STT	Mẫu	OD ₆₀₀	% Vi khuẩn bị tiêu diệt sau 0 giờ
		0 giờ	
1	TN1: Môi trường LB + màng VE-VIBE + vi khuẩn B27	0,031	24,39
2	TN2: Môi trường LB + màng VE-VIBE-CaSiO ₃ + vi khuẩn B27	0,026	36,59
3	TN6: Môi trường LB + màng VE-VIBE-10%CaSiO ₃ -Ag-ZnO + vi khuẩn B27	0,009	78,05
4	ĐC -: Môi trường LB + vi khuẩn B27	0,041	
5	ĐC +: Môi trường LB + Cephalexin + vi khuẩn B27	0,016	

Ghi chú:

Phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt được tính toán theo công thức sau:

$$\% \text{VK bị tiêu diệt} = \frac{OD_{\text{ĐC-}} - OD_{\text{mẫu}}}{OD_{\text{ĐC-}}} \times 100$$

Bảng 3.7 trình bày hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu màng khác nhau sau khi thử nghiệm mẫu 24 giờ. Ở mẫu màng VE-VIBE, giá trị OD₆₀₀ sau 24 giờ vẫn ở mức 0,125, tương ứng với hiệu suất tiêu diệt vi khuẩn chỉ tăng nhẹ từ 24,39% lên 27,38%, cho thấy bản thân polymer nền gần như không có khả năng kháng khuẩn đáng kể. Khi bổ sung CaSiO₃ (mẫu TN2), hiệu suất tiêu diệt vi khuẩn tăng lên 1,61% (36,59% → 40,30%), cho thấy CaSiO₃ có thể góp phần cải thiện nhẹ khả năng ức chế vi khuẩn. Điều này có thể được giải thích bằng khả năng tương tác vật lý của CaSiO₃ với tế bào vi sinh.

Đặc biệt, mẫu màng VE-VIBE chứa hệ phụ gia $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ thể hiện hoạt tính kháng khuẩn vượt trội với giá trị OD_{600} giảm mạnh sau 24 giờ, dẫn đến hiệu suất tiêu diệt vi khuẩn tăng lên 89,88% sau 24 giờ. Kết quả này chứng tỏ sự hiện diện của hệ nano Ag-ZnO đã làm tăng đáng kể khả năng ức chế và tiêu diệt vi khuẩn. So với đối chứng âm, mẫu TN6 đã kìm hãm gần như hoàn toàn sự phát triển của vi khuẩn *P. stutzeri* B27. Hiệu quả vượt trội của hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ có thể được giải thích bởi sự kết hợp của nhiều cơ chế hiệp đồng như sau: nano Ag giải phóng ion Ag^+ có khả năng phá hủy màng tế bào và ức chế enzyme, Ag^+ cũng có thể tương tác với các base nitơ trong DNA để gây rối loạn quá trình sao chép và phiên mã; ZnO tạo các loại oxy hoạt tính (ROS) gây stress oxy hóa cho vi khuẩn, các ROS này có tính oxy hóa mạnh, có thể tấn công trực tiếp vào lipid màng tế bào, gây oxy hóa protein và DNA nội bào; CaSiO_3 đóng vai trò chất mang giúp phân tán đều các hạt nano, tăng diện tích tiếp xúc và ổn định cấu trúc, từ đó nâng cao hiệu quả tổng thể cho vật liệu [28, 31]. Ngoài ra, sự gia tăng hiệu suất tiêu diệt vi khuẩn theo thời gian (từ 78,05% lên 89,88%) cho thấy hệ vật liệu có khả năng duy trì và kéo dài hoạt tính kháng khuẩn, phù hợp với định hướng ứng dụng trong các lớp phủ chức năng.

Bảng 3.7 OD_{600} của vi khuẩn *P. stutzeri* B27 có trong các mẫu thí nghiệm và phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt sau 24 giờ.

