

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Thị Mát

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ KỊ NƯỚC TỰ LÀM SẠCH
TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYURETHANE VÀ HẠT SILICA BIẾN
TÍNH SILANE**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

TS. Nguyễn Thiên Vương

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo 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 trước pháp luật.

Tác giả luận văn

(Ký và ghi rõ họ tên)



Lê Thị Mát

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới TS. Nguyễn Thiên Vương - người đã trực tiếp hướng dẫn, tận tình chỉ bảo và luôn đồng hành cùng tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn. Những ý kiến chuyên môn quý báu, sự nghiêm túc trong nghiên cứu và tinh thần trách nhiệm của Thầy là nguồn động lực quan trọng giúp tôi hoàn thành công trình này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo, Phòng Đào tạo cùng các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi về môi trường học tập, nghiên cứu cũng như các thủ tục cần thiết trong suốt thời gian tôi theo học và thực hiện luận văn.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban Lãnh đạo Viện Khoa học Vật liệu cùng toàn thể cán bộ đồng nghiệp Phòng Lốp phủ hữu cơ và bảo vệ vật liệu đã hỗ trợ, chia sẻ kinh nghiệm chuyên môn và tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị phục vụ nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới gia đình và bạn bè, những người luôn ở bên động viên, khích lệ và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận văn.

Mặc dù đã nỗ lực, cố gắng và nghiêm túc trong quá trình nghiên cứu nhưng luận văn khó tránh khỏi những thiếu sót, tôi kính mong nhận được những ý kiến nhận xét, góp ý và chỉ dẫn quý báu từ quý thầy cô để luận văn được tiếp tục hoàn thiện và nâng cao giá trị khoa học.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 17 tháng 06 năm 2026

Học viên



Lê Thị Mát

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT.....	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	v
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	vi
MỞ ĐẦU.....	1
1. Lý do chọn đề tài.....	1
2. Mục đích nghiên cứu.....	2
3. Đối tượng nghiên cứu	2
4. Nội dung nghiên cứu	2
5. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài	2
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	3
1.1. LỚP PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYURETHANE VÀ CÁC HẠT NANO	3
1.1.1. Giới thiệu về lớp phủ polyurethane	3
1.1.2. Lớp phủ trên cơ sở nhựa Polyurethane và các hạt nano	7
1.1.3. Hạt silica biến tính silane	9
1.2. GIỚI THIỆU LỚP PHỦ TỰ LÀM SẠCH	12
1.2.1. Cơ chế tự làm sạch của lớp phủ hữu cơ	13
1.2.2. Lớp phủ kỵ nước	13
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	17
2.1. NGUYÊN LIỆU, HOÁ CHẤT SỬ DỤNG	17
2.2. QUY TRÌNH TỔNG HỢP HẠT NANO SILICA BIẾN TÍNH SILANE	17
2.3. QUY TRÌNH CHẾ TẠO LỚP PHỦ KỊ NƯỚC TỰ LÀM SẠCH TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYURETHANE VÀ HẠT SILICA BIẾN TÍNH SILANE	18
2.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỬ NGHIỆM.....	19
2.4.1. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại.....	19
2.4.2. Phương pháp đo phân tích nhiệt TGA	20
2.4.3. Phương pháp xác định góc tiếp xúc	20
2.4.4. Phương pháp xác định độ bám dính.....	21
2.4.5. Phương pháp xác định xác định độ bền va đập.....	21
2.4.6. Phương pháp xác định xác định độ cứng tương đối	22
2.4.7. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM	22

2.4.8. Phổ tán sắc năng lượng (EDX)	23
2.4.9. Phương pháp xác định hiệu suất tự làm sạch của lớp phủ	23
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	24
3.1. ĐẶC TRƯNG CỦA HẠT NANO SiO ₂ BIẾN TÍNH SILANE	24
3.1.1. Phân tích phổ hồng ngoại của hạt nano SiO ₂ biến tính silane	24
3.1.2. Phân tích nhiệt TGA của hạt nano	26
3.1.3. Sự thay đổi góc tiếp xúc của hạt	27
3.2. ĐẶC TRƯNG CỦA LỚP PHỦ POLYURETHANE CHỨA HẠT NANO SiO ₂ BIẾN TÍNH SILANE	30
3.2.1. Ảnh hưởng của hạt biến tính đến góc tiếp xúc của lớp phủ.....	30
3.2.2. Ảnh hưởng của hạt biến tính đến tính chất cơ lý của lớp phủ	34
3.2.3. Hình thái cấu trúc của lớp phủ	37
3.2.4. Hàm lượng các nguyên tố	39
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	43
4.1. KẾT LUẬN.....	43
4.2. KIẾN NGHỊ	43
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	44

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

1. Danh mục các ký hiệu

θ (CA)	Góc tiếp xúc (Contact Angle)
WCA	Góc tiếp xúc nước (Water Contact Angle)
μm	Micromet
nm	Nanomet

2. Danh mục các chữ viết tắt

TT	Tiếng Anh	Tiếng Việt
APU	Acrylic Polyurethane	Polyurethane acrylic
CNTs	Carbon Nanotubes	Ống nano cacbon
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
LDH	Layered Double Hydroxides	Hydroxide lớp kép
NIPU	Non-isocyanate Polyurethane	Polyurethane không isocyanate
PA	Polyacrylate	Polyacrylat
PDMS	Poly(dimethylsiloxane)	Poly(dimethylsiloxane)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	Poly(methyl methacrylat)
PS	Polystyrene	Polystyren
PU	Polyurethane	Polyurethane
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Polyvinyliden florua
SO	Silica (SiO_2) nanoparticles	Hạt nano SiO_2
SOF	Fluorosilane-modified SiO_2 nanoparticles	Hạt nano SiO_2 biến tính silane flo
TEA	Trimethylamine	Trimethylamine
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
UV-Vis	Ultraviolet–Visible Spectroscopy	Phổ tử ngoại – khả kiến

VOC	Volatile Organic Compounds	Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
WPU	Waterborne Polyurethane	Polyurethane phân tán trong nước

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Thành phần các công thức sơn	19
Bảng 2.2. Giá trị xác định góc thâm ướt.....	21
Bảng 3.1. Kết quả nghiên cứu biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức của SiO ₂ ban đầu (SO), SiO ₂ biến tính silane flo (SOF) trên phổ hồng ngoại.....	25
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt SO và SOF đến góc tiếp xúc của lớp phủ.....	30
Bảng 3.3. Sự ảnh hưởng của của hạt nano SOF đến tính chất cơ lí của lớp phủ	35
Bảng 3.4. Sự ảnh hưởng của hạt nano SO đến tính chất cơ lí của lớp phủ.....	35

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Phản ứng tổng quát giữa isocyanate và polyol tạo ra polyurethane .	4
Hình 1.2. Một số isocyanate thông dụng trong tổng hợp PU	4
Hình 2.1. Ảnh các mẫu dung dịch SiO ₂ trước và sau khi biến tính silane.....	17
Hình 2.2. Dụng cụ gạt chiều dày ERICHSEN MODEL 360.....	18
Hình 2.3. Ảnh sản phẩm sau khi tạo mẫu màng a) Nhựa PU không chứa hạt (PU), b) Nhựa PU chứa hạt SiO ₂ (PU-SO) và c) Nhựa HSU chứa hạt SiO ₂ biến tính silane (PU-SOF).....	19
Hình 3.1. Phổ hồng ngoại FTIR của silane flo (FAS-17).....	24
Hình 3.2. Ảnh phổ hồng ngoại của hạt SiO ₂ (SO) và hạt SiO ₂ biến tính silane flo (SOF)	25
Hình 3.3. Phản ứng giữa FAS-17 và SiO ₂	26
Hình 3.4. Đường cong TG của hạt SO và hạt SOF	27
Hình 3.5. Ảnh góc tiếp xúc của hạt SiO ₂ (SO) và hạt SiO ₂ biến tính silane flo (SOF).....	28
Hình 3.6. Các mẫu hạt SiO ₂ (SO) và hạt SiO ₂ biến tính silane flo (SOF) sau 24 giờ phân tán trong nước	29
Hình 3.7. Ảnh góc tiếp xúc của lớp phủ chứa hạt SO ở các tỉ lệ 0; 2,5; 5; 7,5 và 10% tương ứng (a-e)	31
Hình 3.8. Ảnh góc tiếp xúc của lớp phủ chứa hạt SOF ở các tỉ lệ 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 và 10% tương ứng (a-e).....	32
Hình 3.9. Khả năng tự làm sạch của kính phủ đối với các dung dịch MB	33
Hình 3.10. Ảnh FESEM của bề mặt lớp phủ chứa 5% hạt nano SOF, b) Lớp phủ chứa 5% hạt SiO ₂	38
Hình 3.11. Kết quả phân tích EDX của mẫu lớp phủ polyurethane chứa hạt SiO ₂ biến tính silane	39
Hình 3.12. Hình ảnh EDS -mapping của mẫu lớp phủ polyurethane chứa hạt SiO ₂ biến tính silane.....	40

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong những năm gần đây, các công trình xây dựng tại khu vực đô thị đã chịu ảnh hưởng nghiêm trọng từ tình trạng ô nhiễm như bụi bẩn, các chất ô nhiễm hữu cơ trong không khí, vi sinh vật... Những tác nhân này không chỉ gây mất mỹ quan mà còn dẫn đến sự suy thoái của vật liệu. Để giải quyết vấn đề này nhiều chiến lược đã được phát triển và triển khai, tuy nhiên thường đi kèm với chi phí cao. Trong số các giải pháp nhằm bảo vệ các công trình khỏi tình trạng bám bẩn và ô nhiễm, các bề mặt thông minh có khả năng tự làm sạch đặc biệt thu hút sự quan tâm nhờ thao tác đơn giản và đạt hiệu quả cao, giảm chi phí vệ sinh thường niên.

Nhiều báo cáo cho thấy rằng các polymer có năng lượng bề mặt thấp, chẳng hạn như polyacrylate (PA) [1,2], polystyrene (PS) [3,4], polyvinylidene fluoride (PVDF) [5,6], poly(dimethylsiloxanes) (PDMS) [7,8], epoxy [9,10], poly(methacrylic acid) (PMAA) [11,12], polyurethane (PU) [13-15],... đã được sử dụng để chế tạo lớp phủ siêu kỵ nước. Lớp phủ acrylic polyurethane (APU) là một trong những hệ sơn phổ biến nhất vì có nhiều ưu điểm nổi bật như các tính chất cơ học tốt, khả năng đóng rắn ở nhiệt độ thấp, khả năng bền hóa chất tốt, cùng với các đặc tính như chống tia UV, bền màu và chống lão hóa thời tiết. Vì vậy, PU được ứng dụng rộng rãi để bảo vệ nhiều loại vật liệu nền như kim loại và kính. Tuy nhiên, do chứa nhiều nhóm phân cực trên bề mặt, lớp phủ PU lại có bản chất khá ưa nước (hydrophilic). Vì vậy, việc phát triển các lớp phủ APU có tính kỵ nước vẫn là một vấn đề đang được quan tâm trong nghiên cứu và phát triển hiện nay. Những năm gần đây, công nghệ nano ngày càng phát triển vì thế các nhà khoa học đã nghiên cứu và kết hợp các hạt nano vô cơ vào lớp phủ để cải thiện khả năng tự làm sạch của lớp phủ, chẳng hạn như SiO_2 [16,17], TiO_2 [18,19] và ZnO [20,21], có thể làm tăng độ nhám bề mặt của lớp phủ kỵ nước, do đó làm tăng góc tiếp xúc của chúng.

Tuy nhiên, bề mặt siêu kỵ nước dễ bị phá hủy khi ở nhiệt độ cao, kém bền trong dung dịch axit/kiềm, dưới bức xạ tử ngoại và thường có khả năng chống mài mòn thấp, điều này hạn chế các ứng dụng thực tiễn của lớp phủ siêu kỵ nước. Do đó, việc thiết kế và chế tạo lớp phủ siêu kỵ nước hiệu suất cao, có tuổi thọ dài trong nhiều điều kiện khắc nghiệt, là cực kỳ quan trọng. Vì vậy, trong luận văn này sẽ tiến hành nghiên cứu lớp phủ kỵ nước trên cơ sở nhựa

polyurethane và hạt nano SiO₂ biến tính silane.

2. Mục đích nghiên cứu

- Nghiên cứu chế tạo thành công lớp phủ kỵ nước ứng dụng tự làm sạch trên cơ sở nhựa polyurethane và hạt nano SiO₂ biến tính silane

3. Đối tượng nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Hạt nano SiO₂ biến tính silane và lớp phủ trên cơ sở nhựa polyurethane và hạt nano SiO₂ biến tính silane

- Phạm vi nghiên cứu:

Về phạm vi không gian: Nghiên cứu này được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Về phạm vi thời gian: Nghiên cứu được thực hiện trong khoảng thời gian từ tháng 10/2025 - 04/2025.

4. Nội dung nghiên cứu

Để thực hiện được mục tiêu nghiên cứu, luận văn thực hiện các nội dung nghiên cứu sau:

- Nghiên cứu chế tạo hạt SiO₂ biến tính silane

- Phân tán và chế tạo lớp phủ trên cơ sở nhựa polyurethane và hạt nano SiO₂ biến tính silane

- Nghiên cứu sự ảnh hưởng của hạt nano đến tính chất cơ lý của lớp phủ và nghiên cứu khả năng tự làm sạch của lớp phủ.

5. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

Kết quả của đề tài sẽ góp phần phát triển vật liệu phủ kỵ nước trên nền nhựa polyurethane kết hợp hạt nano silica biến tính silane, đồng thời định hướng chế tạo lớp phủ tự làm sạch theo hiệu ứng lá sen.

Lớp phủ tự làm sạch giúp chống bám bẩn, chống nước, tăng độ bền vật liệu, ứng dụng rộng rãi; đồng thời giảm chi phí bảo trì và phù hợp điều kiện khí hậu ẩm tại Việt Nam.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. LỚP PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYURETHANE VÀ CÁC HẠT NANO

1.1.1. Giới thiệu về lớp phủ polyurethane

Polyurethane (PU) là một loại vật liệu polymer đa chức năng, được hình thành từ phản ứng giữa polyol và isocyanate. PU được tổng hợp lần đầu vào năm 1937 và từ đó đã trở thành một trong những vật liệu polymer quan trọng nhất trong công nghiệp hiện đại nhờ tính chất linh hoạt và khả năng điều chỉnh cấu trúc phân tử [22]. Tùy thuộc vào bản chất của nguyên liệu ban đầu và điều kiện phản ứng, PU có thể tồn tại dưới dạng nhiệt dẻo (thermoplastic polyurethane – TPU) hoặc nhiệt rắn (thermosetting polyurethane), nổi bật với tính đàn hồi cao, khả năng bám dính tốt trên nhiều loại như kim loại, gỗ, bê tông hay kính [22, 23]. Do đó, ứng dụng của lớp phủ PU rất đa dạng, bao gồm bảo vệ bề mặt công nghiệp chống mài mòn, hóa chất, ăn mòn, vật liệu xây dựng chống thấm, chống bám bẩn và tăng hiệu ứng tự làm sạch; lớp phủ chức năng kỵ nước, siêu kỵ nước, chống bám bụi, tự làm sạch, chống tia UV; đồng thời, khi kết hợp với hạt nano, PU còn tạo ra các lớp phủ đa chức năng với khả năng chống ăn mòn, chống UV, kháng khuẩn và siêu kỵ nước.

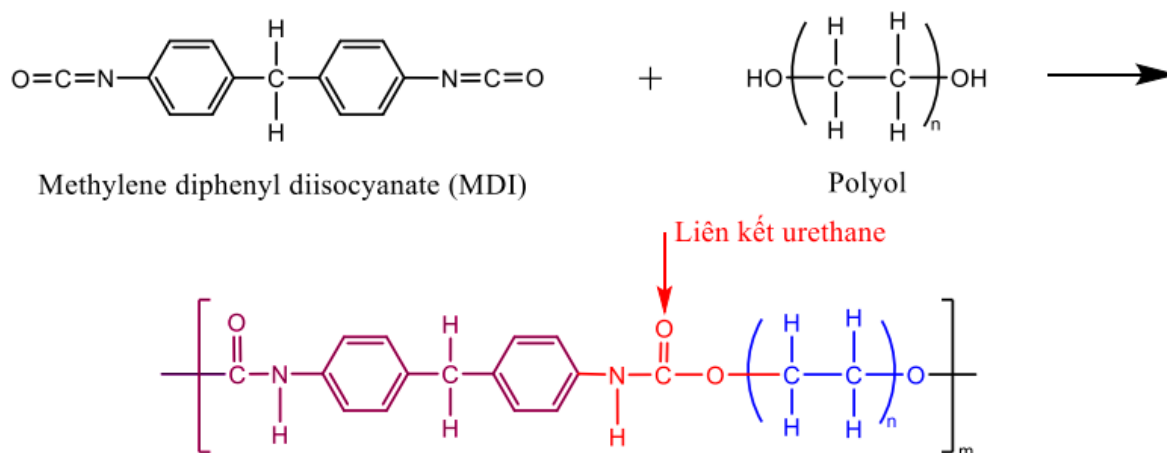
Gần đây, các hệ polyurethane phân tán trong nước đang được chú trọng phát triển nhằm giảm phát thải hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC), phù hợp với xu hướng vật liệu thân thiện môi trường.

1.1.1.1. Cấu trúc và tính chất của polyurethane

Về bản chất hóa học, polyurethane được hình thành thông qua phản ứng cộng giữa nhóm isocyanate ($-NCO$) và nhóm hydroxyl ($-OH$), tạo nên liên kết urethane đặc trưng ($-NH-CO-O-$) (Hình 1.1). Liên kết này không chỉ đóng vai trò liên kết các đơn vị cấu trúc mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến độ bền và tính ổn định của polymer. Khác với nhiều hệ polymer khác, phản ứng tạo PU không sinh ra sản phẩm phụ, do đó cho phép kiểm soát tốt cấu trúc và độ đồng nhất của vật liệu [24].

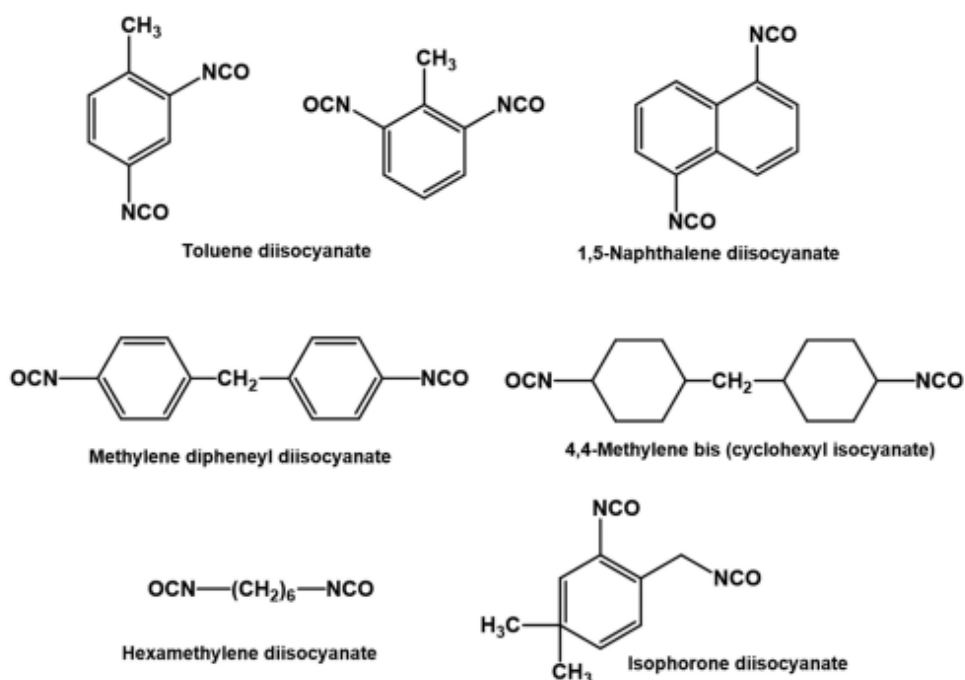
Polyurethane (PU) thường được phân chia thành hai dạng chính dựa trên cơ chế đóng rắn, bao gồm hệ một thành phần (1K) và hệ hai thành phần (2K). Trong đó, hệ 1K đóng rắn khi tiếp xúc với độ ẩm trong không khí, còn hệ 2K được hình thành thông qua phản ứng giữa các hợp chất chứa nhóm hydroxyl (polyol) và isocyanate. Nhờ sự linh hoạt trong việc lựa chọn cấu trúc hóa học,

khối lượng phân tử và mật độ nhóm chức của các thành phần này, vật liệu polyurethane có thể được thiết kế với dải tính chất rộng, đáp ứng nhiều mục đích sử dụng khác nhau [25].



