

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG PHỦ KÍNH CẢN TIA UV, TỰ LÀM SẠCH

ThS. Trịnh Thị Hằng, TS. Phùng Thị Mai Phương,
KS. Ninh Xuân Thắng, KS. Thái Duy Đức, KS. Vũ Thị Duyên

Nhận bài ngày 04/11/2014, chấp nhận đăng ngày 05/12/2014

TÓM TẮT

Màng phủ cản tia UV, tự làm sạch trên cơ sở chất tạo màng polyme và các hạt nano hoạt tính TiO_2 , SiO_2 với mục đích sử dụng cản tia UV và tự làm sạch cho các sản phẩm kính. Chất tạo màng sử dụng polyme vô cơ được chế tạo trên cơ sở ethyl silicate bằng phương pháp sol-gel có tính chất tốt hơn so với các chất tạo màng polyme hữu cơ. Cấu trúc màng tạo thành trên cơ sở các nguyên tử silic và oxy, tạo thành một lớp màng trong suốt tương thích với vật liệu kính nền cho độ truyền quang cao, bám dính tốt, bền tia UV, bền nước. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu lựa chọn nguyên liệu và điều kiện công nghệ để chế tạo chất kết dính polyme vô cơ. Sử dụng chất kết dính polyme vô cơ chế tạo được để chế tạo dung dịch phủ kính tự làm sạch, cản tia UV.

Từ khóa: Nano TiO_2 , SiO_2 , phương pháp sol-gel, màng phủ cản tia UV, màng phủ tự làm sạch, quy hoạch thực nghiệm.

ABSTRACT

UV shielding and self-cleaning coating based on polymer and activated TiO_2 , SiO_2 nanoparticle is used for glass products. Using the inorganic polymer binder synthesized from ethyl silicate by the sol-gel method has been proved to have better properties than using the organic polymer binder. Inorganic polymer network structure consisting of silicon and oxygen forms a transparent coating, is compatible with glass materials for high light visible transmission, excellent adhesion, UV resistance and water resistance. This paper presents the results of research on selection of materials and technological conditions to make inorganic polymer binder. This binder and activated TiO_2 , SiO_2 nanoparticle were used for manufacturing UV-shielding and self-cleaning glass.

Keywords: Nano TiO_2 , SiO_2 , sol-gel method, UV shielding, self-cleaning coating

1. Giới thiệu

Trên thế giới, màng phủ cho kính được ứng dụng sản xuất nhiều và là một trong những công đoạn không thể thiếu trong sản xuất vật liệu kính. Từ những năm 1925 đến năm 1961, ở các nước Châu Âu, Mỹ,... màng phủ kính năng cho kính như: điều khiển năng lượng mặt trời, cản tia IR, phản xạ hoặc hấp thụ nhiệt, gương,... thường được phủ lên trên bề mặt kính ngay trong quá trình luyện kính bằng phương pháp phun tu hóa học hoặc ngay sau quá trình chế tạo thành kính sản phẩm bằng phương pháp phun xạ.

Cùng với sự phát triển của công nghệ sol-gel, các phương pháp chế tạo màng phủ trên kính trước đây dần dần được thay thế một phần bằng công nghệ sol-gel tùy thuộc vào mục đích sử dụng của sản phẩm kính. Năm 1959, màng phủ sol-gel đầu tiên được phủ lên kính với cấu trúc lớp thủy tinh/ TiO_2 / SiO_2 / TiO_2 sử dụng phương pháp nhúng phủ để gia công màng phủ lên kính của công ty DESAG. Sau đó, từ năm 1963 đến năm 1990, công ty

sản xuất kính Scott đã ứng dụng công nghệ sol-gel để chế tạo các loại màng phủ điều khiển năng lượng mặt trời, màng phủ chống phản xạ từ các lớp phủ TiO_2 - SiO_2 / TiO_2 / SiO_2 ; TiO_2 pha tạp với Pd,... Tuy nhiên, hiệu quả của các loại màng phủ này không thể bằng màng phủ Ag được chế tạo bằng công nghệ phun xạ magnetron. Mặc dù vậy, công nghệ sol-gel vẫn được tiếp tục cải tiến và phát triển bởi các công ty sản xuất kính trên thế giới [1].

Đối với công nghệ sol-gel, sử dụng phương pháp phun phủ để phủ màng lên hầu hết các sản phẩm kính xây dựng, kính đã được lắp đặt trong các tòa nhà cao tầng. Hiện nay có rất nhiều sản phẩm như dung dịch tự làm sạch, cản tia UV như: Nanosolar™ của Úc, màng tự làm sạch Modesta BC-06 của Nhật, Màng TitanProtect® TA2210 của Đức,... đều được chế tạo dựa trên quá trình tổng hợp sol-gel tạo ra các hạt nano TiO_2 , SiO_2 ... có tác dụng cản tia UV, tự làm sạch.