STT	Mẫu	OD_{600}		% vi khuẩn bị tiêu diệt sau 24 giờ
		0 giờ	24 giờ	
1	TN1: Môi trường LB + màng VE-VIBE + vi khuẩn B27		0,125	27,38
2	TN2: Môi trường LB + màng VE-VIBE- CaSiO_3 + vi khuẩn B27		0,103	40,30
3	TN6: Môi trường LB + màng VE-VIBE-10% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ + vi khuẩn B27		0,042	89,88
4	ĐC1: Môi trường LB + màng VE-VIBE		0,003	
5	ĐC2: Môi trường LB + màng VE-VIBE- CaSiO_3		0,0027	
6	ĐC6: Môi trường LB + màng VE-VIBE-10% $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$		0,025	

4	ĐC -: Môi trường LB + vi khuẩn B27	0,041	0,168	
5	ĐC +: Môi trường LB + Cephalexin + vi khuẩn B27	0,016	0,017	

Ghi chú:

Phần trăm vi khuẩn bị tiêu diệt được tính toán theo công thức sau:

$$\% \text{VK bị tiêu diệt} = \frac{OD_{\text{ĐC-}} - (OD_{\text{mẫu}} - OD_{\text{ĐC màng}})}{OD_{\text{ĐC-}}} \times 100$$

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh biến tính và gia cường màng phủ trên cơ sở nhựa vinyl ester (VE-VIBE) bằng hệ phụ gia $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ mang lại hiệu quả rõ rệt cả về cấu trúc lẫn tính chất chức năng.

1. Vật liệu nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp xanh, tạo cấu trúc đa pha ổn định. Các hạt Ag và ZnO kích thước nano (~10–70 nm) phân tán tương đối đồng đều trên nền CaSiO_3 xốp, trong đó CaSiO_3 đóng vai trò chất mang giúp tăng diện tích bề mặt và hạn chế hiện tượng kết tụ.
2. Khi đưa vào nền polymer VE-VIBE, hệ $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ đã cải thiện rõ rệt tính chất cơ học của màng sơn: độ cứng tăng từ 0,36 lên 0,67, độ bền va đập từ 50 lên 120 kg·cm, và độ bám dính đạt tối ưu khoảng 1,82 MPa tại hàm lượng 5%. Hiệu quả gia cường đạt tốt nhất trong khoảng 1–5% phụ gia; ở hàm lượng cao hơn ($\geq 7,5\%$) xuất hiện kết tụ hạt, làm suy giảm cơ tính và tạo khuyết tật vi mô.
3. Màng phủ chứa $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ thể hiện hoạt tính kháng khuẩn rõ rệt so với mẫu nền, nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa Ag, ZnO và CaSiO_3 , khẳng định khả năng nâng cao đồng thời tính chất cơ học và chức năng sinh học của vật liệu.

Tổng thể, nghiên cứu đã chứng minh rằng việc tích hợp hệ nanocomposite $\text{CaSiO}_3\text{-Ag-ZnO}$ vào nền polymer VE-VIBE là một giải pháp hiệu quả để phát triển lớp phủ kháng khuẩn đa chức năng. Nhờ sự phân tán tốt và cơ chế hiệp đồng giữa Ag - ZnO, lớp phủ không chỉ được cải thiện tính chất cơ học mà còn thể hiện khả năng ức chế vi khuẩn rõ rệt. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu trong lĩnh vực sơn phủ kháng khuẩn hiệu năng cao và thân thiện môi trường.

KIẾN NGHỊ KHẢO

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy lớp phủ VE-VIBE-CaSiO₃-Ag-ZnO có tiềm năng trong lĩnh vực tạo màng kháng khuẩn nhưng hiệu quả còn hạn chế và phụ thuộc vào chủng vi khuẩn cũng như thành phần và hàm lượng phụ gia. Một số định hướng nghiên cứu tiếp theo cần triển khai bao gồm:

- Tối ưu hóa hàm lượng phụ gia CaSiO₃-Ag-ZnO để xác định nồng độ lý tưởng cho khả năng phân tán, tính chất cơ lý và khả năng kháng khuẩn tốt nhất.
- Khảo sát tỉ lệ Ag-ZnO để xác định tỉ lệ tối ưu giúp khai thác hiệu quả hiệp đồng giữa các pha hoạt tính.
- Mở rộng, đánh giá khả năng kháng khuẩn trên nhiều chủng vi khuẩn khác.
- Tiến hành thử nghiệm trong môi trường thực tế, đặc biệt là đánh giá độ bền lâu dài, khả năng chống ăn mòn và tính ổn định trong môi trường khắc nghiệt của màng sơn.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. Phi Hung Dao, Thuy Chinh Nguyen, **Thao Linh Bui**, Hoang Thai, Thi Huong Nguyen, Influence of block copolymer (P123) concentration on the morphology and pore structure of calcium silicate materials, *Communications in Physics*.