Hình 1.1. Phản ứng tổng quát giữa isocyanate và polyol tạo ra polyurethane

Trong cấu trúc PU, polyol là thành phần có ảnh hưởng lớn đến tính chất cuối cùng do trực tiếp tham gia tạo liên kết urethane. Sự khác biệt về loại polyol (như polyether, polyester hoặc polycarbonate), cũng như đặc điểm mạch và hàm lượng nhóm hydroxyl, sẽ chi phối đáng kể đến độ mềm, độ đàn hồi và khả năng chịu nhiệt của vật liệu. Ngược lại, isocyanate và các chất kéo dài mạch đóng vai trò chủ yếu trong việc hình thành các đoạn mạch cứng, từ đó ảnh hưởng đến độ bền cơ học và độ ổn định của hệ polymer.



Hình 1.2. Một số isocyanate thông dụng trong tổng hợp PU

Một đặc điểm điển hình của polyurethane là sự tồn tại đồng thời của hai pha cấu trúc riêng biệt ở cấp độ vi mô, bao gồm pha mềm và pha cứng. Pha mềm có nguồn gốc từ các polyol có khối lượng phân tử lớn, mang lại tính linh hoạt và khả năng biến dạng cho vật liệu. Trong khi đó, pha cứng được tạo thành từ các đoạn mạch giàu nhóm urethane, có khả năng hình thành liên kết hydro mạnh, giúp gia tăng độ bền và độ ổn định nhiệt [26].

Tùy theo điều kiện tổng hợp và thành phần sử dụng, polyurethane có thể tồn tại dưới dạng mạch thẳng hoặc mạng không gian có liên kết ngang. Vật liệu dạng mạch thẳng thường dễ gia công và có tính dẻo cao, trong khi cấu trúc liên kết ngang giúp cải thiện đáng kể khả năng chịu hóa chất, chống mài mòn và độ bền nhiệt. Vì vậy, trong các ứng dụng lớp phủ bảo vệ, cấu trúc mạng liên kết ngang thường được ưu tiên lựa chọn.

Nhờ sự kết hợp giữa pha mềm và pha cứng, polyurethane có khả năng làm việc ổn định trong khoảng nhiệt độ rộng. Pha mềm giúp duy trì tính linh hoạt ở nhiệt độ thấp, trong khi pha cứng đóng vai trò như các điểm gia cường, hạn chế biến dạng và nâng cao khả năng chịu nhiệt của vật liệu.

1.1.1.2. Phương pháp tổng hợp nhựa polyurethane

Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, bản chất nguyên liệu và mục đích ứng dụng, các phương pháp tổng hợp PU có thể được phân loại thành nhiều hướng nghiên cứu khác nhau.

❖ *Phương pháp một bước (One-shot synthesis)*

Phương pháp một bước được đặc trưng bởi việc đưa đồng thời tất cả các thành phần phản ứng (diisocyanate, polyol, chất xúc tác và phụ gia) vào cùng một hệ. Ngay sau khi trộn, các phản ứng tạo urethane, urea (nếu có nước) và các phản ứng phụ khác diễn ra song song với tốc độ cao, dẫn đến sự hình thành nhanh chóng mạng polymer.

Phương pháp này có ưu điểm nổi bật về tính đơn giản công nghệ và khả năng mở rộng quy mô, đặc biệt phù hợp với sản xuất polyurethane foam. Trong hệ tạo bọt, phản ứng giữa isocyanate và nước sinh ra CO₂ đóng vai trò tác nhân tạo lỗ xốp, đồng thời ảnh hưởng đến cấu trúc tế bào của vật liệu [23]. Tuy nhiên, do thiếu sự phân tách giữa các giai đoạn phản ứng, phương pháp này khó kiểm soát chính xác cấu trúc vi pha (microphase separation), dẫn đến sự phân bố không đồng đều giữa pha mềm và pha cứng, từ đó ảnh hưởng đến tính chất cơ học và độ bền lâu dài.

❖ *Phương pháp hai bước (Prepolymer approach)*

Nhằm nâng cao khả năng kiểm soát cấu trúc, phương pháp prepolymer được phát triển như một hướng tiếp cận hiệu quả và có tính tái lập cao. Quá trình tổng hợp được chia thành hai giai đoạn riêng biệt.

Ở giai đoạn đầu, diisocyanate phản ứng với polyol (thường sử dụng dư isocyanate) để tạo thành prepolymer chứa các nhóm –NCO tự do ở đầu mạch. Giai đoạn này cho phép kiểm soát tốt chiều dài đoạn mềm (soft segment) và phân bố nhóm chức. Ở giai đoạn tiếp theo, prepolymer được cho phản ứng với các chất kéo dài mạch (chain extender) như diol hoặc diamine, hình thành các đoạn cứng (hard segment) thông qua liên kết urethane hoặc urea.

Sự tách biệt hai giai đoạn phản ứng giúp điều chỉnh chính xác cấu trúc vi mô, đặc biệt là mức độ phân tách pha mềm – pha cứng, yếu tố quyết định đến tính chất cơ học, nhiệt và khả năng kháng hóa chất của PU. Do đó, phương pháp này được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp coating hiệu năng cao, elastomer và keo dán kỹ thuật [27].

❖ *Phương pháp bán prepolymer (Semi-prepolymer method)*

Phương pháp bán prepolymer là một biến thể trung gian, trong đó chỉ một phần polyol được phản ứng trước với isocyanate để tạo prepolymer, sau đó phần polyol còn lại được bổ sung vào hệ phản ứng.

Phương pháp này cho phép dung hòa giữa tính linh hoạt của phương pháp một bước và khả năng kiểm soát của phương pháp hai bước. Nhờ đó, hệ phản ứng có độ nhớt phù hợp hơn cho gia công, đồng thời vẫn đảm bảo được mức độ đồng nhất cấu trúc tương đối cao. Phương pháp này thường được áp dụng trong các hệ coating và adhesive yêu cầu cân bằng giữa hiệu năng và chi phí sản xuất [28].

❖ *Phương pháp polyurethane phân tán trong nước (Waterborne Polyurethane – WPU)*

Trong bối cảnh các tiêu chuẩn môi trường ngày càng khắt khe, polyurethane phân tán trong nước (WPU) đã trở thành xu hướng phát triển tất yếu nhằm thay thế các hệ dung môi hữu cơ truyền thống. Quá trình tổng hợp WPU thường được triển khai theo chiến lược prepolymer có chức hóa ưa nước.

Cụ thể, prepolymer được tổng hợp từ diisocyanate và polyol, sau đó được biến tính bằng các monomer chứa nhóm chức ưa nước (như dimethylolpropionic acid – DMPA) để đưa các nhóm ionizable vào mạch

polymer. Sau bước trung hòa, hệ được phân tán vào nước dưới tác động cắt cơ học, tạo thành các hạt polymer kích thước nano đến micro. Cuối cùng, phản ứng kéo dài mạch được thực hiện trong pha nước để hoàn thiện cấu trúc polymer.

Phương pháp này giúp giảm đáng kể phát thải VOC, đồng thời cải thiện độ an toàn trong quá trình thi công. Tuy nhiên, các yếu tố như kích thước hạt, thế zeta và độ ổn định keo là những thông số quan trọng cần được kiểm soát chặt chẽ để đảm bảo chất lượng sản phẩm [29].

❖ *Phương pháp polyurethane không isocyanate (Non-isocyanate polyurethane – NIPU)*

Các hướng tiếp cận hiện đại trong hóa học polymer bền vững đã thúc đẩy sự phát triển của polyurethane không sử dụng isocyanate. Một trong những phương pháp tổng hợp tiêu biểu là phản ứng mở vòng giữa cyclic carbonate và diamine, tạo thành polyhydroxyurethane (PHU).

Ưu điểm của phương pháp này là loại bỏ hoàn toàn các hợp chất isocyanate độc hại, đồng thời không sinh ra khí độc trong quá trình phản ứng. Tuy nhiên, hạn chế chính nằm ở động học phản ứng chậm, độ chuyển hóa chưa cao và tính chất cơ học của vật liệu còn hạn chế so với PU truyền thống. Dù vậy, với sự phát triển của xúc tác và thiết kế monomer mới, NIPU đang dần trở thành hướng nghiên cứu tiềm năng trong lĩnh vực vật liệu xanh [30].

1.1.2. Lớp phủ trên cơ sở nhựa Polyurethane và các hạt nano

Lớp phủ polyurethane (PU) là một trong những hệ sơn phổ biến nhất vì khả năng điều chỉnh cấu trúc và tính chất thông qua phản ứng giữa polyol và isocyanate. Nhờ đặc tính linh hoạt về mặt hóa học, các vật liệu PU có thể được thiết kế với nhiều tính chất ưu việt như độ bền cơ học cao, độ đàn hồi tốt, khả năng bám dính mạnh trên nhiều loại nền và khả năng kháng hóa chất hiệu quả. Tuy nhiên, do chứa nhiều nhóm phân cực trên bề mặt, lớp phủ PU lại có bản chất khá ưa nước (hydrophilic), các hệ polyurethane truyền thống vẫn còn tồn tại những hạn chế nhất định, đặc biệt là khả năng chống thấm nước, chống tia cực tím và độ bền lâu dài trong các môi trường khắc nghiệt chưa cao [31]. Vì vậy, việc cải tiến lớp phủ PU bằng cách bổ sung các hạt nano vô cơ đã trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng nhằm nâng cao hiệu suất của vật liệu.

Để tăng các tính chất của lớp phủ, việc kết hợp polyurethane với các hạt nano vô cơ đã trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng trong lĩnh vực vật

liệu phủ tiên tiến. Hệ polyurethane nanocomposite được hình thành khi các hạt nano có kích thước dưới 100 nm được phân tán trong nền polymer. Nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, các hạt nano tạo ra vùng tương tác liên pha đáng kể với chuỗi polymer, từ đó cải thiện độ bền cơ học, khả năng chống ăn mòn, tính ổn định nhiệt và tính chất bề mặt của vật liệu [32].

Cơ chế gia cường của hạt nano trong nền polyurethane được giải thích thông qua nhiều hiệu ứng khác nhau. Trước hết, các hạt nano hoạt động như pha gia cường giúp phân tán ứng suất và hạn chế sự lan truyền của các vi vết nứt trong vật liệu. Đồng thời, sự hiện diện của các hạt nano tạo nên hiệu ứng hàng rào (barrier effect), kéo dài đường khuếch tán của nước, oxy và các ion ăn mòn khi xâm nhập vào lớp phủ. Hiệu ứng này làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn và gia tăng tuổi thọ của lớp phủ bảo vệ [33].

Nhiều loại hạt nano đã được nghiên cứu cho hệ polyurethane, bao gồm TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , graphene, carbon nanotube (CNT) và SiO_2 . Trong đó, TiO_2 và ZnO được sử dụng rộng rãi nhờ khả năng hấp thụ tia UV và hoạt tính quang xúc tác, giúp nâng cao độ bền thời tiết cũng như khả năng tự làm sạch của lớp phủ. Graphene và CNT có khả năng tạo hiệu ứng hàng rào mạnh, làm giảm tốc độ khuếch tán của các tác nhân ăn mòn và đồng thời cải thiện đáng kể độ bền cơ học của vật liệu [34].

Tại Việt Nam, nghiên cứu về lớp phủ polymer chứa hạt nano đã có nhiều bước phát triển trong những năm gần đây. Nguyễn Thiên Vương và cộng sự đã nghiên cứu hệ lớp phủ acrylic chứa nano ZnO và cho thấy việc bổ sung ZnO giúp tăng khả năng phản xạ nhiệt cũng như khả năng quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trên bề mặt lớp phủ. Kết quả nghiên cứu chứng minh nano ZnO không chỉ đóng vai trò là chất gia cường mà còn góp phần tạo tính năng tự làm sạch cho vật liệu phủ [35]. Bên cạnh đó, Dương Thị Vy và cộng sự đã chế tạo hệ acrylic polyurethane/ Fe_2O_3 nanocomposite. Nghiên cứu cho thấy sự có mặt của Fe_2O_3 làm tăng độ cứng, độ bền nhiệt và cải thiện các tính chất cơ học của màng phủ so với hệ polyurethane truyền thống [36].

Trong các loại hạt nano vô cơ, silica (SiO_2) được xem là một trong những vật liệu triển vọng nhất đối với hệ polyurethane nanocomposite. Nhờ độ ổn định hóa học cao, diện tích bề mặt lớn và khả năng dễ dàng biến tính bề mặt bằng các hợp chất silane, SiO_2 có thể cải thiện đáng kể độ cứng, khả năng chống mài mòn và độ bền nhiệt của lớp phủ [37].

Mặc dù bổ sung hạt nano vào hệ lớp phủ polyurethane nanocomposite mang lại nhiều ưu điểm, tuy nhiên hiệu quả của lớp phủ phụ thuộc rất lớn vào khả năng phân tán đồng đều của hạt nano trong nền polymer. Hiện tượng kết tụ hạt có thể tạo ra các khuyết tật trong màng phủ, làm suy giảm tính chất cơ học và giảm hiệu quả bảo vệ. Do đó, xu hướng nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc biến tính bề mặt hạt nano nhằm tăng khả năng tương thích với nền polyurethane, đồng thời tối ưu hóa quy trình chế tạo để đạt được sự phân tán ổn định và đồng nhất. Đây cũng là cơ sở cho sự phát triển của các hệ lớp phủ polyurethane chứa nano SiO₂ biến tính có tính kỵ nước, chống ăn mòn và tự làm sạch đang được quan tâm nghiên cứu hiện nay.

1.1.3. Hạt silica biến tính silane

1.1.3.1. Tổng quan về hạt nano silica

Silica (SiO₂) là vật liệu vô cơ phổ biến, tồn tại dưới nhiều dạng hình thái như silica kết tủa (precipitated silica), silica keo (colloidal silica) và muội silica (fumed silica).

Nhờ diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao và sự hiện diện dày đặc của các nhóm silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) trên bề mặt, silica thể hiện hoạt tính bề mặt mạnh, cho phép tương tác với nhiều hệ vật liệu khác nhau.

Các nhóm $-\text{OH}$ này có khả năng hình thành liên kết hydro mạnh với các phân tử nước, làm cho nước dễ dàng lan rộng và thấm ướt trên bề mặt SiO₂, dẫn đến góc tiếp xúc nhỏ (thường $< 30^\circ$ đối với bề mặt sạch). Nhờ đó, SiO₂ thể hiện ái lực cao với nước và các chất phân cực, đồng thời dễ phân tán trong môi trường nước. Tính ưa nước này cũng làm tăng năng lượng bề mặt của vật liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho các quá trình hấp phụ, phản ứng hóa học và biến tính bề mặt.

Hạt nano silica (SiO₂) là vật liệu vô cơ có kích thước trong khoảng 1–100 nm, đặc trưng bởi diện tích bề mặt riêng rất lớn, độ ổn định hóa học cao và hoạt tính bề mặt mạnh. Nano silica (SiO₂) đã được ứng dụng rộng rãi để biến tính lớp phủ nhằm tăng cường tính chất lớp phủ [37-39]. Trong một nghiên cứu của Zheng và cộng sự [15] đã chế tạo lớp phủ nanocomposite hai lớp, nano SiO₂ được fluor hóa bằng PMMA bằng phương pháp lắng đọng phun hai bước, lớp phủ thể hiện tính siêu kỵ nước và khả năng chống mài mòn tốt, nhưng độ truyền sáng quang học của lớp phủ composite thấp hơn 80%.

Satapathy và cộng sự đã chế tạo lớp phủ nanocomposite siêu kỵ nước

trên cơ sở nhựa polyethylene và (LLDPE)/SiO₂ bằng kỹ thuật phủ nhúng, WCA của lớp phủ đạt được là 170° và góc trượt là 3,8°, ngoài ra lớp phủ còn thể hiện độ ổn định nhiệt và độ bền tốt [40]. Trong một báo cáo của Luo và cộng sự, đã tổng hợp hạt nano SiO₂ bằng phương pháp sol-gel, sau đó sử dụng kỹ thuật phủ nhúng để chế tạo lớp phủ composite hai lớp PU/SiO₂ bằng cách nhúng phiến kính vào dung dịch PU và phân tán hạt nano SiO₂ đã tạo thành lớp phủ có khả năng siêu kỵ nước với WCA là 162° và độ truyền qua là 90% [13].

Trong bài viết của Fuying Yu và cộng sự đã trình bày một phương pháp nhúng phủ một bước đơn giản để chế tạo lớp phủ siêu kỵ nước polyurethane/silicon dioxide (PU/SiO₂) trên nền thủy tinh. Lớp phủ lai này thể hiện tính chất siêu kỵ nước với WCA khoảng 159° tạo ra lớp phủ siêu kỵ nước bền chắc về mặt cơ học với khả năng chống mài mòn thích hợp đã được phát triển.

Ngoài ra, Zhou và cộng sự [41,42] đã chế tạo lớp phủ composite polyurethane trên cơ sở nano-silica/acrylic và nano-silica/polyester, cho thấy độ cứng, khả năng chống mài mòn và đặc tính kéo được cải thiện rõ rệt.

Gần đây, Nguyễn Ngọc Linh và cộng sự đã tiếp tục nghiên cứu hệ lớp phủ acrylate epoxy/SiO₂ đóng rắn kép UV-2K. Kết quả cho thấy sự hiện diện của nano SiO₂ làm tăng mật độ liên kết ngang của mạng polymer, từ đó cải thiện độ cứng và các tính chất cơ học của màng phủ [72].

Tuy nhiên, đặc tính ưa nước tự nhiên và xu hướng kết tụ mạnh khiến hạt silica khó phân tán ổn định trong các hệ polymer hoặc dung môi hữu cơ. Điều này làm hạn chế đáng kể vai trò của silica trong các lớp phủ chức năng, đặc biệt là lớp phủ kỵ nước, lớp phủ chống ăn mòn hoặc các hệ polyme không phân cực.

Để khắc phục những hạn chế này, biến tính silane được xem là phương pháp hiệu quả nhất nhằm điều chỉnh đặc tính hóa – lý của bề mặt silica.

1.1.3.4. Hạt nano silica biến tính silane

Hạt silica biến tính silane là một nhóm vật liệu nano vô cơ quan trọng, được cấu trúc trên nền hạt SiO₂ có diện tích bề mặt lớn và hoạt tính bề mặt cao. Thông qua quá trình biến tính bằng các tác nhân silane, các nhóm silanol tự nhiên trên bề mặt silica được thay thế hoặc bổ sung bởi các nhóm chức hữu cơ tương thích hơn với pha polymer hoặc dung môi ứng dụng. Quá trình chức năng hóa này không chỉ cải thiện khả năng phân tán và độ ổn định của silica trong

môi trường hữu cơ mà còn mang lại các đặc tính mới như tăng cường liên kết hóa học với nền polymer, nâng cao độ bền cơ học, khả năng chống thấm, kỵ nước hoặc các tính năng chức năng hóa khác.

Silane là nhóm hợp chất organosilicon có vai trò quan trọng trong khoa học vật liệu. Các hợp chất này thường có công thức tổng quát $R-Si(OR')_3$ hoặc $R-SiX_3$, trong đó R là nhóm hữu cơ như alkyl, vinyl, amino hoặc fluorinated chains, còn X hoặc OR' là các nhóm có khả năng thủy phân. Nhờ cấu trúc lưỡng chức năng, silane có thể tương tác đồng thời với pha vô cơ và pha hữu cơ, do đó thường được sử dụng như một tác nhân ghép nối (coupling agent) nhằm cải thiện tính tương hợp và độ bền liên kết giữa các pha trong vật liệu composite [43, 44].