Ở Việt Nam các tòa nhà cao tầng, các khu văn phòng đều sử dụng nhiều vật liệu kính. Sử dụng vật liệu kính có

những hiệu quả mỹ quan đẹp, khả năng lấy sáng tối đa và mở rộng tầm nhìn giúp cho không gian phòng trông thoáng rộng, ngập tràn ánh sáng tự nhiên và lắp đặt nhanh. Tốc độ tiêu thụ kính tăng trung bình mỗi năm là từ 8-10%, dự đoán tới năm 2016 lượng kính tiêu thụ hàng năm đạt 178 triệu m². Tuy nhiên sử dụng kính có nhược điểm là truyền các tia UV, IR qua gây nóng, ảnh hưởng đến sức khỏe con người và đồ nội thất. Hiện nay, đại đa số các sản phẩm kính đều có tác dụng chặn tia UV lên tới 60% [2], nhưng vẫn còn một lượng đáng kể tia UV truyền qua. Mặt khác, sử dụng kính phải thường xuyên lau chùi để mặt kính luôn sáng bóng. Với những bức vách, vật trang trí, cửa sổ ở dưới thấp có thể dễ dàng lau chùi. Đối với những tấm kính thì việc vệ sinh là một vấn đề vô cùng phức tạp, tốn rất nhiều thời gian, khó khăn và nguy hiểm. Cho đến nay, các loại màng phủ tính năng nâng cao chất lượng của các sản phẩm kính như cản tia UV, ngăn cản bức xạ nhiệt, tự làm sạch, ... chưa được quan tâm nhiều và tự chế tạo ở Việt Nam, chủ yếu các dung dịch đó được các nhà sản xuất kính nhập khẩu từ các công ty nước ngoài. Hiện nay, có một số biện pháp để cản tia UV, tự làm sạch như: tạo phủ oxit kim loại ngay trong quá trình luyện kính, sẽ làm tăng chi phí chế tạo vật liệu kính lên rất nhiều do phải tối luyện ở nhiệt độ cao 700°C hoặc sử dụng những tấm phim cản tia UV để dán lên sản phẩm kính. Tuy nhiên, biện pháp này rất tốn công và tốn nhiều thời gian.

Do đó, việc nghiên cứu chế tạo màng phủ kính cản tia UV, tự làm sạch bằng phương pháp phun phủ có ý nghĩa và giá trị thực tiễn cao. Dung dịch màng phủ kính trên cơ sở chất kết dính polyme vô cơ kết hợp với hạt nano TiO₂ sẽ tạo ra lớp màng phủ kính có tác dụng cản tia UV và tự làm sạch cho các vật liệu kính, dễ dàng thi công sẽ tạo tiềm năng lớn cho việc nâng cấp, cải thiện tính năng của kính xây dựng trong các công trình đang sử dụng và tạo ra các sản phẩm kính mới có giá thành phù hợp bảo vệ sức khỏe con người và đồ nội thất, tiết kiệm được chi phí làm sạch góp phần đáng kể trong việc an toàn lao động và bảo vệ môi trường.

Từ thực tế trên, Viện Vật liệu xây dựng đã tiến hành "Nghiên cứu chế tạo màng phủ kính cản tia UV, tự làm sạch" với mục tiêu là tạo ra sản phẩm màng phủ tự làm sạch, cản tia UV cho các bề mặt kính xây dựng, có giá thành hợp lý để bảo vệ sức khỏe con người và đồ nội thất, tiết kiệm được chi phí làm sạch góp phần đáng kể trong việc an toàn lao động và bảo vệ môi trường.

2. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu

* Alkoxide WACKER® TES 40 (Tetraethyl orthosilicate) (TEOS) có công thức hóa học (C₂H₅O)₄Si và đặc tính kỹ thuật như Bảng 1.

* Phụ gia tự làm sạch, cản tia UV

- Nano TiO₂: sử dụng nano TiO₂ đã được phân tán trong nước dưới dạng huyền phù có tên thương mại VP Disp. W 740 X và đặc tính kỹ thuật như Bảng 2.

- Nano SiO₂: dạng sol có tên thương mại LUDOX®AS-40 và đặc tính kỹ thuật như Bảng 3.

Bảng 1. Đặc tính kỹ thuật của TEOS

Tính chất	Đơn vị	Giá trị
Khối lượng riêng	g/cm ³	1,06 - 1,07
Điểm bắt cháy	°C	62
Axit	mg/kg	10
Độ tinh khiết	%	≥ 99
Hàm lượng Si (SiO ₂)	%	41

Bảng 2. Đặc tính kỹ thuật của VP Disp. W 740 X

Tính chất	Đơn vị	Giá trị
Hàm lượng TiO ₂	%	40 ± 0,1
Độ pH	-	5 - 7
Độ nhớt	mPa.s	≤ 1000
Kính thước hạt trung bình	Nm	≤ 100
Khối lượng riêng	g/cm ³	1,41

Bảng 3. Đặc tính kỹ thuật của LUDOX®AS-40

Tính chất	Đơn vị	Giá trị
Hàm lượng SiO ₂	%	39,5 - 41,0
Độ pH	-	9 - 9,5
Độ nhớt	cP	≤ 20
Kính thước hạt trung bình	Nm	20 - 24
Khối lượng riêng	g/cm ³	1,286 - 1,3
Diện tích bề mặt riêng	m ² /g	~135

* Phụ gia cho màng phủ: phụ gia phân tán Hydropalcat 5040, phụ gia phá bọt Foamaster NXZ, Phụ gia thẩm ướt Propylen Glycol-Pg.