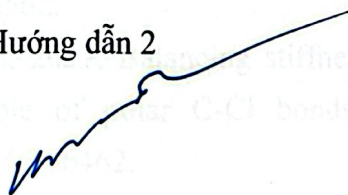
Trạng thái: Accepted (29/01/2026)

Hướng dẫn 1



NGUYỄN NGỌC LINH

Hướng dẫn 2



THÁI HOÀNG

Học viên



BÙI THẢO LINH

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen W.G., Wei H.J., Luo J., Chen Y., Cao P.F., 2021, Highly stretchable, ultratough, and multifunctional poly(vinyl chloride)-based plastics via a green, star-shaped macromolecular additive, *Macromolecules*, 54(7), tr. 3169-3180.
2. Feng X., Liu R., Shao L., Xu X., Jin Y., Shi Q., Wu Y., 2023, Visible light-catalyzed living cationic homopolymerization and copolymerization of isobutyl vinyl ether: Characteristics and mechanism, *Journal of Applied Polymer Science*, 140(20), tr. e53692.
3. Chen R., Mao L., Matindi C.N., Liu G., He J., Cui Z., Li J., 2022, Tailoring the micro-structure of PVC/SMA-g-PEG blend ultrafiltration membrane with simultaneously enhanced hydrophilicity and toughness by in situ reaction-controlled phase inversion, *Journal of Membrane Science*, 653, tr. 120545.
4. Chen Y., Cai Y., Song C., Zhang X., Chen D., Yang W., 2024, Synthesis of Poly[(vinyl chloride)-co-(vinyl polydimethylsiloxane)] via Precipitation Polymerization and Its Lubrication Behavior in the PVC Matrix, *ACS Applied Polymer Materials*, 6(9), tr. 5139-5149.
5. Song C., Zhang X., Ma Y., Yang W., 2024, Synthesis internal-plasticized PVC copolymer resin from industrial application view: copolymerization of vinyl chloride with poly(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate via suspension polymerization, *Polymer*, 290, tr. 126562.
6. Chen X., Wang L., Zhang H., 2022, Balancing stiffness and toughness in vinyl chloride copolymers: The role of polar C-Cl bonds and flexible side chains, *Macromolecules*, 55(15), tr. 6450-6462.
7. Wang Y., et al., 2022, Achieving balanced mechanical properties in vinyl chloride copolymers for coating applications, *Progress in Organic Coatings*, 173, tr. 107188.
8. Rodriguez F., Martinez A., Lopez G., 2021, Chemical resistance of vinyl chloride-vinyl ether copolymers in aggressive marine environments, *Corrosion Science*, 178, tr. 109034.
9. Tanaka K., Sato H., 2022, Hydrophobicity and barrier properties of vinyl ether-modified PVC coatings for industrial applications, *Progress in Organic Coatings*, 163, tr. 106665.
10. Wang Y., Zhang X., 2022, Enhanced dispersion of nano-fillers in vinyl chloride copolymer matrices for improved anti-corrosion performance, *Applied Surface Science*, 571, tr. 151-162.

11. Chen X., et al., 2023, Synergistic corrosion protection of vinyl chloride copolymer nanocomposites with hybrid nano-CaSiO₃/Ag/ZnO, *Journal of Materials Science & Technology*, 142, tr. 78-89.
12. Salimi E., 2024, Nanocomposite films of polycaprolactone and amorphous/sintered wollastonite nanoparticles for potential biomedical applications, *Ceramics International*, 50(15), tr. 26869-26878.
13. Wang Y., Hu Y., Xue C., Zheng X., Cai L., 2022, Morphology-controlled calcium silicate and natural polymer composite materials: synthesis, structure and mechanical properties, *Composite Interfaces*, 29(5), tr. 537-555.
14. Wong J.F., Chan J.X., Hassan A.B., Mohamad Z.B., Othman N.B., 2021, Thermal and flammability properties of wollastonite-filled thermoplastic composites: a review, *Journal of Materials Science*, 56(15), tr. 8911-8950.
15. Blinova A.A., Karamirzoev A.A., Guseynova A.R., Maglakelidze D.G., Ilyaeva T.A., Gusov B.A., Blinov A.V., 2023, Synthesis and characterization of calcium silicate nanoparticles stabilized with amino acids, *Micromachines*, 14(2), tr. 245.
16. Youssef A.M., El-Nahrawy A.M., Abou Hammad A.B., 2017, Sol-gel synthesis and characterizations of hybrid chitosan-PEG/calcium silicate nanocomposite modified with ZnO-NPs and (E102) for optical and antibacterial applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, tr. 561-567.
17. Zhou Y., Hou D., Geng G., Feng P., Yu J., Jiang J., 2018, Insights into the interfacial strengthening mechanisms of calcium-silicate-hydrate/polymer nanocomposites, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(12), tr. 8247-8266.
18. Wang, Y., Hu, Y., Xue, C., Zheng, X., & Cai, L. (2022). Morphology-controlled calcium silicate and natural polymer composite materials: synthesis, structure and mechanical properties. *Composite Interfaces*, 29(5), 537-555.
19. F. Karimi, R.N. ETiri, A. Aygun, F. Gulbagca, S. Özdemir, S. Gonca, F. Sen, 2023, One-step synthesized biogenic nanoparticles using *Linum usitatissimum*: Application of sunlight photocatalytic, biological activity and electrochemical H₂O₂ sensor, *Environmental Research*, 218, 114757.
20. Naing A.H., Kim C.K., 2020, Application of nano-silver particles to control postharvest biology of cut flowers: A review, *Scientia Horticulturae*, 270, tr. 109463.
21. Wang Z.S., Huang C.H., Huang Y.Y., Hou Y.J., Xie P.H., Zhang B.W., Cheng H., 2001, A highly efficient solar cell made from a dye-modified ZnO-covered TiO₂ nanoporous electrode, *Chemistry of Materials*, 13, tr. 678-682.