Tùy thuộc vào cấu trúc silane, hạt silica biến tính có thể mang nhiều loại nhóm chức như alkyl, amino, epoxy, methacryloxy, hoặc fluorocarbon. Điều này cho phép điều chỉnh linh hoạt độ kỵ nước, khả năng liên kết hóa học, hoạt tính bề mặt, hoặc chức năng hóa đặc thù theo từng ứng dụng.

Trong các lớp phủ polymer, đặc biệt là hệ polyurethane và polyurethane acrylate, silica biến tính silane không chỉ đóng vai trò là chất độn nano gia cường mà còn là tác nhân cải thiện giao diện, tăng độ bám dính và tạo cấu trúc vi mô cần thiết cho các hiệu ứng như siêu kỵ nước, chống thấm, chống bám bẩn và tự làm sạch. Việc thay đổi cấu trúc bề mặt hạt cho phép xây dựng vi cấu trúc hierarchical hoặc micro/nano roughness – yếu tố quan trọng để đạt được tính năng chống ướt ưu việt trong các lớp phủ chức năng hiện đại.

Về cơ bản, có hai phương pháp chính để chế tạo lớp phủ kỵ nước: (i) tạo ra cấu trúc nhám vi mô hoặc nano trên bề mặt màng để đạt được góc tiếp xúc nước (CA) cao [45]; (ii) trang trí nano-SiO₂ bằng polyme fluorocarbon để giảm năng lượng bề mặt [46], hoặc kết hợp cả hai cách để đạt được độ kỵ nước tối ưu [47]. Ví dụ, các hạt nano SiO₂ được biến tính bằng fluoroalkyl silane [46], hạt nano lai silica-fluoropolymer [47], hay các hạt nano trộn với fluoropolymer [48] đều đã được sử dụng để hình thành bề mặt siêu kỵ nước. Khi kết hợp silica vào màng polyacrylate flo hóa bằng hạt nano composite polyacrylate/silica, Yang và cộng sự đã chứng minh độ kỵ nước tăng lên do sự tập trung bề mặt của flo và độ nhám bề mặt từ silica [49]. Tương tự, thông qua phản ứng giữa nhóm silanol trong hạt nano silica và nhóm isocyanate trong quá trình chế tạo lớp phủ polyurethane, Xue và cộng sự [46] đã xây dựng cấu trúc

nhám phân cấp ở cấp độ vi mô và nano trên bề mặt lớp phủ. Ngoài ra, hạt nano cũng đã được dùng trong hệ nhũ Pickering để chế tạo lớp phủ nhạy UV có chứa fluoroalkyl silane trong vi nang, nhằm thu được bề mặt siêu kỵ nước có khả năng tự phục hồi [50]. Ở Việt Nam, Nguyễn Thị Mai và cộng sự đã nghiên cứu lớp phủ acrylic polyurethane chứa nano silica biến tính (R-SiO₂). Kết quả cho thấy việc bổ sung 2,5% khối lượng R-SiO₂ làm tăng đáng kể khả năng kháng axit và kiềm của màng phủ. Sau 20 ngày ngâm trong dung dịch HCl 5% và NaOH 5%, lớp phủ chứa R-SiO₂ chỉ suy giảm khối lượng khoảng 1%, trong khi lớp phủ không chứa hạt nano bị suy giảm khoảng 3%, chứng tỏ vai trò của nano SiO₂ trong việc nâng cao tính chất hàng rào và độ bền hóa học của lớp phủ [51].

Rõ ràng, việc kết hợp nano SiO₂ với polymer fluorocarbon là một cách tốt để tạo ra màng phủ kỵ nước, và nhựa polyurethane vốn đã có khả năng tạo màng và có tính cơ học, độ bền hóa chất và độ bền UV tốt đặc biệt khi có mặt nano silica [46]. Tuy nhiên, có ít nghiên cứu về sự kết hợp của các thành phần để chứng minh một sự cải tiến vượt trội trong chế tạo lớp phủ, cũng như chưa có cải thiện đáng kể nào về khả năng chống lão hóa của lớp phủ SiO₂/polyme fluorocarbon

1.2. GIỚI THIỆU LỚP PHỦ TỰ LÀM SẠCH

Lớp phủ tự làm sạch đang trở thành một hướng phát triển quan trọng trong khoa học vật liệu nhờ khả năng giảm sự tích tụ chất bẩn và duy trì độ sạch của bề mặt một cách thụ động. Nhờ đặc tính này, lớp phủ tự làm sạch hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật và đời sống nhờ khả năng giảm thiểu sự bám bẩn và duy trì bề mặt sạch mà không cần can thiệp thường xuyên. Trong ngành dệt may, vật liệu có thể hạn chế vết bẩn và dễ dàng làm sạch dưới tác động của nước. Trong lĩnh vực ô tô, các bề mặt như kính chắn gió hoặc lớp sơn ngoài được cải tiến nhằm giảm sự tích tụ bụi và nước. Ngoài ra, các thiết bị quang học (ống kính, cảm biến), công nghiệp hàng hải (lớp phủ chống ăn mòn và sinh vật bám) cũng như ngành hàng không (lớp phủ chống đóng băng, giảm lực bám dính) đều đang khai thác hiệu quả công nghệ này. Một số sản phẩm thương mại tiêu biểu như kính tự làm sạch Pilkington Activ hay sơn Lotusan đã chứng minh hiệu quả ứng dụng thực tế. Tuy nhiên, cùng với sự phát triển của công nghệ nano và vật liệu tiên tiến, khả năng mở rộng và

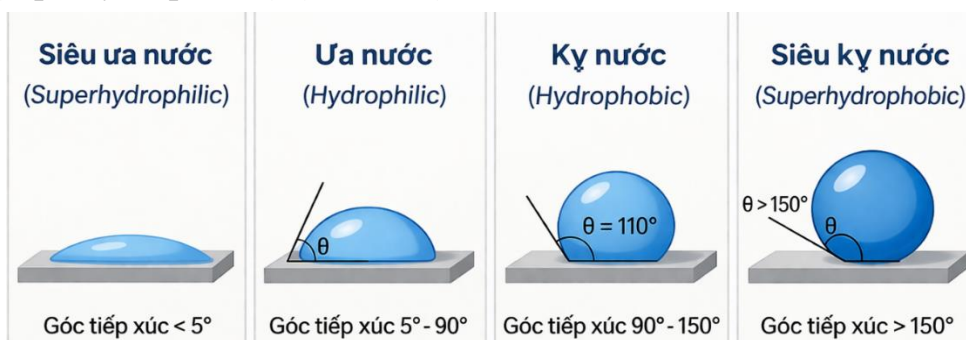
tối ưu hóa lớp phủ tự làm sạch trong tương lai vẫn còn nhiều tiềm năng đáng kể.

1.2.1. Cơ chế tự làm sạch của lớp phủ hữu cơ

Cơ chế tự làm sạch của các lớp phủ hữu cơ chủ yếu dựa trên điều chỉnh tính chất bề mặt thông qua thiết kế cấu trúc vi mô và thành phần hóa học, từ đó làm suy giảm lực tương tác giữa bề mặt và các tác nhân gây bẩn. Không giống như các hệ vô cơ quang xúc tác, các lớp phủ hữu cơ thường hoạt động theo cơ chế vật lý – hóa học thụ động, không phụ thuộc hoặc ít phụ thuộc vào nguồn kích thích bên ngoài như ánh sáng.

Lớp phủ tự làm sạch có thể phân thành hai loại chính: lớp phủ kỵ nước và lớp phủ ưa nước. Cả hai đều dựa trên tác động của nước để loại bỏ bụi bẩn. Đối với lớp phủ ưa nước, nước trải đều thành một màng mỏng trên bề mặt, cuốn theo các tạp chất. Ngược lại, ở lớp phủ kỵ nước, các giọt nước duy trì hình dạng tròn, dễ dàng lăn trên bề mặt và kéo theo bụi bẩn rời khỏi lớp phủ.

Dựa trên đặc tính bề mặt và giá trị góc tiếp xúc của chất lỏng với vật liệu, các bề mặt có thể được phân loại thành bốn nhóm chính: siêu ưa nước (superhydrophilic), ưa nước (hydrophilic), kỵ nước (hydrophobic) và siêu kỵ nước (superhydrophobic) (Hình 1.2).



Hình 1.2. Phân loại vật liệu theo góc tiếp xúc (θ)

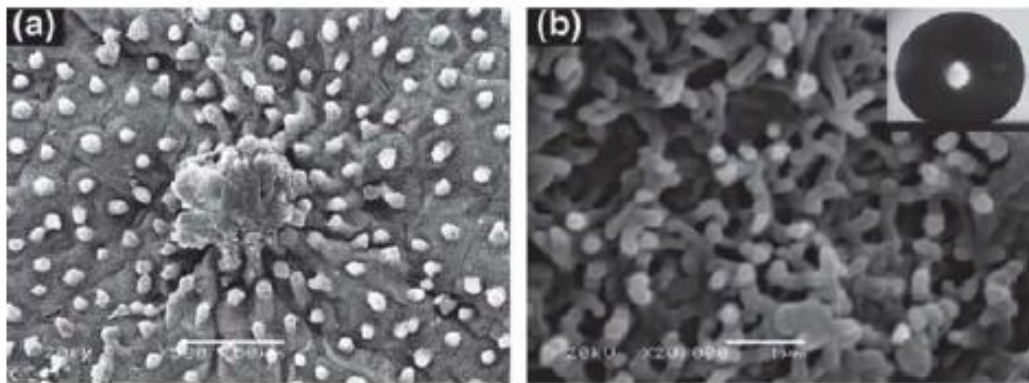
1.2.2. Lớp phủ kỵ nước

Lớp phủ kỵ nước (hydrophobic coating) là hệ vật liệu bề mặt có khả năng làm giảm đáng kể tương tác giữa nước và vật liệu, thể hiện qua góc tiếp xúc nước lớn hơn 90° . Khi góc tiếp xúc vượt quá 150° , bề mặt được phân loại là siêu kỵ nước (superhydrophobic), với khả năng chống bám dính và tự làm sạch hiệu quả.

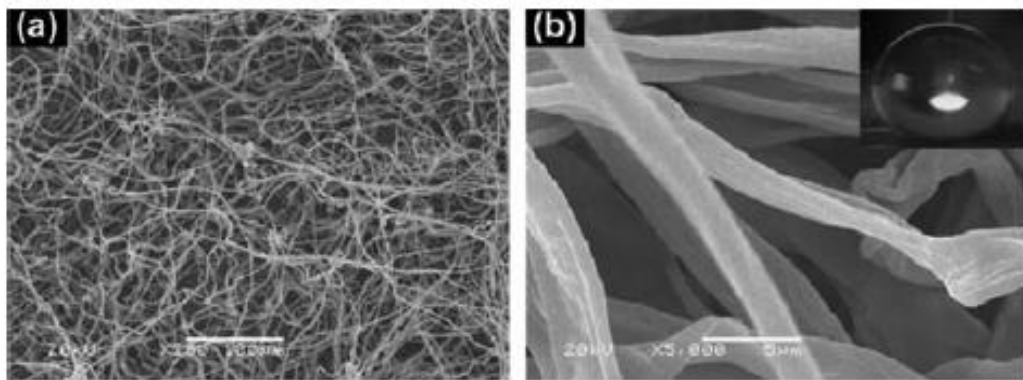
Lấy cảm hứng từ khả năng kỵ nước của lá sen, bề mặt vỏ dưa hấu hay lá cây gai, các bề mặt siêu kỵ nước đã được nghiên cứu rộng rãi cho nhiều ứng dụng tiềm năng như chống mờ, chống băng, chống ăn mòn, tách dầu/nước, tự

làm sạch và chống bám bẩn [52-58]. Nhờ đặc tính siêu kỵ nước và độ bám dính với nước thấp, bụi bẩn trên bề mặt có thể bị rửa trôi dễ dàng bởi các giọt mưa [59]. Bề mặt siêu kỵ nước được chế tạo bằng cách tạo cấu trúc bề mặt nhám trên vật liệu có năng lượng bề mặt thấp hoặc sử dụng các hợp chất năng lượng bề mặt thấp để phủ trên vật liệu với cấu trúc nhám phân cấp vi mô/nano [59-61]. Cho đến nay, bề mặt siêu kỵ nước trên nhiều nền vật liệu khác nhau như kính, gốm, kim loại, polyme, vải... đã được chế tạo thông qua các kỹ thuật khác nhau như khắc hóa học, sol-gel, phun, nhúng phủ, quay phủ, lắng đọng hơi hóa học và oxy hóa nhiệt [62-65]

Dựa trên đặc điểm hình thái bề mặt, cơ chế kỵ nước của nhóm vật liệu này thường được phân thành hai dạng chính: (i) bề mặt có cấu trúc phân cấp từ micro đến nano (hierarchical structure), tiêu biểu ở lá sen (Hình 1.3), và (ii) bề mặt chỉ bao gồm các gân vi mô song song (unitary micro-line structure), quan sát được trên lá cây gai (Hình 1.4).



Hình 1.3. Ảnh SEM bề mặt lá sen: a) độ phóng đại 500 lần; b) độ phóng đại 20.000 lần với góc tiếp xúc của giọt nước là 162° [65]



Hình 1.4. Ảnh SEM bề mặt lá cây gai: a) độ phóng đại 250 lần; b) độ phóng đại 5.000 lần - góc tiếp xúc của giọt nước là 164° [65]

Các kỹ thuật chế tạo lớp phủ kỵ nước hiện nay khá đa dạng, có thể kể đến như phương pháp sol–gel, phủ nhúng, phủ phun và xử lý plasma. Trong đó, phương pháp sử dụng hạt nano như SiO_2 , TiO_2 kết hợp với biến tính bề mặt được đánh giá là có tính khả thi cao nhờ quy trình đơn giản, chi phí hợp lý và khả năng mở rộng trong thực tiễn. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm đã chứng minh hiệu quả của chiến lược này. L. Xing và cộng sự cho thấy rằng khi sử dụng hạt nano SiO_2 biến tính silane với nồng độ thích hợp, góc tiếp xúc nước có thể đạt trên 150° , thể hiện trạng thái siêu kỵ nước ổn định [67]. Tương tự, nghiên cứu của Y. Wang và cộng sự đã chỉ ra rằng lớp phủ silan hóa trên nền vô cơ không chỉ làm tăng góc tiếp xúc mà còn cải thiện đáng kể khả năng chống bám bẩn và độ bền môi trường [68]. Ngoài ra, T. Darmanin và F. Guittard đã chỉ ra rằng việc kết hợp cấu trúc nano với các chuỗi alkylsilane dài giúp giảm mạnh năng lượng bề mặt, từ đó nâng cao hiệu quả kỵ nước và tính ổn định lâu dài của lớp phủ [69].

Tại Việt Nam, nghiên cứu về vật liệu và lớp phủ kỵ nước, siêu kỵ nước đã bắt đầu được quan tâm trong những năm gần đây. Một số nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công các bề mặt kỵ nước hoặc siêu kỵ nước trên nền vải, giấy lọc, vật liệu xốp polyurethane và một số vật liệu polymer khác bằng cách sử dụng nano SiO_2 , ZnO hoặc PDMS nhằm ứng dụng trong tách dầu–nước, chống bám bẩn và tự làm sạch [70–71]. Hồng Phan Dương và cộng sự đã chế tạo lớp phủ PDMS/ SiO_2 trên giấy lọc bằng phương pháp nhúng phủ, tạo ra bề mặt có tính kỵ nước cao và khả năng tách dầu–nước hiệu quả [70]. Bên cạnh đó, Võ Phú Hòa và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo bề mặt siêu kỵ nước trên vải bằng công nghệ plasma lạnh áp suất khí quyển, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu dệt chức năng [71].

Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu trong nước hiện nay chủ yếu tập trung vào việc tạo tính kỵ nước cho vật liệu nền hoặc ứng dụng trong tách dầu–nước, chống bám bẩn và tự làm sạch. Các nghiên cứu về lớp phủ polyurethane siêu kỵ nước sử dụng nano SiO_2 biến tính fluorosilane nhằm kết hợp đồng thời khả năng chống ăn mòn, chống lão hóa thời tiết và tự làm sạch vẫn còn tương đối hạn chế. Đặc biệt, các công bố liên quan đến hệ lớp phủ polyurethane/nano SiO_2 biến tính FAS-17 trên nền kim loại phục vụ mục đích bảo vệ chống ăn mòn chưa được báo cáo nhiều trong các tạp chí khoa học trong nước. Do đó, việc phát triển các hệ lớp phủ polyurethane/ SiO_2 -FAS-17 được xem là một

hướng nghiên cứu tiềm năng, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao trong lĩnh vực vật liệu phủ bảo vệ.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN LIỆU, HOÁ CHẤT SỬ DỤNG

- Hạt Nano Silica (SiO_2) : Kích thước hạt ~ 12nm (Sigma Aldrick, 99,8%)
- Dung môi: Toluene (Trung Quốc), xylene (Trung Quốc), nước cất (Việt Nam)
- Triethylamine (Sigma Aldrick, 99%, TEA)
- Silane sử dụng: 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrimethoxysilane (Sigma Aldrick, 97%, kí hiệu FAS-17)
- Nhựa acrylic polyol AC-3510-IM, Hàm rắn: 69-71%; chỉ số OH: 57-67 mgKOH/g. Sản phẩm của Công ty DIC (Thái Lan).
- Chất đóng rắn isocyanate WANNATE® HT-100, Hàm lượng nhóm NCO: 21,8% (Trung Quốc)

2.2. QUY TRÌNH TỔNG HỢP HẠT NANO SILICA BIẾN TÍNH SILANE

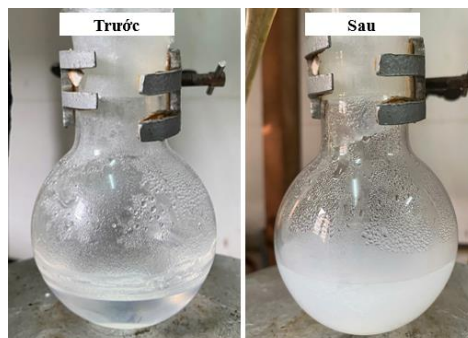
Tiến hành biến tính hạt nano SiO_2 và silane flo.

Bước 1: Sấy hạt nano SiO_2 ở nhiệt độ 120 °C trong 1 giờ. Chuẩn bị SiO_2 và 50ml dung môi toluene vào bình cầu, tiến hành rung siêu âm hỗn hợp trong 30 phút bằng máy rung siêu âm Ultrasonic Cleaner để phân tán đều hạt nano. Sau đó tiếp tục khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ ở nhiệt độ thường trong 30 phút để hạt SiO_2 phân tán tốt trong hệ, thu được dung dịch A.

Bước 2: Sau đó thêm chất xúc tác (TEA) và silane flo (SiO_2 và silane flo tỉ lệ 5:6) vào hệ và tiến hành khuấy ở 50°C trên bếp khuấy từ trong 24 giờ.

Bước 3: Sản phẩm thu được hỗn hợp dung dịch màu trắng đục. Đem dung dịch sản phẩm đi lọc rửa. Tiến hành li tâm hỗn hợp ở tốc độ 10000 vòng/phút trong 2-5 phút với etanol.

Bước 4: Sau khi rửa hạt sẽ đem phần sản phẩm thu được sấy ở 80°C trong vòng 12 giờ thu được mẫu hạt nano SiO_2 biến tính silane flo. Các mẫu sau khi sấy khô sẽ được bảo quản trong bình hút ẩm để tiến hành các thí nghiệm sau.



Hình 2.1. Ảnh các mẫu dung dịch SiO_2 trước và sau khi biến tính silane

2.3. QUY TRÌNH CHẾ TẠO LỚP PHỦ KỊ NƯỚC TỰ LÀM SẠCH TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYURETHANE VÀ HẠT SILICA BIẾN TÍNH SILANE

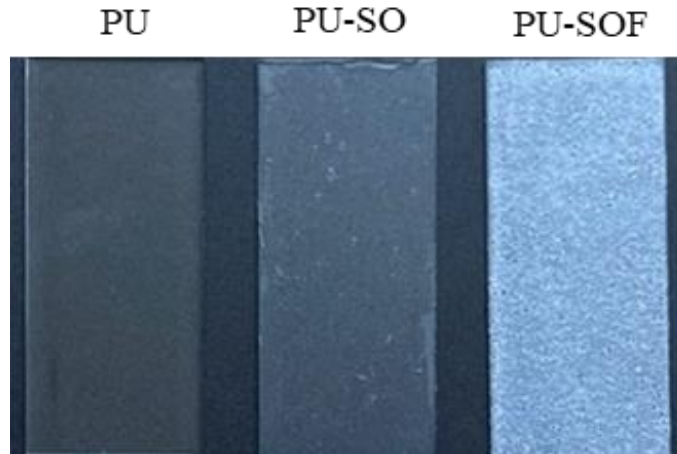
Nhựa PU và chất đóng rắn được phối trộn với nhau theo tỉ lệ số mol của các nhóm chức (OH) : (NCO) là 1 : 1,1. Trong luận án này sẽ tiến hành khảo sát hàm lượng hạt nano SiO₂ biến tính silane ở tỉ lệ 0%, 2,5%, 5%, 7,5% và 10% so với tổng khối lượng nhựa rắn. Ngoài ra, hỗn hợp dung môi toluen và xylen được thêm vào hệ nhựa sao cho hàm lượng của các mẫu thu được cuối cùng đều ở khoảng 60%.

Các bước tiến hành:

- Bước 1: Chuẩn bị hạt và hỗn hợp dung môi xylen và toluen, thu được hỗn hợp (A). Tiến hành rung siêu âm hỗn hợp (A) trong 2 giờ bằng thiết bị rung siêu âm TPC-25 để phân tán đều các hạt trong dung dịch.
- Bước 2: Cân nhựa AC-3510-IM theo bảng trên và cho vào hỗn hợp (A) tiếp tục rung siêu âm trong khoảng 3 giờ đồng thời kết hợp khuấy hỗn hợp trong khoảng 1 giờ, thu được hỗn hợp (B).
- Bước 3: Cho chất đóng rắn HT-100 vào hỗn hợp và trộn đều ta thu được mẫu nhựa nanocomposite polyurethane / hạt ở các tỉ lệ khác nhau.
- Bước 4: Cuối cùng, tạo màng phủ bằng dụng cụ gạt chiều dày ERICHSEN MODEL 360 với chiều dày ước là 60 μm trên bề mặt các vật liệu nền (tấm kính thủy tinh, tấm teflon, tấm thép CT₃) tùy theo tiêu chuẩn của phương pháp phân tích thử nghiệm hay nghiên cứu.



Hình 2.2. Dụng cụ gạt chiều dày ERICHSEN MODEL 360



Hình 2.3. Ảnh sản phẩm sau khi tạo mẫu màng a) Nhựa PU không chứa hạt (PU), b) Nhựa PU chứa hạt SiO_2 (PU-SO) và c) Nhựa HSU chứa hạt SiO_2 biến tính silane (PU-SOF)

Bảng 2.1. Thành phần các công thức sơn

Mẫu	Nhựa AC3510-IM	Hàm lượng hạt	Đóng rắn	Dung môi
PU	100		20	60
PU-2,5% hạt	100	2,25	20	62,25
PU-5% hạt	100	4,5	20	64,5
PU-7,5% hạt	100	6,75	20	66,75
PU-10% hạt	100	9	20	69

2.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỬ NGHIỆM

2.4.1. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại

Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) dựa trên nguyên lý hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật liệu nghiên cứu. Khi chiếu tia hồng ngoại vào mẫu, các liên kết hóa học trong phân tử sẽ dao động (kéo giãn, uốn cong...) tại những tần số đặc trưng tương ứng với các mức năng lượng riêng biệt. Thông qua việc ghi nhận các tín hiệu hấp thụ này, phổ FT-IR cung cấp thông tin về bản chất liên kết và nhóm chức trong phân tử, từ đó hỗ trợ hiệu quả cho việc nhận diện và phân tích cấu trúc hóa học.

Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo bằng thiết bị FTIR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.2. Phương pháp đo phân tích nhiệt TGA

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được sử dụng nhằm xác định sự thay đổi khối lượng của mẫu theo nhiệt độ và đánh giá mức độ phân hủy nhiệt của vật liệu. Mẫu được cân chính xác khoảng 5–10 mg và đặt vào chén nung bằng platinum (hoặc nhôm oxide tùy thiết bị). Quá trình đo được tiến hành trong thiết bị phân tích nhiệt dạng TGA dưới môi trường khí nitơ (N_2) với lưu lượng 50–60 mL/phút nhằm loại trừ ảnh hưởng của sự oxy hóa. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800–900°C với tốc độ gia nhiệt không đổi, thường là 10°C/phút. Trong suốt quá trình gia nhiệt, thiết bị liên tục ghi nhận sự thay đổi khối lượng của mẫu theo thời gian và theo nhiệt độ, từ đó cho phép xác định các giai đoạn mất khối lượng và mức độ ổn định nhiệt của vật liệu.

Ngoài ra, đường đạo hàm dTG cũng được trích xuất từ đường TG nhằm xác định chính xác các nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}), tương ứng với tốc độ phân hủy mạnh nhất. Kết quả thu được cho phép đánh giá mức độ bền nhiệt, hàm lượng pha hữu cơ và đặc điểm phân hủy của vật liệu nghiên cứu.

Phép đo được thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam.

2.4.3. Phương pháp xác định góc tiếp xúc

Phương pháp xác định góc tiếp xúc (contact angle) được sử dụng để đánh giá tính chất ưa nước hoặc kỵ nước của bề mặt lớp phủ. Phương pháp đo góc tiếp xúc hoạt động dựa trên sự tương tác giữa chất lỏng và một bề mặt rắn. Để phân loại bề mặt lớp phủ là ưa nước hay kỵ nước, người ta dựa vào khả năng thấm ướt của chúng. Tính chất này thường được đánh giá thông qua phép đo góc tiếp xúc (θ) của giọt chất lỏng trên bề mặt rắn (Water Contact Angle – WCA). Cụ thể, góc tiếp xúc được xác định là góc tạo bởi tiếp tuyến của giọt chất lỏng tại điểm tiếp xúc với bề mặt và chính bề mặt rắn đó. Giá trị của góc này phản ánh mức độ tương tác giữa chất lỏng và bề mặt, từ đó cho phép nhận biết tính ưa nước hay kỵ nước của vật liệu.

Dựa vào các khoảng giá trị của góc tiếp xúc từ đó người ta có thể phân loại các bề mặt có khả năng thấm ướt khác nhau (Bảng 2.2). Nếu giá trị của góc (θ) nhỏ hơn 90° thì bề mặt chứa giọt chất lỏng là bề mặt ưa nước. Ưa nước nghĩa là bề mặt có xu hướng thấm ướt hoặc tạo thành một lớp màng hydrat hóa lỏng trên bề mặt. Và ngược lại nếu giá trị của (θ) lớn hơn 90° thì bề mặt chứa giọt

chất lỏng là bề mặt kỵ nước. Kỵ nước đại diện cho đặc tính không thấm ướt của bề mặt hoặc có ít lực hơn với chất lỏng

Bảng 2.2. Giá trị xác định góc thấm ướt

Giá trị góc tiếp xúc	Khả năng thấm ướt
$\theta > 90^0$	Kỵ nước
$\theta > 150^0$	Siêu kỵ nước
$0^0 < \theta < 90^0$	Ưu nước
$\theta < 10^0$	Siêu ưa nước

Máy đo góc tiếp xúc OCA 50 Hãng Dataphysics - Đức, tại Viện Khoa học vật liệu để xác định góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt vật liệu, xác định độ sạch độ nhám của vật liệu, đo sức căng bề mặt đồng thời đánh giá bề mặt phủ, sơn. Thường được sử dụng cho các ngành như điện tử bán dẫn, sơn, vật liệu phủ, nghiên cứu sinh học và một số ngành khác. Các phép đo được tiến hành 3 lần, sau đó lấy giá trị trung bình.

2.4.4. Phương pháp xác định độ bám dính

Độ bám dính được xác định bằng dụng cụ Elcometer Cross Hatch Cutter của Anh, theo tiêu chuẩn ISO 2409, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam.

Mẫu cần đo là các màng dày 50 μm , được tạo trên tấm thép CT3 100×100×15 mm, đã làm sạch bề mặt.

Dao kẻ vạch lưới 1 mm, dùng băng dính dán lên rồi kéo bóc màng và xác định độ bám dính trên cơ sở diện tích màng bị bong tróc so sánh với băng chuẩn.

2.4.5. Phương pháp xác định độ bền va đập

Độ bền va đập của mẫu được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER, model 304 của Cộng hòa Liên bang Đức theo tiêu chuẩn ISO 6272, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mẫu cần đo được tạo trên tấm thép CT3, kích thước 100x100x2 mm, được gọt với chiều dày 90 μm , để khô tự nhiên.

Kỹ thuật đo: tấm mẫu được đưa vào giá kẹp, mặt có mẫu ở trên, nâng tải trọng có khối lượng 2 kg đến độ cao xác định rồi thả cho tải trọng rơi tự do. Sau đó lấy mẫu ra quan sát. Nếu mẫu chưa xước, rạn nứt hoặc bong thì tiến

hành lại thí nghiệm với các bước như trên tại một vị trí có độ cao hơn. Tăng dần độ cao đến khi phát hiện có vết rạn nứt, xước bề mặt mẫu thí nghiệm thì dừng lại. Độ bền va đập được xác định theo công thức:

$$\text{Độ bền va đập} = \text{Tải trọng} \times \text{Độ cao (kg.cm)}$$

Trong đó:

Tải trọng: khối lượng của quả cân thử nghiệm (1 hoặc 2 kg)

Độ cao: là độ cao cao nhất mà chưa gây khuyết tật cho màng (cm).

Chú ý: các điểm thử nghiệm trên cùng một mẫu không có vùng lún tiếp xúc với nhau.

2.4.6. Phương pháp xác định độ cứng tương đối

Độ cứng tương đối của lớp phủ được xác định bằng thiết bị Pendulum Damping Tester, model 299/300 (Đức), theo tiêu chuẩn Persoz (NFT 30-016) tại Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Độ cứng tương đối của lớp phủ được xác định thông qua thời gian hoặc số dao động cần thiết để biên độ giảm từ một giá trị ban đầu đến một giá trị giới hạn xác định. Kết quả đo được biểu thị bằng số dao động, phản ánh độ cứng tương đối của lớp phủ. Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để so sánh độ cứng bề mặt của các hệ sơn phủ khác nhau với độ chính xác và độ lặp lại cao.

Độ cứng tương đối (T) được xác định theo công thức:

$$T = S_1/S_0$$

Trong đó:

S_0 là số dao động ghi trên máy khi điểm tựa đặt trên tấm kính chuẩn.

S_1 là số dao động ghi trên máy khi điểm tựa đặt trên tấm kính đã có mẫu cần đo.

Màng được tạo trên tấm kính 10×10cm theo thời gian khô mạch. Sử dụng khung gạt chiều dày tạo khe 90μm

2.4.7. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)) là kỹ thuật sử dụng chùm electron để quét bề mặt mẫu và tạo ảnh có độ phóng đại cao. Khi electron tương tác với mẫu, các tín hiệu như electron thứ cấp được thu nhận để tái tạo hình ảnh bề mặt.

Phép đo phổ được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

2.4.8. Phổ tán sắc năng lượng (EDX)

Phổ tán sắc năng lượng (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX) là một kỹ thuật xác định thành phần hóa học của vật liệu bằng việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ. Phương pháp EDS mapping có ưu điểm là cung cấp thông tin nhanh chóng về thành phần và sự phân bố nguyên tố trên diện tích khảo sát, tuy nhiên độ phân giải không gian còn phụ thuộc vào điều kiện đo và tương tác điện tử-vật chất. Do đó, kết quả thường được kết hợp với ảnh SEM để phân tích đầy đủ về hình thái và cấu trúc của vật liệu.

Trong báo cáo này, phân tích thành phần hóa học các mẫu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét SEM-EDS (Jeol 6490 – JED 2300, Nhật Bản), Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.9. Phương pháp xác định hiệu suất tự làm sạch của lớp phủ

Hiệu suất tự làm sạch của mẫu được đánh giá bằng cách sử dụng bột mực làm chất gây bẩn, rải lên bề mặt mẫu đặt nghiêng. Sau đó, các giọt nước được nhỏ từ từ lên bề mặt để quan sát liệu bột mực có bị cuốn trôi theo giọt nước hay không

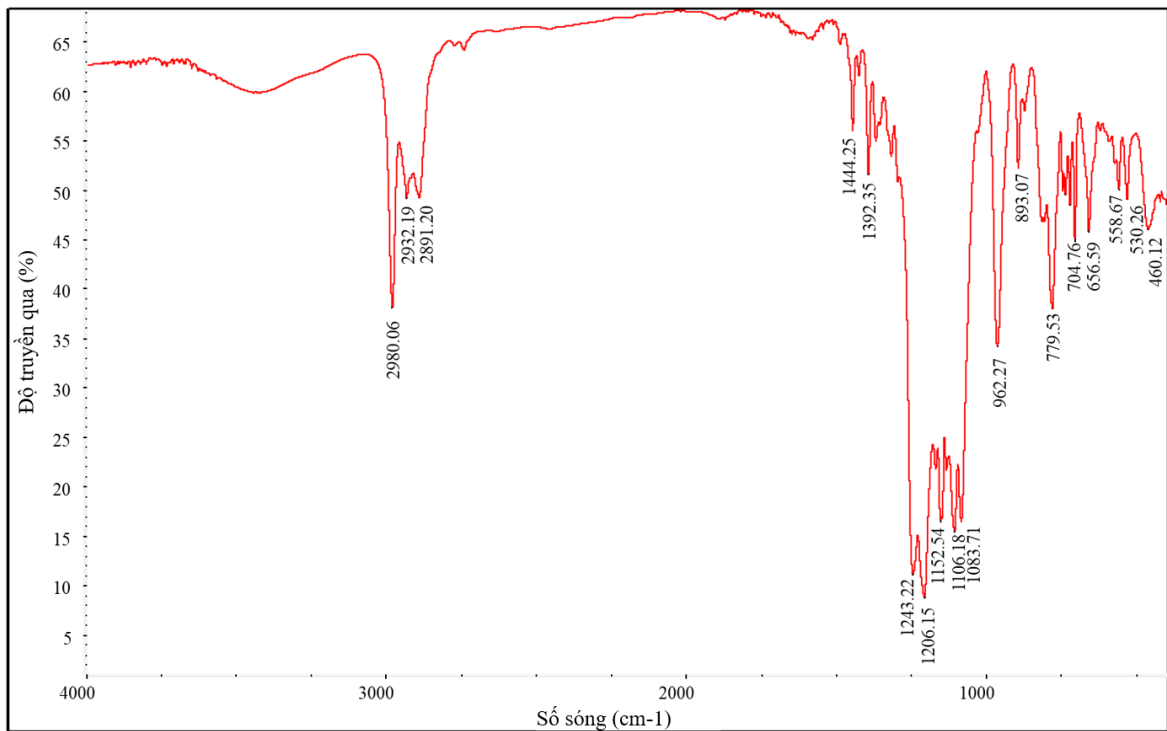
Quá trình quan sát tập trung vào khả năng các giọt nước cuốn theo và loại bỏ bột mực ra khỏi bề mặt. Nếu các hạt bẩn dễ dàng bị kéo đi cùng với giọt nước và bề mặt nhanh chóng trở nên sạch, lớp phủ được xem là có tính tự làm sạch tốt. Ngược lại, nếu bột mực vẫn bám lại đáng kể sau khi nước chảy qua, hiệu quả tự làm sạch của vật liệu được đánh giá là thấp. Phương pháp này cho phép đánh giá trực quan và định tính khả năng tự làm sạch của lớp phủ.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐẶC TRƯNG CỦA HẠT NANO SiO₂ BIẾN TÍNH SILANE

3.1.1. Phân tích phổ hồng ngoại của hạt nano SiO₂ biến tính silane

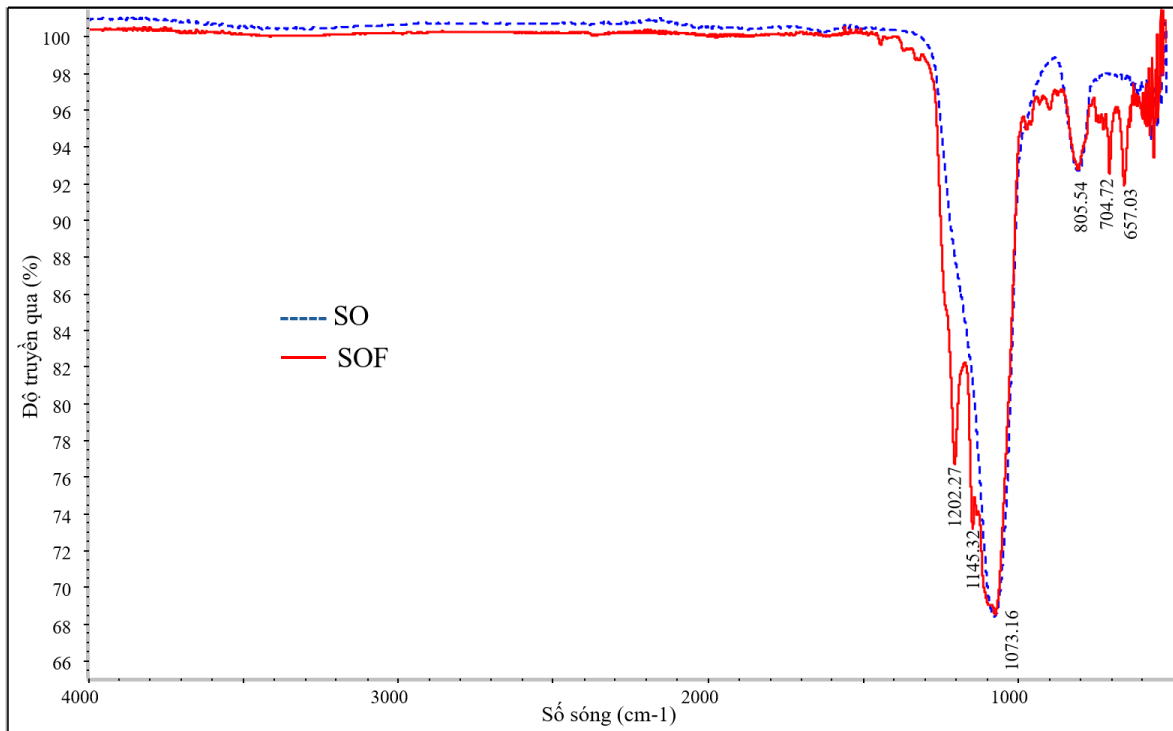
Phổ hồng ngoại FTIR của silane flo (FAS-17) và phổ FTIR của hạt SiO₂ ban đầu và của hạt SiO₂ (SO) sau khi biến tính silane flo (SOF) được trình bày trên Hình 3.1 – 3.2.