22. Espitia P.J.P., Soares N.D.F.F., Coimbra J.S.D.R., de Andrade N.J., Cruz R.S., Medeiros E.A.A., 2012, Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications, *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), tr. 1447-1464.
23. Ali, A., Phull, A. R., & Zia, M, 2018, Elemental zinc to zinc nanoparticles: Is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns. *Nanotechnology Reviews*, 7(5), 413-441.
24. Nguyễn Văn Tú, Nguyễn Bá Cường, 2016, Tổng hợp nano ZnO sử dụng làm điện cực trong nguồn điện bạc - kẽm, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 32(4), tr. 72-76.
25. Karasinski E., Da Luz M., Lepienski C., Coelho L., 2013, Nanostructured coating based on epoxy/metal oxides: kinetic curing and mechanical properties, *Thermochimica Acta*, 569, tr. 16-26.
26. Leng D., Li Y., Zhu J., Liang R., Zhang C., Zhou Y., Li M., Wang Y., Rong D., Wu D., Li J., 2020, The antibiofilm activity and mechanism of nanosilver- and nanozinc-incorporated mesoporous calcium-silicate nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine*, 15, tr. 3921-3936.
27. Fan W., Wu D., Tay F.R., Ma T., Wu Y., Fan B., 2014, Effects of adsorbed and templated nanosilver in mesoporous calcium-silicate nanoparticles on inhibition of bacterial colonization of dentin, *International Journal of Nanomedicine*, 9, tr. 5217-5230.
28. Mohammed A.A., Ali A.H., 2024, Fabrication and characterization of mesoporous calcium silicate and silver-incorporated mesoporous calcium silicate nanoparticles with low cytotoxicity and antibacterial properties as a dental biomaterial, *Results in Materials*, 22, tr. 100555.
29. Marambio-Jones C., Hoek E.M., 2010, A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), tr. 1531-1551.
30. Zhao X., Li Y., Feng Q., Cheng L., et al., 2022, Antibacterial activity of calcium-silicate nanoparticles against *Enterococcus faecalis*: a comparison with calcium hydroxide, *International Journal of Nanomedicine*, 17, tr. 5509-5520.
31. Brindha B., Okla M.K., Kokilavani S., Sabariselvan L., Al-amri S.S., Abdel-Maksoud M.A., Khan S.S., 2024, Dynamic Ag-mediated electron transfer confined ZnO nanorods for boosted photocatalytic bacterial disinfection, *Journal of Cleaner Production*, 451, tr. 141908.