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại FTIR của silane flo (FAS-17)

Trên Hình 3.1 là phổ hồng ngoại (FTIR) của silane flo FAS-17 thể hiện các dải hấp thụ đặc trưng của hợp chất fluoroalkyl silane. Dải rộng tại khoảng 3400–3500 cm⁻¹ được quy cho dao động kéo giãn của nhóm –OH của hơi ẩm hấp phụ trên tấm KBr đo mẫu. Các đỉnh tại vùng 2970–2870 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C–H trong các nhóm alkyl/ethoxy. Đặc biệt, các dải hấp thụ mạnh trong vùng 1250–1100 cm⁻¹ là đặc điểm đặc trưng của liên kết C–F trong chuỗi perfluoroalkyl, xác nhận sự hiện diện của mạch flo hóa dài trong phân tử FAS-17. Đồng thời, các đỉnh trong vùng 1100–1000 cm⁻¹ được gán cho dao động của liên kết Si–O–C và Si–O–Si, cho thấy sự tồn tại của nhóm silane và khả năng xảy ra phản ứng thủy phân–ngưng tụ. Các tín hiệu trong vùng 800–700 cm⁻¹ được gán cho các nhóm CF₂/CF₃. Nhìn chung, phổ FTIR đã xác nhận cấu trúc đặc trưng của FAS-17, bao gồm đồng thời phần đầu

silane hoạt tính và chuỗi perfluoroalkyl kỵ nước, phù hợp cho ứng dụng biến tính bề mặt vật liệu vô cơ.



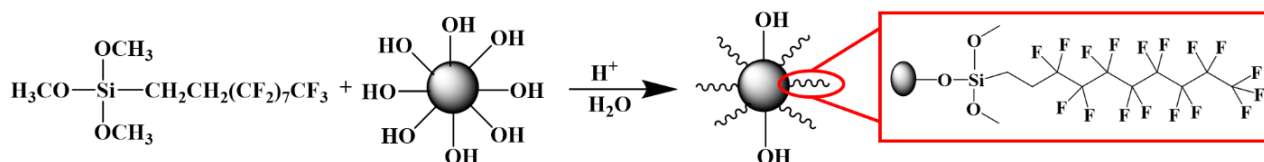
Hình 3.2. Ảnh phổ hồng ngoại của hạt SiO_2 (SO) và hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF)

Bảng 3.1. Kết quả nghiên cứu biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức của SiO_2 ban đầu (SO), SiO_2 biến tính silane flo (SOF) trên phổ hồng ngoại.

TT	Bước sóng (cm^{-1})	Dao động đặc trưng	So sánh		Tỉ lệ mật độ
			SO	SOF	
1	~1200	Dao động của liên kết CF_3 và CF_2	-	*	Xuất hiện sau phản ứng
2	~1145	Dao động Si-O-Si	-	*	Xuất hiện sau phản ứng
3	1000	Dao động Si-O-Si	*	*	Dịch chuyển nhẹ
4	~900	Dao động của liên kết C-F	-	*	Xuất hiện sau phản ứng
5	~805	Dao động Si-O-Si	*	*	Không thay đổi
6	~704	Dao động của liên kết C-F	-	*	Xuất hiện sau phản ứng

7	~657	Dao động của liên kết C-F	-	*	Xuất hiện sau phản ứng
---	------	---------------------------	---	---	------------------------

Trên Hình 3.2 và Bảng 3.1 là kết quả so sánh phổ hồng ngoại của SiO₂ (SO) và hạt SiO₂ biến tính silane flo (SOF). Phổ FTIR của mẫu SiO₂ chưa biến tính (SO) xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng của mạng siloxane, bao gồm đỉnh mạnh tại 1073 cm⁻¹ gán cho dao động kéo giãn bất đối xứng của liên kết Si–O–Si và đỉnh tại 805 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo giãn đối xứng của liên kết này. Sau khi biến tính bằng silane flo, phổ của mẫu SOF vẫn duy trì các đỉnh đặc trưng của SiO₂, cho thấy cấu trúc nền silica không bị thay đổi đáng kể. Đồng thời, trên phổ SOF xuất hiện thêm các đỉnh hấp thụ tại 1202 và 1145 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C–F trong chuỗi perfluoroalkyl của FAS-17 (như đã nói ở trên). Ngoài ra, các tín hiệu tại 743 và 657 cm⁻¹ tiếp tục xác nhận sự hiện diện của các nhóm flo hóa trên bề mặt hạt. Những thay đổi này là bằng chứng cho thấy FAS-17 đã được ghép thành công lên bề mặt SiO₂ thông qua phản ứng với các nhóm hydroxyl bề mặt, tạo nên lớp phủ hữu cơ flo hóa mà vẫn bảo toàn cấu trúc vô cơ của vật liệu nền.



Hình 3.3. Phản ứng giữa FAS-17 và SiO₂

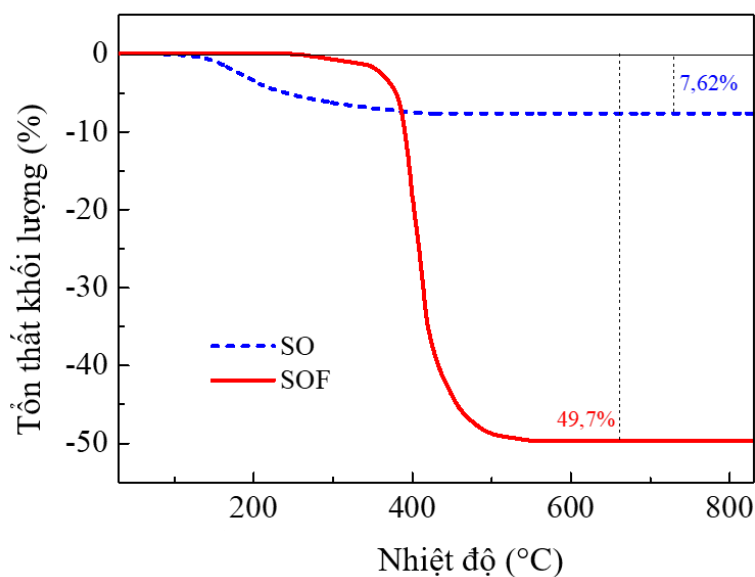
3.1.2. Phân tích nhiệt TGA của hạt nano

Trên Hình 3.4 là kết quả phân tích nhiệt đường TGA của hạt nano SiO₂ (SO – đường nét đứt màu xanh) và hạt nano SiO₂ biến tính silane (SOF – đường màu đỏ).

Từ kết quả phân tích nhiệt TGA trên Hình 3.4 có thể thấy rằng hai mẫu cho thấy sự khác biệt rõ rệt về đặc tính nhiệt và thành phần cấu trúc trước và sau khi biến tính. Đối với mẫu SiO₂ chưa biến tính (SO), đường TGA thể hiện mức suy giảm khối lượng tương đối nhỏ (~7,62%), chủ yếu xảy ra ở vùng nhiệt độ thấp và trung bình. Hiện tượng này được quy cho sự bay hơi của nước hấp phụ vật lý và quá trình ngưng tụ các nhóm hydroxyl (Si–OH) trên bề mặt. Sau đó, khối lượng gần như không thay đổi khi tăng nhiệt độ, chứng tỏ cấu trúc mạng siloxane (Si–O–Si) của SiO₂ có độ bền nhiệt cao và hầu như không chứa thành phần hữu cơ.

Trong khi đó, mẫu SiO_2 biến tính silane flo (SOF) cho thấy mức suy giảm khối lượng lớn hơn đáng kể, với tổng hao hụt khoảng 49,7%. Ở vùng nhiệt độ thấp, sự thay đổi khối lượng không đáng kể, cho thấy bề mặt vật liệu sau biến tính trở nên kỵ nước hơn, làm giảm khả năng hấp phụ nước. Tuy nhiên, trong khoảng nhiệt độ trung bình (khoảng 200–500°C), xuất hiện giai đoạn giảm khối lượng mạnh, đặc trưng cho quá trình phân hủy nhiệt của các mạch hữu cơ từ lớp phủ silane flo (FAS-17) trên bề mặt hạt. Sau giai đoạn này, khối lượng còn lại ổn định, tương ứng với phần khung vô cơ SiO_2 bền nhiệt.

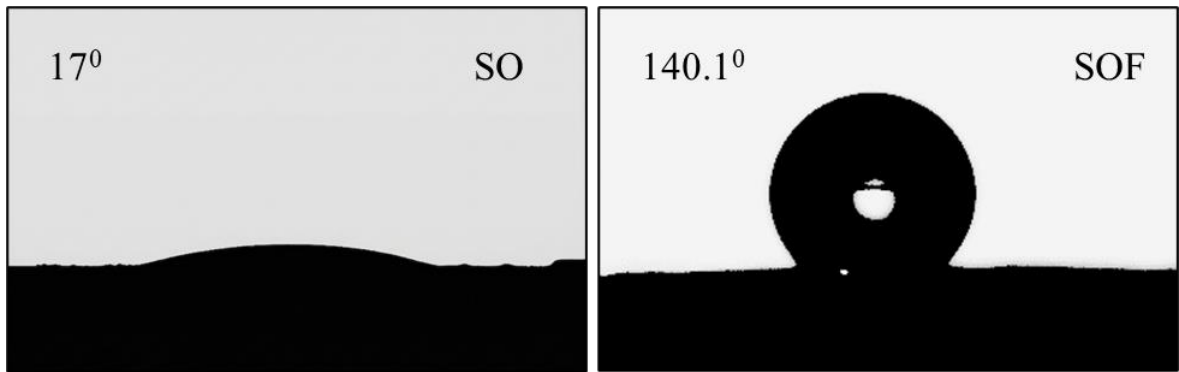
So sánh hai đường cong TGA cho thấy phần khối lượng mất đi của mẫu SOF so với SO chính là hàm lượng lớp hữu cơ silane flo được gắn trên bề mặt hạt. Đồng thời, việc mẫu SOF vẫn duy trì phần khối lượng dư lớn ở nhiệt độ cao chứng tỏ quá trình biến tính không làm phá hủy cấu trúc nền silica. Như vậy, kết quả TGA tiếp tục khẳng định quá trình biến tính bề mặt SiO_2 bằng silane flo đã diễn ra thành công.



Hình 3.4. Đường cong TG của hạt SO và hạt SOF

3.1.3. Sự thay đổi góc tiếp xúc của hạt

Để quan sát rõ hơn sự thay đổi bề mặt của hạt SiO_2 sau khi được biến tính silane sẽ tiến hành đo góc tiếp xúc của các hạt SiO_2 (SO) và hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF), kết quả như trên Hình 3.5.



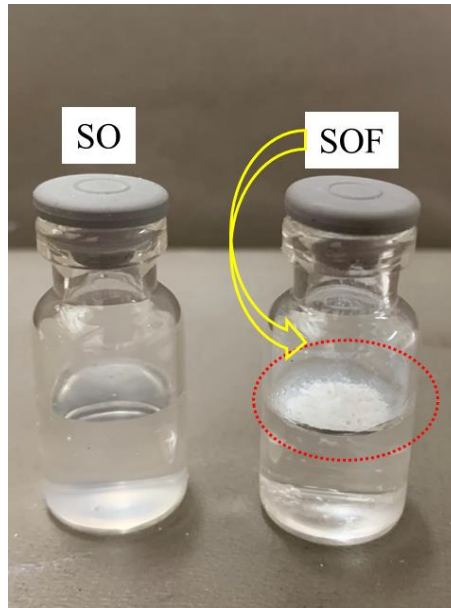
Hình 3.5. Ảnh góc tiếp xúc của hạt SiO_2 (SO) và hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF)

Kết quả đo góc tiếp xúc trên Hình 3.5 cho thấy sự khác biệt rõ rệt về tính chất bề mặt giữa hai mẫu SiO_2 trước và sau khi biến tính. Cụ thể, mẫu SiO_2 chưa biến tính (SO) có góc tiếp xúc thấp ($\sim 17^\circ$), cho thấy bề mặt có tính ưa nước mạnh. Hiện tượng này được giải thích do sự hiện diện của các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) phân cực trên bề mặt silica, tạo điều kiện hình thành liên kết hydro với phân tử nước, từ đó làm giọt nước lan rộng trên bề mặt.

Ngược lại, mẫu SiO_2 biến tính bằng silane flo (SOF) có góc tiếp xúc tăng lên đáng kể ($\sim 140,1^\circ$), thể hiện tính kỵ nước cao. Sự gia tăng này là do quá trình biến tính đã thay thế một phần các nhóm $-\text{OH}$ bằng các nhóm silane, đồng thời các chuỗi perfluoroalkyl có năng lượng bề mặt thấp định hướng ra ngoài, làm giảm đáng kể khả năng tương tác với nước.

Kết quả này phù hợp với phân tích FTIR, khi mẫu SOF xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng của liên kết $\text{C}-\text{F}$, chứng tỏ sự hiện diện của lớp phủ flo hóa trên bề mặt hạt. Đồng thời, kết quả TGA cũng cho thấy mẫu SOF có sự suy giảm khối lượng lớn hơn, liên quan đến sự phân hủy của các thành phần hữu cơ từ silane, qua đó xác nhận quá trình biến tính đã diễn ra thành công. Như vậy, sự gia tăng góc tiếp xúc không chỉ phản ánh sự thay đổi về năng lượng bề mặt mà còn là minh chứng quan trọng khẳng định hiệu quả của quá trình biến tính SiO_2 bằng silane flo.

Kết quả quan sát khả năng phân tán của các hạt nano trong nước cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa hai mẫu trước và sau biến tính (Hình 3.6).



Hình 3.6. Các mẫu hạt SiO_2 (SO) và hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF) sau 24 giờ phân tán trong nước

Đối với mẫu SiO_2 chưa biến tính (SO), hệ huyền phù thu được tương đối đồng nhất, dung dịch có độ đục nhẹ và không xuất hiện hiện tượng tách pha rõ rệt. Điều này chứng tỏ các hạt SO có khả năng thấm ướt và phân tán tốt trong nước, do bề mặt giàu các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) có tính ưa nước, tạo điều kiện hình thành liên kết hydro với phân tử nước.

Ngược lại, mẫu SiO_2 biến tính silane flo (SOF) không thể phân tán trong môi trường nước mà có xu hướng tập trung và nổi trên bề mặt dung dịch. Đáng chú ý, sau thời gian lưu mẫu lên trong 24 giờ, hiện tượng này hầu như không thay đổi, không quan sát thấy sự thấm ướt hay phân tán của các hạt vào pha nước. Kết quả này cho thấy bề mặt hạt sau biến tính đã trở nên kỵ nước mạnh, làm giảm đáng kể khả năng tương tác với nước.

Hiện tượng trên hoàn toàn phù hợp với kết quả đo góc tiếp xúc, trong đó mẫu SOF có giá trị góc tiếp xúc lớn ($\sim 140^\circ$), phản ánh năng lượng bề mặt thấp do sự hiện diện của các chuỗi perfluoroalkyl. Đồng thời, các phân tích FTIR và TGA cũng đã xác nhận sự tồn tại của lớp phủ silane flo trên bề mặt hạt. Như vậy, có thể khẳng định rằng quá trình biến tính bằng silane flo đã làm thay đổi bản chất bề mặt của SiO_2 từ ưa nước sang kỵ nước, dẫn đến sự khác biệt rõ rệt về khả năng phân tán trong môi trường nước.

- **Nhận xét :**

- Quá trình biến tính SiO_2 bằng silane flo (FAS-17) đã diễn ra thành công, thể hiện qua sự thay đổi rõ rệt về bản chất bề mặt của hạt. Cụ thể, các nhóm

hydroxyl ($-OH$) ưa nước trên bề mặt SiO_2 đã được thay thế hoặc bao phủ bởi các chuỗi perfluoroalkyl có năng lượng bề mặt thấp. Điều này được chứng minh thông qua sự xuất hiện của các liên kết $C-F$ trong phổ FTIR, sự gia tăng đáng kể hàm lượng hữu cơ trong kết quả TGA, cũng như sự chuyển đổi từ trạng thái ưa nước (góc tiếp xúc $\sim 17^\circ$) sang kỵ nước mạnh ($\approx 140^\circ$). Đồng thời, hiện tượng các hạt SOF nổi trên bề mặt nước và không bị thấm ướt sau thời gian dài càng củng cố cho nhận định về tính kỵ nước vượt trội sau biến tính. Khi ứng dụng trong lớp phủ polymer, các hạt SOF có tiềm năng lớn trong việc cải thiện tính kỵ nước mà còn duy trì tốt các tính chất cơ lý nhờ khả năng phân tán tốt và hạn chế kết tụ của chúng.

- So với các nghiên cứu đã công bố, giá trị góc tiếp xúc thu được nằm trong khoảng điển hình (khoảng $135-160^\circ$) của các hệ hạt silica biến tính silane [73-74].

- Tại Việt Nam, các nghiên cứu về hạt nano SiO_2 biến tính fluorosilane còn tương đối hạn chế. Hồng Phan Dương và cộng sự đã sử dụng hạt nano SiO_2 kết hợp PDMS để chế tạo lớp phủ kỵ nước trên giấy lọc và thu được góc tiếp xúc cực đại khoảng $83,5^\circ$ [70]. Kết quả này cho thấy việc chỉ sử dụng PDMS và SiO_2 chưa biến tính tạo ra hiệu quả kỵ nước thấp hơn đáng kể so với hạt SiO_2 biến tính FAS-17 trong nghiên cứu hiện tại.

3.2. ĐẶC TRƯNG CỦA LỚP PHỦ POLYURETHANE CHỨA HẠT NANO SiO_2 BIẾN TÍNH SILANE

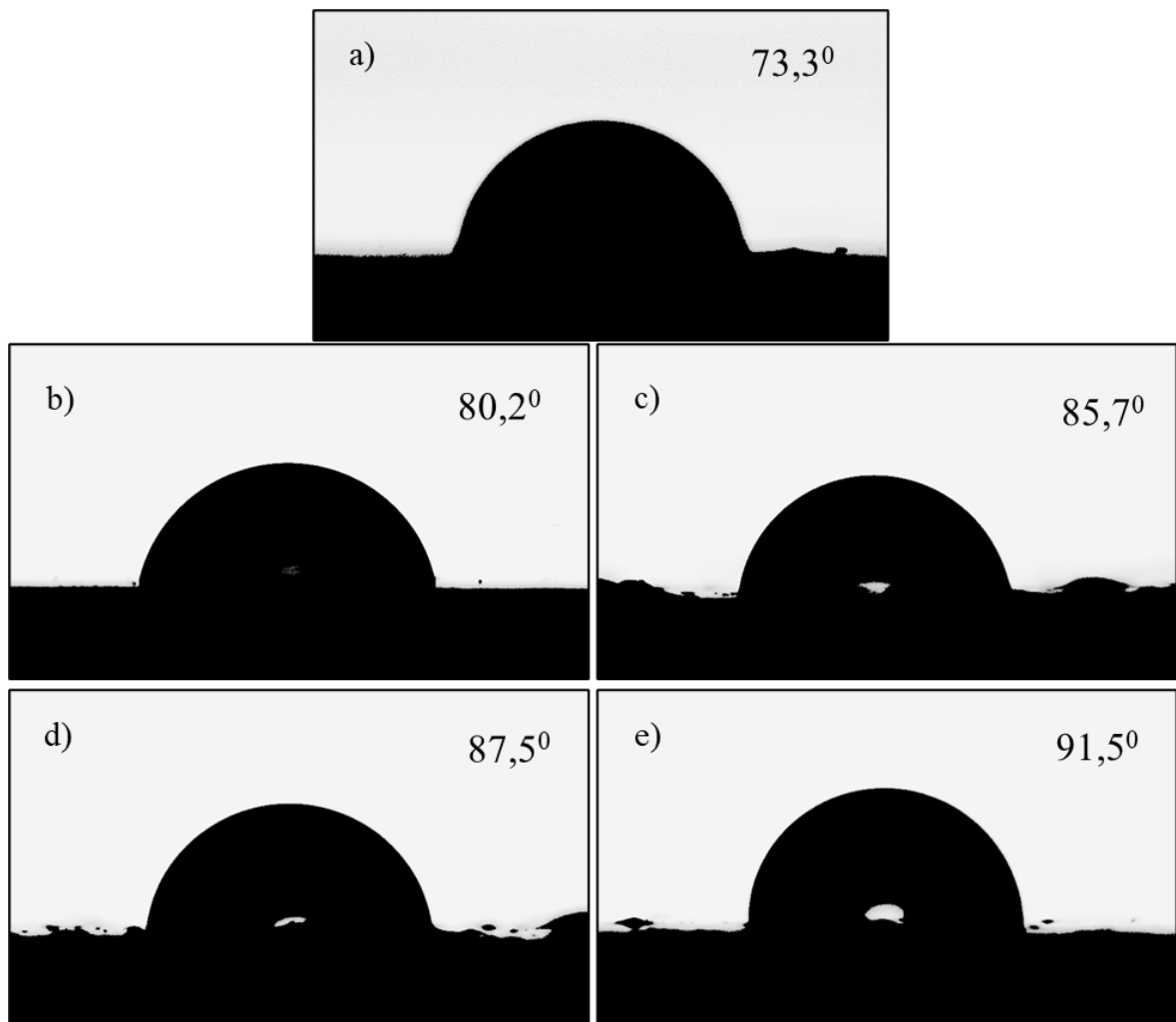
3.2.1. Ảnh hưởng của hạt biến tính đến góc tiếp xúc của lớp phủ

Trong nghiên cứu này tiến hành bổ sung các hạt nano vào lớp phủ với mục đích để cải thiện khả năng kỵ nước của màng từ đó tăng tính năng tự làm sạch của lớp phủ. Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano SO và SOF đến tính kỵ nước của lớp phủ đã tiến hành đo góc tiếp xúc bề mặt của lớp phủ chứa các hạt nano ở tỉ lệ khác nhau, kết quả thể hiện ở trên Hình 3.7, Hình 3.8 và Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt SO và SOF đến góc tiếp xúc của lớp phủ.

TT	Hàm lượng hạt (%)	Lớp phủ chứa hạt nano	
		SO	SOF
1	0	$73,3^\circ$	$73,3^\circ$

2	2,5	80,2°	88,8°
3	5	85,7°	97,2°
4	7,5	87,5°	103,5°
5	10	91,5°	110,1°

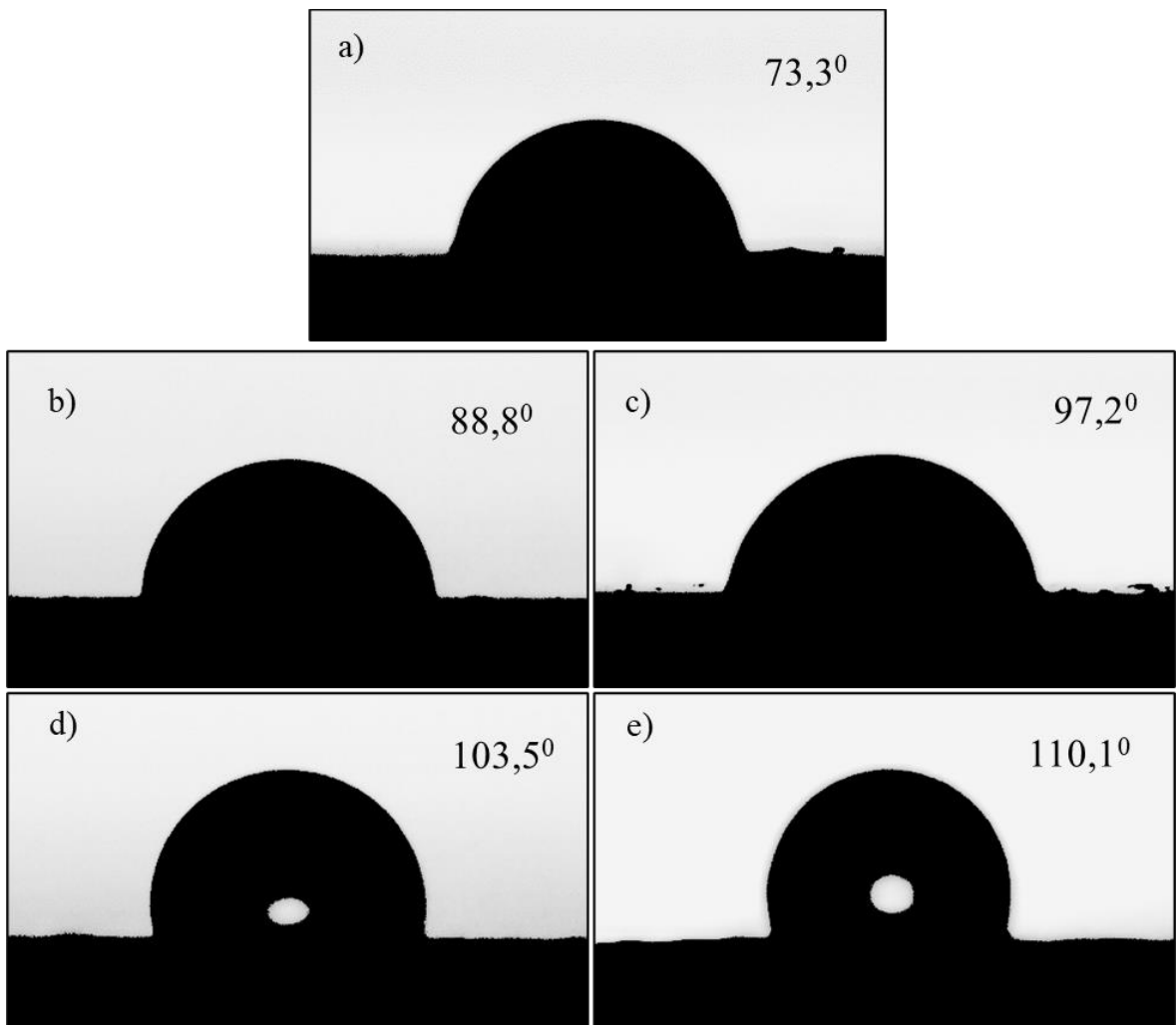


Hình 3.7. Ảnh góc tiếp xúc của lớp phủ chứa hạt SO ở các tỉ lệ 0; 2,5; 5; 7,5 và 10% tương ứng (a-e)

Kết quả đo góc tiếp xúc của lớp phủ chứa hạt SiO₂ chưa biến tính (SO) tại các hàm lượng khác nhau (0–10%) cho thấy xu hướng tăng dần theo hàm lượng hạt. Cụ thể, mẫu PU nguyên bản (0%) có góc tiếp xúc khoảng 73,3°, thể hiện bề mặt có tính ưa nước tương đối. Khi bổ sung hạt SO với các hàm lượng 2,5% và 5%, góc tiếp xúc tăng lên lần lượt 80,2° và 85,7%. Giá trị này tiếp tục tăng lên 87,5° tại 7,5% và đạt khoảng 91,5° ở 10%, cho thấy khả năng thấm ướt của bề mặt giảm dần.

Sự gia tăng góc tiếp xúc được lý giải chủ yếu do sự hiện diện của các hạt nano làm tăng độ nhám vi mô của bề mặt lớp phủ, từ đó làm giảm diện tích tiếp xúc thực giữa giọt nước và bề mặt. Đồng thời, các hạt SiO_2 khi phân tán trong nền polymer có thể bị bao phủ một phần bởi pha nhựa, làm giảm mức độ tiếp xúc trực tiếp của các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) ưa nước với môi trường nước.

Mặc dù góc tiếp xúc tăng tỉ lệ thuận theo hàm lượng hạt, nhưng giá trị góc tiếp xúc thu được vẫn chỉ nằm trong vùng kỵ nước yếu (xấp xỉ 90°). Điều này cho thấy ảnh hưởng của bản chất ưa nước của SiO_2 chưa biến tính vẫn chi phối đặc tính bề mặt của lớp phủ. Do đó, để nâng cao hiệu quả kỵ nước, cần thiết phải tiến hành biến tính bề mặt hạt nhằm làm giảm năng lượng bề mặt, như đã được chứng minh hiệu quả đối với hệ hạt SiO_2 biến tính silane flo.

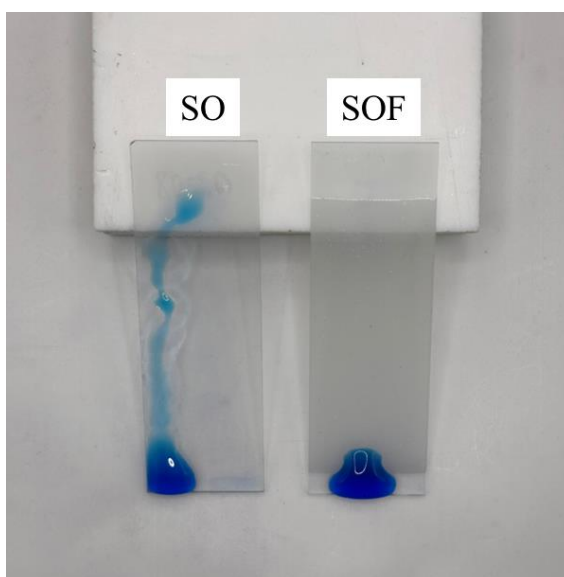


Hình 3.8. Ảnh góc tiếp xúc của lớp phủ chứa hạt SOF ở các tỉ lệ 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 và 10% tương ứng (a-e)

Kết quả đo góc tiếp xúc của lớp phủ chứa hạt SiO₂ biến tính silane flo (SOF) ở các hàm lượng khác nhau cho thấy tính kỵ nước của bề mặt tăng rõ rệt theo hàm lượng hạt. Khi bổ sung 2,5% SOF, góc tiếp xúc tăng lên 88,8°, cho thấy khả năng thấm ướt của bề mặt đã giảm đáng kể. Ở các hàm lượng 5%, 7,5% và 10%, góc tiếp xúc tiếp tục tăng lên lần lượt 97,2°, 103,5° và 110,1°, chứng tỏ bề mặt lớp phủ đã chuyển sang trạng thái kỵ nước rõ rệt.

Sự gia tăng này được lý giải bởi sự kết hợp của hai yếu tố. Thứ nhất, các hạt SOF mang trên bề mặt các chuỗi perfluoroalkyl có năng lượng bề mặt thấp, khi phân tán trong lớp phủ có xu hướng định hướng ra ngoài, làm giảm năng lượng bề mặt của màng. Thứ hai, sự hiện diện của các hạt nano góp phần tạo độ nhám vi mô cho bề mặt, làm giảm diện tích tiếp xúc thực giữa giọt nước và bề mặt, từ đó làm tăng góc tiếp xúc theo các mô hình Wenzel hoặc Cassie–Baxter.

So với hệ chứa hạt SiO₂ chưa biến tính, hệ SOF thể hiện hiệu quả cải thiện tính kỵ nước vượt trội, với góc tiếp xúc vượt 90° ngay từ hàm lượng trung bình. Điều này khẳng định vai trò quan trọng của quá trình biến tính bề mặt trong việc kiểm soát tính chất thấm ướt. Như vậy, việc sử dụng hạt SiO₂ biến tính silane flo là hướng tiếp cận hiệu quả nhằm nâng cao tính kỵ nước của lớp phủ polyurethane, đồng thời mở ra tiềm năng ứng dụng trong các hệ lớp phủ chống bám bẩn và tự làm sạch.



Hình 3.9. Khả năng tự làm sạch của kính phủ đối với các dung dịch MB

Kết quả thử nghiệm nhỏ giọt dung dịch trên bề mặt lớp phủ chứa 7,5% hạt cho thấy sự khác biệt rõ rệt về tính chất thấm ướt giữa hai hệ SO và SOF

(Hình 3.9). Đối với lớp phủ chứa hạt SiO_2 chưa biến tính (SO), giọt dung dịch lan rộng và chảy dài theo bề mặt, tạo thành vệt kéo dài, phản ánh tính ưa nước tương đối của màng. Nguyên nhân là do bề mặt hạt SO vẫn chứa nhiều nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) phân cực, làm tăng tương tác với nước và thúc đẩy quá trình thấm ướt.

Ngược lại, lớp phủ chứa hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF) thể hiện sự khác biệt rõ rệt, dung dịch chất màu chảy thành giọt tròn, hầu như không lan rộng trên bề mặt. Điều này chứng tỏ bề mặt màng có tính kỵ nước cao, với năng lượng bề mặt thấp. Hiện tượng này được giải thích bởi sự hiện diện của các chuỗi perfluoroalkyl trên bề mặt hạt sau biến tính, làm giảm đáng kể tương tác giữa bề mặt lớp phủ và nước.

Kết quả quan sát này phù hợp với dữ liệu góc tiếp xúc đã trình bày, trong đó hệ SOF cho giá trị góc tiếp xúc cao hơn đáng kể so với hệ SO tại cùng hàm lượng.

So với các lớp phủ polyurethane ban đầu không chứa hạt SiO_2 biến tính silane flo được công bố trong nhiều tài liệu, lớp phủ chứa hạt SiO_2 biến tính silane flo cho thấy sự cải thiện rõ rệt về tính kỵ nước. Các hệ polyurethane chứa hạt nano SiO_2 thường có góc tiếp xúc nước trong khoảng $70-85^\circ$ do sự hiện diện của các nhóm urethane phân cực trên bề mặt [75]. Trong khi đó, mẫu lớp phủ của nghiên cứu này đạt góc tiếp xúc từ $88,8^\circ$ đến $110,1^\circ$ khi tăng hàm lượng SOF, cho thấy bề mặt đã chuyển từ trạng thái gần trung tính sang kỵ nước rõ rệt.

Như vậy, việc sử dụng hạt SiO_2 biến tính silane flo ở hàm lượng 7,5% đã cải thiện hiệu quả tính kỵ nước của lớp phủ, đồng thời góp phần nâng cao khả năng chống bám bẩn và tiềm năng ứng dụng trong các hệ lớp phủ tự làm sạch.

3.2.2. Ảnh hưởng của hạt biến tính đến tính chất cơ lý của lớp phủ

Nhờ sự có mặt của các hạt nano SiO_2 biến tính silan flo, tính kỵ nước của lớp phủ tăng lên đáng kể. Tuy nhiên tính chất cơ lý của lớp phủ cần phải đáp ứng yêu cầu của thực tiễn. Nếu các tính chất cơ không đảm bảo, lớp phủ dễ bị hỏng, bị bong tróc, thời gian sử dụng ngắn, không còn khả năng trang trí, bảo vệ và gây mất thẩm mỹ. Trong phần này, sẽ trình bày kết quả đánh giá một số tính chất cơ của lớp phủ bao gồm: độ bám dính, độ bền va đập, độ cứng tương đối của các lớp phủ khi bổ sung thêm hạt nano SiO_2 biến tính silan flo (Bảng

3.3). Một số tính chất cơ của lớp phủ chứa cáchạt nano SiO₂ ban đầu đã được khảo sát và trình bày trên bảng 3.4 để so sánh.

Bảng 3.3. Sự ảnh hưởng của của hạt nano SOF đến tính chất cơ lí của lớp phủ

TT	Tính chất cơ lý	Hàm lượng hạt nano SOF trong lớp phủ, %				
		0	2,5	5	7,5	10
1	Độ bám dính	0	0	0	1	1
2	Độ cứng tương đối	0,70	0,75	0,80	0,75	0,65
3	Độ bền va đập, Kg.cm	170	180	190	190	170

Bảng 3.4. Sự ảnh hưởng của hạt nano SO đến tính chất cơ lí của lớp phủ

TT	Tính chất cơ lý	Hàm lượng hạt nano SiO ₂ trong lớp phủ, %				
		0	2,5	5	7,5	10
1	Độ bám dính	0	0	0	1	2
2	Độ cứng tương đối	0,70	0,82	0,70	0,65	0,62
3	Độ bền va đập, Kg.cm	170	190	185	180	160

Kết quả nghiên cứu cho thấy cả hạt nano SiO₂ và nano SOF (SiO₂ biến tính silane flo) đều có khả năng cải thiện tính chất cơ lý của lớp phủ ở hàm lượng thích hợp. Tuy nhiên, mức độ ảnh hưởng và xu hướng biến đổi tính chất của hai loại hạt nano có sự khác biệt rõ rệt do sự khác nhau về đặc điểm bề mặt và khả năng tương tác với nền polyme.

Đối với **độ bám dính**, cả hai hệ lớp phủ đều duy trì cấp bám dính 0 ở hàm lượng nano thấp. Tuy nhiên, lớp phủ chứa SOF cho thấy khả năng duy trì độ bám dính tốt hơn ở hàm lượng cao. Cụ thể, tại 10% nano, lớp phủ chứa SOF chỉ giảm xuống cấp 1, trong khi lớp phủ chứa SiO₂ giảm xuống cấp 2. Điều này cho thấy quá trình biến tính silane flo đã cải thiện sự tương hợp giữa hạt nano với nền polyme, giúp các hạt phân tán đồng đều hơn và hạn chế hiện tượng tách pha hoặc tạo khuyết tật trong màng phủ. Ngoài ra, lớp silane trên bề mặt SOF còn có thể tạo liên kết hóa học hoặc tương tác mạnh hơn với nền nhựa, từ đó duy trì khả năng bám dính tốt hơn so với SiO₂ chưa biến tính.

Đối với **độ cứng tương đối**, hai loại nano đều làm tăng độ cứng ở hàm lượng thấp nhờ hiệu ứng gia cường của pha vô cơ. Tuy nhiên, xu hướng biến đổi của hai hệ có sự khác nhau. Lớp phủ chứa SiO₂ đạt độ cứng cực đại 0,82 ở hàm lượng 2,5%, cao hơn lớp phủ chứa SOF (0,80 ở 5%). Điều này cho thấy SiO₂ nguyên thủy có khả năng gia cường độ cứng mạnh hơn trong giai đoạn đầu do bản chất vô cơ cứng và khả năng hạn chế chuyển động của mạch polyme. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng nano, độ cứng của hệ SiO₂ giảm nhanh hơn, xuống còn 0,62 tại 10%, trong khi hệ SOF vẫn duy trì ở mức 0,65. Kết quả này cho thấy SOF có khả năng phân tán ổn định hơn trong nền polyme, hạn chế hiện tượng kết tụ hạt ở nồng độ cao nhờ lớp biến tính silane flo làm giảm năng lượng bề mặt của hạt nano.

Đối với **độ bền va đập**, cả hai hệ lớp phủ đều có xu hướng tăng ở hàm lượng nano thấp và giảm khi hàm lượng nano quá cao. Tuy nhiên, lớp phủ chứa SOF thể hiện khả năng duy trì độ bền va đập tốt hơn. Giá trị độ bền va đập cực đại của hệ SOF đạt 190 Kg.cm tại 5–7,5%, trong khi hệ SiO₂ đạt 190 Kg.cm tại 2,5% nhưng giảm nhanh khi tăng hàm lượng nano. Đặc biệt ở 10%, lớp phủ chứa SOF vẫn đạt 170 Kg.cm, cao hơn đáng kể so với hệ SiO₂ (160 Kg.cm). Điều này cho thấy lớp biến tính silane flo giúp cải thiện tính tương hợp và giảm sự hình thành các cụm hạt lớn, từ đó hạn chế hiện tượng tập trung ứng suất và giảm xu hướng giòn hóa của lớp phủ.

Nhìn chung, nano SiO₂ chưa biến tính cho hiệu quả tăng độ cứng mạnh hơn ở hàm lượng thấp nhưng dễ xảy ra kết tụ khi hàm lượng tăng cao, dẫn đến suy giảm nhanh các tính chất cơ lý. Trong khi đó, nano SOF nhờ được biến tính bằng silane flo nên có khả năng phân tán tốt hơn trong nền polyme, giúp duy trì ổn định các tính chất cơ học và độ bám dính ở hàm lượng cao hơn. Vì vậy, SOF được đánh giá là phù hợp hơn để chế tạo lớp phủ nanocomposite có tính chất cơ lý ổn định và bền vững. Ngoài ra hiệu quả gia cường của cả hai loại hạt SiO₂ chưa biến tính và SiO₂ biến tính còn được giải thích bởi phản ứng giữa nhóm isocyanate với nhóm OH trên bề mặt các hạt SiO₂ tạo thành cấu trúc lại vô cơ-hữu cơ vững chắc [69,72]. Như vậy hàm lượng nano SOF khoảng 5% được xem là phù hợp nhất để cải thiện đồng thời các tính chất cơ lý của lớp phủ. Ở hàm lượng này, hạt nano phân tán tương đối đồng đều trong nền vật liệu, phát huy tốt vai trò gia cường mà chưa gây ra hiện tượng kết tụ đáng kể.