32. Sharma, S. K., Ghodake, G. S., Kim, D. Y., Kim, D. Y., & Thakur, O. P. (2018). Synthesis and characterization of hybrid Ag-ZnO nanocomposite for the application of sensor selectivity. *Current Applied Physics*, 18(4), 377-383.
33. Guo Y., Fu X., Xie Y., Zhu L., Liu R., Liu L., 2022, Synthesis of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced visible photocatalytic performance, *Optical Materials*, 133, tr. 112980.
34. Palomba M., Carotenuto G., Longo A., 2022, A brief review: the use of L-ascorbic acid as a green reducing agent of graphene oxide, *Materials*, 15(18), tr. 6456.
35. Nguyen T.H.D., 2023, Assessing radical scavenging activity, potential antidiabetic, antiglycation and in vitro anti-inflammatory properties of *Syzygium nervosum* A. Cunn. ex DC. grown in Vietnam, *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, tr. 100614.
36. Pham G.N., Nguyen T.T.T., Nguyen N.H., 2020, Ethnopharmacology, phytochemistry, and pharmacology of *Syzygium nervosum*, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2020, tr. 8263670.
37. Vanlalveni C., Lallianrawna S., Biswas A., Selvaraj M., Changmai B., Rokhum S.L., 2021, Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: A review of recent literature, *RSC Advances*, 11(5), tr. 2804-2837.
38. Cong D.V., Linh N.N., Hoang T., 2026, Green-synthesized TiO₂@Cu₂O hybrid nanoparticles for mechanically reinforced, antibacterial, and antifouling poly(vinyl chloride–vinyl isobutyl ether) coatings, *Research Square*.
39. Luu Thị Lan Anh, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Nguyễn Công Tú, Nguyễn Huy Tuấn, Nguyễn Ngọc Trung, 2020, Studying effect of copper doped on structure, morphology and photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by in-situ hydrothermal method, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 9(2), tr. 70-74.
40. Pham T.N., Hue N.T., Lee Y.C., Huy T.Q., Thuy N.T.T., Van Tuan H., Le A.T., 2021, A hybrid design of Ag-decorated ZnO on layered nanomaterials (MgAC) with photocatalytic and antibacterial dual-functional abilities, *RSC Advances*, 11(61), tr. 38578-38588.
41. Khiari M., Lejeune M., Gilliot M., Lazar F., Hadjadj A., 2022, Photocatalytic Performance of ZnO/Ag(NPs) Nanocomposite Thin Films under Natural Conditions, *Coatings*, 12(11), tr. 1782.
42. Hamza L., Laouini S.E., Mohammed H.A., Meneceur S., Salmi C., Alharthi, Abdullah J.A., 2024, Biosynthesis of ZnO/Ag nanocomposites heterostructure for

efficient photocatalytic degradation of antibiotics and synthetic dyes, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 238(9).

43. Khan S.A., Hussain S., Shahzadi A., Bilal M., Ikram M., Khan J., 2021, Green synthesis of Ag/ZnO magnetic nanocomposites using plant extract and their excellent stability and antimicrobial activity, *Journal of Cleaner Production*, 280, 124342.

44. Shariati M., Saberi M.R., Sadeghi A., Barzegar H., Rezai E., 2024, Phytochemical capping of green-synthesized Ag/ZnO nanocomposites, The role of polyphenols and flavonoids in surface charge modification, *Materials Chemistry and Physics*, 312, 128605.

45. El-Kady A.M., Abdel-Fattah W.I., 2021, Synthesis, Rietveld refinement, and structural evaluation of monoclinic calcium silicate for biomedical applications, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143(4), tr. 2915-2926.

46. Al-Zahrani S.A., Ahmed M.A., 2022, Phase analysis and lattice properties of face-centered cubic silver nanoparticles embedded in ceramic matrices, *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162601.

47. Zhang M., Xia X., Cao C., Xue H., Yang Y., Li W., Chen Q., Xiao L., Qian Q., 2020, A ZnO@ABS/TPU/CaSiO₃ 3D skeleton and its adsorption/photocatalysis properties for dye contaminant removal, *RSC Advances*, tr. 41272-41281.

48. Gow, N. A., Latge, J. P., & Munro, C. A., 2017, The fungal cell wall: structure, biosynthesis, and function. *Microbiology spectrum*, 5(3), 10-1128.

49. Al-Zahrani S.A., Ahmed M.A., 2022, Phase analysis and lattice properties of face-centered cubic silver nanoparticles embedded in ceramic matrices, *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162601.

50. Bộ Khoa học và Công nghệ, 2011, TCVN 8789:2011 - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử, Tiêu chuẩn Quốc gia Việt Nam, Nhà xuất bản Tiêu chuẩn, tr. 1-15.

51. Bộ Khoa học và Công nghệ, 2007, TCVN 2100-1:2007 (ISO 6272-1:2002), Tiêu chuẩn Quốc gia Việt Nam, Nhà xuất bản Tiêu chuẩn, tr. 1-12.