Đây là cơ sở quan trọng để lựa chọn tỷ lệ nano SOF tối ưu trong quá trình chế tạo lớp phủ nanocomposite.

- Trong các nghiên cứu trước đây, chỉ tập trung nghiên cứu làm tăng tính kỵ nước của lớp phủ, giúp các hệ vật liệu đạt góc tiếp xúc trong khoảng $90\text{--}150^\circ$, thậm chí tiến gần trạng thái siêu kỵ nước ($>150^\circ$). Tuy nhiên, các nghiên cứu này thường tập trung mạnh vào việc tăng tính kỵ nước, trong khi chưa đồng thời làm tăng tính chất cơ học của lớp phủ. Một số hệ lớp phủ sử dụng hàm lượng fluor cao hoặc cấu trúc nhám quá phát triển có thể dẫn đến hiện tượng giòn màng, giảm độ bám dính và suy giảm độ bền khi chịu mài mòn hoặc tác động môi trường [76]. Ngoài ra, sự phân bố không đồng đều của pha kỵ nước trong một số hệ vật liệu cũng có thể làm giảm tính ổn định lâu dài của góc tiếp xúc theo thời gian.

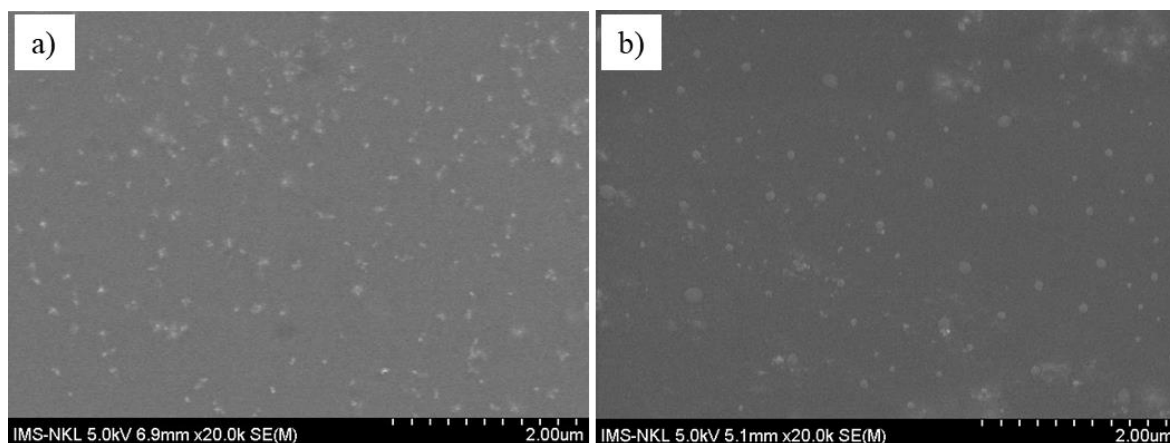
- Ngược lại, trong nghiên cứu này, việc sử dụng hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF) trong nền polyurethane không chỉ hướng đến cải thiện tính kỵ nước mà còn đồng thời duy trì và tối ưu hóa cơ tính của lớp phủ. Với hàm lượng hạt được tối ưu trong khoảng $5\text{--}7,5\%$ giúp hình thành cấu trúc bề mặt đủ nhám để tăng khả năng chống thấm ướt, đồng thời hạn chế hiện tượng kết tụ hạt, từ đó giữ được độ cứng và độ bền va đập ở mức ổn định. Điều này cho thấy sự khác biệt quan trọng so với các nghiên cứu quốc tế, khi nghiên cứu này không chỉ tập trung vào hiệu ứng kỵ nước mà còn chú trọng đến tính cân bằng giữa hiệu suất bề mặt và độ bền cơ học – yếu tố then chốt cho ứng dụng thực tế.

- Trong khi đó, các hệ trong nước chủ yếu dùng PDMS hoặc SiO_2 chưa biến tính, nên góc tiếp xúc thường chỉ đạt khoảng $80\text{--}100^\circ$ [70]. Điều này cho thấy hiệu quả kỵ nước của hệ PU/SOF trong nghiên cứu này vượt trội rõ rệt.

3.2.3. Hình thái cấu trúc của lớp phủ

Sau khi chế tạo nano SiO_2 biến tính silane ở tỉ lệ 5:6 trong dung môi toluene và sử dụng chất xúc tác TEA tiến hành cho vào hệ nhựa PU với hàm lượng 5%.

Hình thái cấu trúc của lớp phủ được nghiên cứu phân tích qua phương pháp đo SEM, ảnh SEM của các lớp phủ PU chứa 5% hạt SOF và 5% SO được thể hiện như ở trên Hình 3.10.



Hình 3.10. Ảnh FESEM của bề mặt lớp phủ chứa 5% hạt nano SOF, b) Lớp phủ chứa 5% hạt SiO_2

Ảnh FESEM cho thấy hình thái bề mặt của lớp phủ có sự khác biệt rõ rệt khi sử dụng hạt nano SOF và hạt nano SiO_2 chưa biến tính. Ở cùng độ phóng đại $\times 20.000$, bề mặt lớp phủ chứa 5% nano SOF (hình 3.10a) xuất hiện tương đối đồng đều với các hạt nano phân bố mịn và khá đồng nhất trong nền polyme. Các hạt có kích thước nhỏ, phân tán tương đối đều và ít xuất hiện các cụm kết tụ lớn. Điều này cho thấy quá trình biến tính bề mặt SiO_2 bằng silane flo đã làm giảm năng lượng bề mặt của hạt nano, từ đó hạn chế lực hút giữa các hạt và cải thiện khả năng tương hợp với nền nhựa.

Ngược lại, ở lớp phủ chứa nano SiO_2 chưa biến tính (hình 3.10b), có thể quan sát thấy sự xuất hiện của các hạt kích thước lớn hơn và một số vùng kết tụ cục bộ. Mật độ phân bố hạt không đồng đều, nhiều vị trí xuất hiện các cụm sáng tập trung cho thấy hiện tượng kết tụ nano xảy ra rõ hơn so với hệ SOF. Nguyên nhân là do bề mặt SiO_2 chứa nhiều nhóm hydroxyl (-OH) có năng lượng bề mặt cao, dẫn đến xu hướng liên kết hydro và kết tụ giữa các hạt nano trong môi trường polyme.

Sự khác biệt về mức độ phân tán hạt nano trên ảnh FESEM phù hợp với các kết quả cơ lý của lớp phủ. Đối với hệ SOF, sự phân tán tốt của hạt nano giúp tăng khả năng truyền ứng suất giữa nền polyme và pha gia cường, từ đó cải thiện đồng thời độ cứng và độ bền va đập của lớp phủ. Đồng thời, cấu trúc đồng nhất hơn cũng góp phần duy trì độ bám dính tốt ở hàm lượng nano cao. Trong khi đó, sự kết tụ của SiO_2 tạo ra các vùng khuyết tật và tâm tập trung ứng suất trong lớp phủ, làm giảm hiệu quả gia cường cơ học khi hàm lượng nano tăng cao. Đây là nguyên nhân khiến lớp phủ chứa SiO_2 chưa biến tính bị suy giảm mạnh độ bám dính, độ cứng và độ bền va đập ở hàm lượng trên 5%.

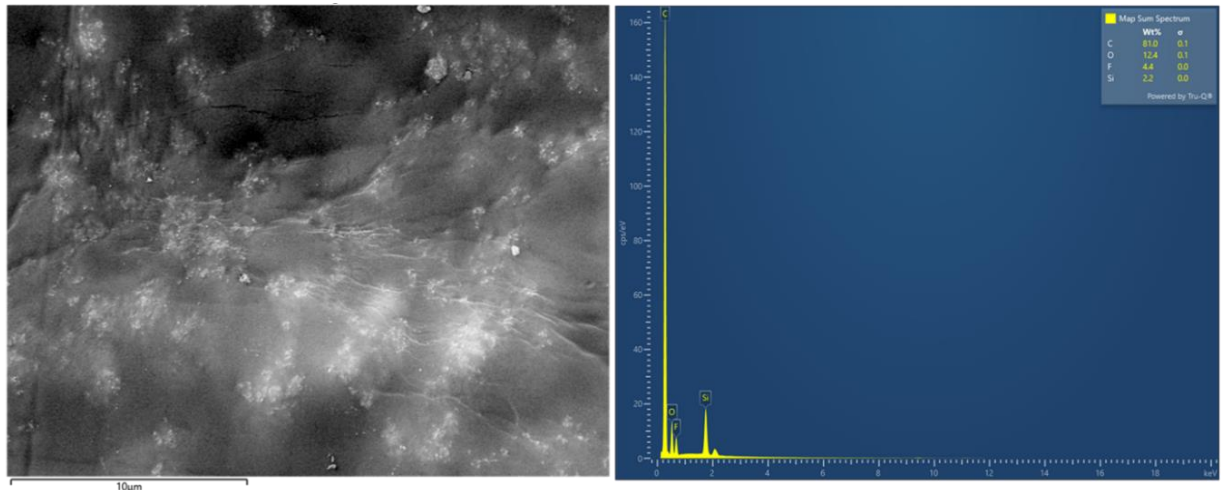
Ngoài ra, lớp silane flo trên bề mặt SOF không chỉ cải thiện khả năng phân tán mà còn làm tăng tính tương hợp giữa pha vô cơ và nền hữu cơ nhờ các tương tác hóa học hoặc liên kết giữa nhóm silane với mạch polyme. Điều này tạo nên cấu trúc màng phủ đặc chắc và ổn định hơn so với hệ sử dụng SiO_2 thông thường.

Nhìn chung, kết quả FESEM cho thấy quá trình biến tính SiO_2 bằng silane flo đã cải thiện đáng kể khả năng phân tán của hạt nano trong lớp phủ. Đây là yếu tố quan trọng giúp lớp phủ chứa SOF đạt được các tính chất cơ lý tốt và ổn định hơn so với lớp phủ chứa SiO_2 chưa biến tính.

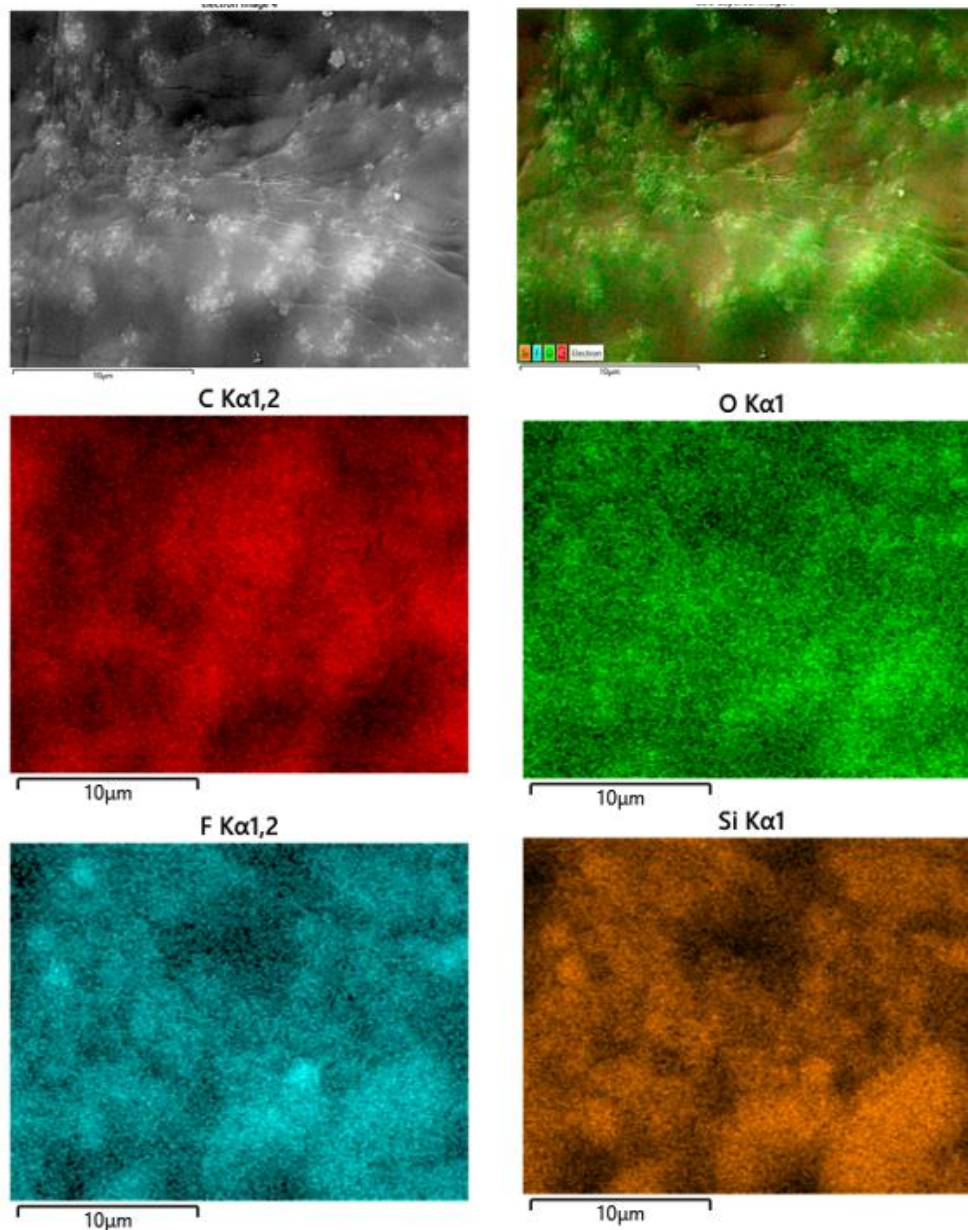
Sự hình thành cấu trúc nhám vi mô đồng đều ở mẫu SOF phù hợp với các kết quả góc tiếp xúc trước đó, khi lớp phủ chứa SOF cho tính kỵ nước cao hơn đáng kể so với hệ chứa SO. Như vậy, kết quả SEM đã chứng minh rằng việc biến tính SiO_2 bằng silane flo không chỉ cải thiện khả năng phân tán của hạt trong nền polymer mà còn góp phần tạo nên cấu trúc bề mặt thuận lợi cho các ứng dụng lớp phủ chống bám bẩn và tự làm sạch.

3.2.4. Hàm lượng các nguyên tố

Hàm lượng silane trong các hạt nano SiO_2 biến tính silane cũng được xác định bằng phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng EDX. Kết quả phân tích được trình bày trên Hình 3.11.



Hình 3.11. Kết quả phân tích EDX của mẫu lớp phủ polyurethane chứa hạt SiO_2 biến tính silane



Hình 3.12. Hình ảnh EDS -mapping của mẫu lớp phủ polyurethane chứa hạt SiO_2 biến tính silane

Từ kết quả EDS-mapping cho thấy rằng lớp phủ polyurethane chứa hạt SiO_2 biến tính silane tồn tại các thành phần hóa học là O, C, Si và F.

Ảnh SEM của lớp phủ chứa hạt SiO_2 biến tính silane flo (SOF) cho thấy bề mặt màng tương đối đồng nhất và liên tục, không xuất hiện các khuyết tật lớn như vết nứt hay lỗ rỗng rõ rệt. Các hạt nano được phân bố khá đồng đều trong nền polymer, chỉ xuất hiện một số cụm hạt kích thước nhỏ rải rác. Điều này cho thấy quá trình biến tính đã cải thiện khả năng tương hợp và phân tán của hạt trong hệ nhựa, đồng thời hạn chế hiện tượng kết tụ so với hạt SiO_2 chưa

biến tính. Bề mặt lớp phủ có độ nhám vi mô nhất định, góp phần làm tăng tính kỵ nước của vật liệu.

Kết quả phân tích EDS cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố chính gồm C, O, Si và F. Trong đó, nguyên tố C chiếm tỷ lệ cao, phù hợp với bản chất của nền polymer hữu cơ. Các nguyên tố O và Si xác nhận sự có mặt của pha SiO₂ trong lớp phủ. Đặc biệt, sự xuất hiện của nguyên tố F là bằng chứng quan trọng chứng minh sự tồn tại của các nhóm perfluoroalkyl từ tác nhân silane flo trên bề mặt hạt sau biến tính.

Kết quả EDS mapping của lớp phủ chứa hạt SiO₂ biến tính silane flo (SOF) cho thấy sự phân bố của các nguyên tố chính gồm C, O, Si và F trên bề mặt mẫu. Nguyên tố C có mật độ tín hiệu cao và phân bố đồng đều, phù hợp với bản chất của nền polymer hữu cơ. Nguyên tố O cũng xuất hiện rộng khắp, phản ánh sự hiện diện của các nhóm oxy trong cả pha SiO₂ và nền nhựa.

Đối với nguyên tố Si, tín hiệu phân bố tương đối đồng nhất trên toàn bộ bề mặt, cho thấy các hạt SiO₂ được phân tán tốt trong lớp phủ, không ghi nhận hiện tượng kết tụ cục bộ đáng kể. Đặc biệt, nguyên tố F xuất hiện với mật độ rõ rệt và phân bố tương đối đồng đều, là bằng chứng trực tiếp cho sự hiện diện của các nhóm perfluoroalkyl từ tác nhân silane flo trên bề mặt hạt sau biến tính.

Như vậy, kết quả EDS mapping đã khẳng định các hạt SiO₂ biến tính được phân tán hiệu quả trong nền polymer, đồng thời các nhóm chức flo hóa cũng được phân bố đồng đều trên bề mặt lớp phủ. Điều này góp phần hình thành cấu trúc nanocomposite ổn định, tạo cơ sở cho việc nâng cao tính kỵ nước và các tính chất chức năng của lớp phủ.

- **Nhận xét :**

Từ các kết quả khảo sát có thể thấy rằng việc bổ sung hạt SiO₂ biến tính silane flo (SOF) đã cải thiện đáng kể tính kỵ nước của lớp phủ polyurethane, đồng thời vẫn duy trì tốt các tính chất cơ lý. Cụ thể, góc tiếp xúc tăng rõ rệt theo hàm lượng hạt, giọt nước có xu hướng giữ dạng cầu và hạn chế lan rộng trên bề mặt, thể hiện khả năng chống thấm ướt và tiềm năng tự làm sạch. Kết quả SEM và EDS mapping cho thấy các hạt SOF phân tán tương đối đồng đều trong nền polymer, góp phần tạo nên cấu trúc màng ổn định và hạn chế hiện tượng kết tụ.

Về tính chất cơ học, độ cứng của lớp phủ tăng theo hàm lượng hạt và đạt giá trị cao ở vùng nồng độ trung bình, trong khi độ bền va đập đạt tối ưu ở

khoảng 5% và vẫn duy trì ở mức tốt tại 7,5%. Điều này cho thấy quá trình biến tính bề mặt hạt đã giúp cải thiện khả năng phân tán của hạt trong nền nhựa và hạn chế hiện tượng kết tụ ở hàm lượng thích hợp, qua đó hạn chế sự suy giảm tính chất cơ lý khi tăng hàm lượng hạt.

Xét tổng thể giữa hiệu quả kỵ nước, khả năng tự làm sạch, độ ổn định cơ học và yếu tố kinh tế, hàm lượng 5-7,5% hạt SOF được đánh giá là phù hợp nhất cho ứng dụng thực tiễn. Ở hàm lượng này, lớp phủ đạt được tính kỵ nước rõ rệt với góc tiếp xúc cao, đồng thời vẫn đảm bảo độ cứng và độ bền va đập ở mức ổn định. Việc tăng hàm lượng lên 10% tuy tiếp tục cải thiện tính kỵ nước nhưng hiệu quả gia tăng không tương xứng với chi phí bổ sung vật liệu. Do đó, lựa chọn 5-7,5% SOF là hợp lý, đảm bảo sự cân bằng giữa hiệu năng kỹ thuật và hiệu quả kinh tế, phù hợp cho các ứng dụng lớp phủ chống bám bẩn và tự làm sạch.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. KẾT LUẬN

- Đã biến tính thành công hạt nano SiO₂ bằng FAS-17. Kết quả FTIR xuất hiện các dao động đặc trưng của liên kết C–F, trong khi phân tích TGA cho thấy sự suy giảm khối lượng ở vùng nhiệt độ 350–550°C, chứng tỏ các nhóm fluorosilane đã được gắn lên bề mặt hạt SiO₂.

- Hạt SOF phân tán đồng đều hơn trong nền polyurethane so với SiO₂ chưa biến tính, góp phần cải thiện tính đồng nhất của màng phủ và hạn chế hiện tượng kết tụ hạt nano.

- Việc bổ sung hạt SOF làm tăng đáng kể tính kỵ nước của lớp phủ, thể hiện qua sự gia tăng góc tiếp xúc nước so với mẫu PU và PU/SiO₂.

- Đồng thời, các tính chất cơ lý như độ cứng, độ bám dính và độ bền va đập vẫn được duy trì trong giới hạn yêu cầu kỹ thuật. Trong phạm vi nghiên cứu, hàm lượng SOF từ 5–7,5% cho sự cân bằng tốt giữa tính kỵ nước và các tính chất cơ lý của lớp phủ, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các hệ lớp phủ chống bám bẩn và tự làm sạch.

4.2. KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của hạt nano SiO₂ và nano SOF đến tính chất cơ lý và hình thái bề mặt lớp phủ, có thể đưa ra một số kiến nghị như sau:

Sử dụng hạt nano SOF (SiO₂ biến tính silane flo) thay cho SiO₂ chưa biến tính trong chế tạo lớp phủ nanocomposite nhằm nâng cao khả năng phân tán hạt nano, cải thiện tính đồng nhất của màng phủ và duy trì tốt các tính chất cơ lý và cải thiện đáng kể tính kỵ nước của lớp phủ.

Nghiên cứu sâu hơn cơ chế tương tác giữa SOF và nền polyme, nghiên cứu đánh giá thêm các tính chất như chống ăn mòn, độ bền thời tiết, độ bền UV và chống thấm nước.

Trong định hướng ứng dụng thực tế, lớp phủ chứa nano SOF có tiềm năng sử dụng trong các lĩnh vực yêu cầu độ bền cơ học và độ ổn định cao, tính năng kỵ nước tốt như lớp phủ bảo vệ kim loại, vật liệu chống ăn mòn, lớp phủ ngoài trời hoặc lớp phủ chức năng có tính kỵ nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Guo, Y. Liu, X. Zhang, and J. Liu, “A superhydrophobic polyacrylate film with good durability fabricated via spray coating,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 22, pp. 15390–15400, 2018. doi: 10.1007/s10853-018-2730-5.
- [2] C. Ma, Y. Zhang, H. Liu, X. Wang, and L. Chen, “Preparation and characterization of polyacrylate composite and its application in superhydrophobic coating based on silicone-modified ZnO,” *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 18, no. 2, pp. 415–433, 2021. doi: 10.1007/s11998-020-00411-7.
- [3] A. Hooda, M. S. Goyat, A. Kumar, and R. Gupta, “A facile approach to develop modified nano-silica embedded polystyrene based transparent superhydrophobic coating,” *Materials Letters*, vol. 233, pp. 340–343, 2018. doi: 10.1016/j.matlet.2018.09.043.
- [4] S. S. Latthe, A. Bhosale, C. Terashima, K. Nakata, and A. Fujishima, “Superhydrophobic leaf mesh decorated with SiO₂ nanoparticle–polystyrene nanocomposite for oil–water separation,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 799–805, 2019. doi: 10.1021/acsanm.8b02021.
- [5] C. Wei, J. Dai, Y. Liu, and Z. Wang, “Simplified and robust adhesive-free superhydrophobic SiO₂-decorated PVDF membranes for efficient oil/water separation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 555, pp. 220–228, 2018. doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.058.
- [6] M. Wang, Y. Zhang, H. Liu, X. Wang, and J. Li, “ZnO nanorod array modified PVDF membrane with superhydrophobic surface for vacuum membrane distillation application,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 13452–13461, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b00271.
- [7] Y. Wu, X. Liu, J. Zhang, and H. Wang, “Facile spraying fabrication of highly flexible and mechanically robust superhydrophobic F-SiO₂@PDMS coatings,” *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 22, pp. 18208–18216, 2018. doi: 10.1039/C8NJ04275F.
- [8] B. J. Deka, E.-J. Lee, J. Guo, J. Kharraz, and A. K. An, “Electrospun nanofiber membranes incorporating PDMS-aerogel superhydrophobic coating,” *Environmental Science & Technology*, vol. 53, no. 9, pp. 4948–4958, 2019. doi: 10.1021/acs.est.8b07254.

- [9] H. Zhou, Y. Li, X. Zhang, and J. Wang, "Fabrication of ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy," *Chemical Engineering Journal*, vol. 368, pp. 261–272, 2019. doi: 10.1016/j.cej.2019.02.032.
- [10] T. Ren, G. Tang, B. Yuan, Z. Yan, L. Ma, and X. Huang, "One-step fabrication of robust superhydrophobic coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 380, p. 125086, 2019. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125086.
- [11] M. Ghashghaee, M. Fallah, and A. Rabiee, "Superhydrophobic nanocomposite coatings of PMMA and stearic acid grafted CuO nanoparticles," *Progress in Organic Coatings*, vol. 136, p. 105270, 2019. doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105270.
- [12] R. S. Sutar, A. M. Kokare, S. G. Deshmukh, R. Xing, S. Liu, and S. S. Latthe, "Superhydrophobic nanocomposite coatings of silica NPs and PMMA," *Macromolecular Symposia*, vol. 393, p. 2000116, 2020. doi: 10.1002/masy.202000116.
- [13] G. Luo, X. Zhang, Y. Wang, and J. Liu, "Wear-resistant transparent PU/SiO₂ superhydrophobic coating," *Surface Engineering*, vol. 34, no. 2, pp. 139–145, 2018. doi: 10.1080/02670844.2016.1236068.
- [14] E. Yousefi, M. R. Ghadimi, S. Amirpoor, and A. Dolati, "Superhydrophobic polyurethane coating with enhanced durability," *Applied Surface Science*, vol. 454, pp. 201–209, 2018. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.125.
- [15] H. Zheng, M. Pan, J. Wen, J. Yuan, L. Zhu, and H. Yu, "Waterborne polyurethane superhydrophobic coatings," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 19, pp. 8050–8060, 2019. doi: 10.1021/acs.iecr.9b00052.
- [16] N. Yu, X. Xiao, Z. Ye, and G. Pan, "Durable superhydrophobic coating with self-cleaning property," *Surface and Coatings Technology*, vol. 347, pp. 199–208, 2018. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.088.
- [17] J. Huang, S. Lyu, Z. Chen, S. Wang, and F. Fu, "Cellulose nanocrystal/SiO₂ superhydrophobic coatings," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 536, pp. 349–362, 2019. doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.045.
- [18] M. Yang, W. Liu, C. Jiang, S. He, Y. Xie, and Z. Wang, "Superhydrophobic cotton fabric via TiO₂ sol," *Carbohydrate Polymers*, vol. 197, pp. 75–82, 2018. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.075.

- [19] A. M. Kokare, R. S. Sutar, S. G. Deshmukh, R. Xing, S. Liu, and S. S. Lathe, “ODS-modified TiO₂ nanoparticles,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1953, p. 100068, 2018. doi: 10.1063/1.5033004.
- [20] G. B. Hwang, A. Patir, K. Page, Y. Lu, E. Allan, and I. P. Parkin, “Drag reduction via superhydrophobic coating,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 22, pp. 7588–7594, 2017. doi: 10.1039/C7NR00950J.
- [21] K. Sun, H. Liu, X. Wang, and D. Wu, “Innovative design of superhydrophobic thermal energy-storage materials by microencapsulation of n-docosane with nanostructured ZnO/SiO₂ shell,” *Applied Energy*, vol. 237, pp. 549–565, 2019. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.043.
- [22] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, “Polyurethane types, synthesis and applications – A review,” *RSC Advances*, vol. 6, pp. 114453–114482, 2016. doi: 10.1039/C6RA14525F.
- [23] G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd ed. Munich, Germany: Hanser Publishers, 2019.
- [24] D. Wiene, M. R. Buchmeiser, and S. Agarwal, “An overview of polyurethane biomaterials and their use in drug delivery,” *Journal of Controlled Release*, 2023. doi: 10.1016/j.jconrel.2023.09.036.
- [25] B.-X. Cheng, Y. Zhang, H. Liu, and L. Wang, “A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications,” *Polymer Testing*, vol. 107, p. 107489, 2022. doi: 10.1016/j.polymertesting.2022.107489.
- [26] H. Dong, Y. Li, X. Zhang, and J. Wang, “Recent advances in polyurethane materials for high-performance applications,” *Polymers*, vol. 16, no. 22, p. 3182, 2024. doi: 10.3390/polym16223182.
- [27] M. Szycher, *Szycher’s Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2019.
- [28] J. H. Saunders and K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2021.
- [29] Y. Wu, X. Liu, J. Zhang, and H. Wang, “Advances in waterborne polyurethane systems,” *Progress in Organic Coatings*, 2021. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106123.

- [30] A. Cornille, R. Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin, and S. Caillol, "Recent progress in non-isocyanate polyurethane," *European Polymer Journal*, 2021. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110449.
- [31] S. Roshan, A. Kumar, R. Singh, and P. Sharma, "Polyurethane nanocomposite coatings: A review," *Molecules*, 2024. doi: 10.3390/molecules29163901.
- [32] Y. Li, J. Wang, X. Liu, and H. Zhao, "Functional silica nanoparticles for advanced polymer coatings: A review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 163, p. 106660, 2022. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106660.
- [33] Y. Zhang, J. Li, H. Wang, and X. Chen, "Recent advances in superhydrophobic coatings for corrosion protection: A review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 171, p. 107015, 2022. doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107015.
- [34] M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, "Graphene reinforced polyurethane coatings for enhanced corrosion protection performance: Recent advances and future perspectives," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 18, pp. 1421–1443, 2021.
- [35] T. V. Nguyen, P. H. Dao, T. A. Nguyen, V. H. Dang, M. N. Ha, T. T. T. Nguyen, Q. T. Vu, N. L. Nguyen, T. C. Dang, P. T. Nguyen, D. L. Tran, and L. T. Lu, "Photocatalytic degradation and heat reflectance recovery of waterborne acrylic polymer/ZnO nanocomposite coating," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 37, Art. no. 49116, 2020, doi: 10.1002/app.49116
- [36] D. T. Vy, D. P. Hung, N. T. Anh, T. D. Lam, and N. T. Vuong, "Curing process, mechanical property and thermal stability of acrylic polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposite coatings," *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 62, no. 3, pp. 486–495, 2024. doi: 10.15625/2525-2518/17553.
- [37] M. Malaki, Y. Hashemzadeh, and M. Karevan, "Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 101, pp. 477–485, 2016. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.012.
- [38] M. Malaki, Y. Hashemzadeh, and A. Fadaei Tehrani, "Abrasion resistance of acrylic polyurethane coatings reinforced by nano-silica," *Progress in*

Organic Coatings, vol. 125, pp. 507–515, 2018. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.07.034.

[39] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Effect of nanosilica on physicochemical and curing characteristics of polyurethane coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 97, pp. 233–243, 2016. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.012.

[40] M. Satapathy, P. Varshney, D. Nanda, S. S. Mohapatra, A. Behera, and A. Kumar, “Durable porous superhydrophobic LLDPE/SiO₂ coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 341, pp. 31–39, 2018. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.025.

[41] S. Zhou, L. Wu, J. Sun, and W. Shen, “The change of properties of acrylic polyurethane via addition of nano-silica,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, no. 1, pp. 33–42, 2002. doi: 10.1016/S0300-9440(02)00085-1.

[42] S. Zhou, L. Wu, J. Sun, and W. Shen, “Effect of nanosilica on polyester-based polyurethane,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, no. 1, pp. 189–193, 2003. doi: 10.1002/app.11624.

[43] T. P. Rasitha, R. K. Singh, and A. Kumar, “A comprehensive review on anticorrosive superhydrophobic coatings,” *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024. doi: 10.1016/j.cis.2024.103090.

[44] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*. Springer, 1991. doi: 10.1007/978-1-4899-2070-6.

[45] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, and Z. Wang, “Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 621–633, 2008. doi: 10.1039/B711226B.

[46] F. Xue, D. Jia, Y. Li, and X. Jing, “Mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 26, pp. 13856–13863, 2015. doi: 10.1039/C5TA02780B.

[47] S. G. Lee, D. S. Ham, D. Y. Lee, H. Bong, and K. Cho, “Transparent superhydrophobic coatings based on silica–fluoropolymer nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 29, no. 48, pp. 15051–15057, 2013. doi: 10.1021/la404005b.

[48] A. Das, T. M. Schutzius, I. S. Bayer, and C. M. Megaridis, “Superoleophobic carbon nanofiber/fluoropolymer films,” *Carbon*, vol. 50, no. 3, pp. 1346–1354, 2012. doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.006.

- [49] S. Das, S. Kumar, S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Review on superhydrophobic polymer nanocoatings," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 8, pp. 2727–2745, 2018. doi: 10.1021/acs.iecr.7b04887.
- [50] K. Chen, S. Zhou, S. Yang, and L. Wu, "Self-repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 7, pp. 1035–1041, 2015. doi: 10.1002/adfm.201403496.
- [51] Nguyen, T. M., Bui, T. M. A., & Nguyen, T. V., "Acid and alkali resistance of Acrylic polyurethane/R-SiO₂ nanocomposite coating," *Vietnam Journal of Chemistry*, 58(1), 67–73, 2020. DOI: 10.1002/vjch.2019000124
- [51] Y. Cheng, D. Miao, L. Kong, J. Jiang, and Z. Guo, "Preparation and performance test of the superhydrophobic polyurethane coating based on waste cooking oil," *Coatings*, vol. 9, no. 12, p. 861, 2019. doi: 10.3390/coatings9120861.
- [52] M. R. Safaei, R. Ranjbarzadeh, A. Hajizadeh, M. Bahiraei, M. Afrand, and A. Karimipour, "Effects of cobalt ferrite coated with silica nanocomposite on thermal conductivity of antifreeze," *International Journal of Refrigeration*, vol. 102, pp. 86–95, 2019. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2018.12.007.
- [53] H. Agbe, D. K. Sarkar, and X.-G. Chen, "Tunable superhydrophobic aluminum surfaces with anti-biofouling and antibacterial properties," *Coatings*, vol. 10, no. 10, p. 982, 2020. doi: 10.3390/coatings10100982.
- [54] N. Ghazali, W. J. Basirun, A. M. Nor, and M. R. Johan, "Super-amphiphobic coating system incorporating functionalized nano-Al₂O₃ in PVDF," *Coatings*, vol. 10, no. 4, p. 387, 2020. doi: 10.3390/coatings10040387.
- [55] L. Jia, J. Sun, X. Li, X. Zhang, L. Chen, and X. Tian, "Preparation and anti-frost performance of PDMS-SiO₂/SS superhydrophobic coating," *Coatings*, vol. 10, no. 11, p. 1051, 2020. doi: 10.3390/coatings10111051.
- [56] C. Qian, Q. Li, and X. Chen, "Droplet impact on cold elastic superhydrophobic membrane with low ice adhesion," *Coatings*, vol. 10, no. 10, p. 964, 2020. doi: 10.3390/coatings10100964.
- [57] T. Rasheed, S. Shafi, M. Bilal, T. Hussain, F. Sher, and K. Rizwan, "Surfactants-based remediation for environmental pollutants—A review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 318, p. 113960, 2020. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113960.

- [58] B. Shang, M. Chen, and L. Wu, "UV-triggered liquid-repellent coatings with long-term self-repairing performance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 37, pp. 31777–31783, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b10838.
- [59] Y. Lin, H. Chen, G. Wang, and A. Liu, "Recent progress in anti-icing applications of superhydrophobic coatings," *Coatings*, vol. 8, no. 6, p. 208, 2018. doi: 10.3390/coatings8060208.
- [60] A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi, and G. Alabedi, "Recent progress in superhydrophobic coatings for steel protection," *Colloids and Surfaces A*, vol. 520, pp. 378–390, 2017. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.057.
- [61] X. Chen, Y. Li, Z. Wang, and H. Zhang, "Fabrication of superhydrophobic coating from non-fluorine siloxanes via one-pot sol–gel method," *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 16, pp. 11253–11264, 2018. doi: 10.1007/s10853-018-2348-7.
- [62] A. Kumar and B. Gogoi, "Durable self-cleaning superhydrophobic coatings for aluminum surfaces via chemical etching," *Tribology International*, vol. 122, pp. 114–118, 2018. doi: 10.1016/j.triboint.2018.02.032.
- [63] H. Ye, L. Zhu, W. Li, H. Liu, and H. Chen, "Spray deposition of water-based superhydrophobic coating with high stability," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 20, pp. 9882–9890, 2017. doi: 10.1039/C7TA02118F.
- [64] H. Şakalak, K. Yılmaz, M. Gürsoy, and M. Karaman, "Roll-to-roll initiated chemical vapor deposition of superhydrophobic films," *Chemical Engineering Science*, vol. 215, p. 115466, 2020. doi: 10.1016/j.ces.2019.115466.
- [65] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, "A review on self-cleaning coatings," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 41, p. 16304, 2011. doi: 10.1039/c1jm12523k.
- [66] L. Xing, Y. Zhang, H. Liu, X. Wang, and J. Li, "Effect of hydrophobic nano-SiO₂ particle concentration on wettability," *Nanomaterials*, 2022. doi: 10.3390/nano12193370.
- [67] Y. Wang, X. Liu, J. Zhang, and H. Chen, "Surface characteristics and wettability of silanized coatings," *Applied Surface Science*, 2021. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147808.

- [68] T. Darmanin and F. Guittard, “Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature,” *Materials Today*, 2015. doi: 10.1016/j.mattod.2014.08.001.
- [69] Yari H., Moradian S., Tahmasebi N. - The weathering performance of acrylic melamine automotive clearcoats containing hydrophobic nanosilica, *J. Coat. Technol. Res.* 11 (2013) 351-360. doi:10.1007/s11998-013-9541-z.
- [70] H. P. Dương, Đ. V. Dương, P. T. T. Hằng, và V. T. T. Hiền, “Fabrication of hydrophobic coating on filter paper based on PDMS/SiO₂ particles,” *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, 2025. doi: [https://doi.org/10.31130/ud-jst.2025.23\(10B\).639E](https://doi.org/10.31130/ud-jst.2025.23(10B).639E).
- [71] Ho, V. P., & Tran, N. D., “Superhydrophobic Coating on Fabric by Cold-Plasma at Atmospheric Pressure,” *Journal of Technical Education Science*, vol. 10, no. 1, pp. 44–50, 2015.
- [72] Nguyen Ngoc Linh, Dang Thi My Linh, Nguyen Tuan Anh, Vu Quoc Trung, Nguyen Thien Vuong, 2K/UV dual-curable acrylate epoxy/SiO₂ nanocomposite coatings: crosslinking and mechanical properties, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 2024, 62(4), 725-736
- [73] Yong-li Yan, Yu-xiu Cai, Xiao-chun Liu. Hydrophobic Modification on the Surface of SiO₂ Nanoparticle: Wettability Control. *Langmuir*, 2020, 36(49), 14924–14932. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c02118.
- [74] Lilia Arellano Galindo et al. Superhydrophobic to Superhydrophilic Wettability Transition of Functionalized SiO₂ Nanoparticles. *Ceramics International*, 2022, 48(15), 21672–21678.
- [75] B. Przybyszewski, M. Kucinska-Lipka, J. Janik, and M. Górski, “Hydrophobic and Icephobic Behaviour of Polyurethane-Based Nanocomposite Coatings,” *Coatings*, vol. 9, no. 12, p. 811, 2019. doi: 10.3390/coatings9120811
- [76] Y. Li, L. Li, and J. Sun, “Recent advances in durable superhydrophobic coatings: fabrication and applications,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 151, p. 106057, 2021.