2.2. Phương pháp thử

- Độ truyền ánh sáng nhìn thấy TCVN7737-2007
- Độ truyền tia UV TCVN7737-2007
- Độ bền nước TCVN 8653-2:2012
- Độ bền nhiệt ẩm, sau 21 ngày TCVN 9405:2012
- Hiệu suất làm sạch được xác định bằng phương pháp phòng thí nghiệm.

Bảng 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ % $H_2O/TEOS$ đến độ bám dính của màng phủ

H ₂ O (%)	TEOS (%)	Dung môi Etanol (%)	Độ bám dính (điểm)	Ngoại quan màng phủ
20	20	60	3	Màng phủ rạn nứt, bong rộp
30	20	60	3	Màng phủ rạn nứt, bong rộp
40	20	40	5	Màng trong suốt, không có hiện tượng rạn nứt
50	20	30	4	Màng trong, có dấu hiện "cầu vồng" trên bề mặt
60	20	20	2	Màng trong, có dấu hiện "cầu vồng" trên bề mặt

+ Cách tính hiệu suất làm sạch theo phương pháp phòng thí nghiệm như sau:

$$\% \text{ Hiệu suất làm sạch} = 100 \times \left[\frac{H_2 - H_0}{H_2 - H_1} \right]$$

Trong đó:

H_0 : Độ mờ của mẫu kính sau khi phủ vật liệu;

H_1 : Độ mờ của mẫu sau 2 chu kỳ phun bụi vào tấm kính;

H_2 : Độ mờ của mẫu sau 2 chu kỳ phun nước

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Nghiên cứu chế tạo chất tạo màng polyme vô cơ

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ phần trăm $H_2O/TEOS$ đến tính chất của màng phủ

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ $H_2O/TEOS$ đến tính chất của màng phủ, đề tài đã tiến hành chế tạo chất tạo màng trong điều kiện công nghệ như sau:

- Nhiệt độ phản ứng: Tại nhiệt độ phòng;
- Thời gian phản ứng: 4 giờ;
- Tốc độ khuấy: 500 vòng/phút.

Sau khi tổng hợp được chất tạo màng theo điều kiện trên, tiến hành phân tán các hạt nano TiO_2 , SiO_2 vào chất tạo màng theo hàm lượng như sau:

- Hàm lượng nano TiO_2 đưa vào là 6% so với dung dịch ban đầu;
- Hàm lượng nano SiO_2 đưa vào là 4% so với dung dịch ban đầu.

Đưa hỗn hợp dung dịch nano vào chất kết dính theo thứ tự sau: phân tán sol nano SiO_2 vào dung dịch chất tạo màng trên ở điều kiện tốc độ khuấy 1500 vòng/phút, trong 30 phút. Sau đó, tiến hành phân tán dung dịch nano TiO_2 vào dung dịch chất tạo màng trên tại điều kiện tốc độ khuấy 1500 vòng/phút, trong 1 giờ. Lấy dung dịch trên phun lên bề mặt kính đã được làm sạch. Tiến hành đánh giá ảnh hưởng của tỷ lệ phần trăm $H_2O/TEOS$ đến tính chất bám dính của hệ màng phủ trên kính, kết quả được thể hiện trong Bảng 4.

Từ kết quả trên bảng 4 nhận thấy: Khi tỷ lệ $H_2O/TEOS$ = 40/20, màng phủ có độ bám dính cao nhất (5 điểm), bề mặt màng trong suốt, không có hiện tượng rạn nứt. Điều này có thể giải thích tại tỷ lệ này, hàm lượng nước đủ để phản ứng thủy phân có thể xảy ra hoàn toàn. Do đó, quá trình tạo màng do sự bay hơi của dung môi và nước tốt hơn dẫn tới màng phủ bám dính tốt và không có hiện tượng rạn nứt.

Để lựa chọn được chất tạo màng bám dính tốt với nền mà không ảnh hưởng đến tính chất hoạt tính của các hạt nano TiO_2 , SiO_2 như cân tia UV, tự làm sạch, đề tài cũng tiến hành kiểm tra độ truyền quang, cân tia UV, tự làm sạch của cửa kính sau khi được phủ màng phủ lên. Kết quả kiểm tra được thể hiện trong Bảng 5.

Từ kết quả trong bảng 5 nhận thấy: Khi thay đổi tỷ lệ $H_2O/TEOS$, chất tạo màng tạo thành có chất lượng khác nhau. Tuy nhiên, gần như không ảnh hưởng nhiều đến độ truyền quang của kính và vẫn đảm bảo độ truyền quang của kính trên 76%. Độ bám dính của màng phủ trên kính khác nhau dẫn tới độ truyền tia UV và hiệu suất tự làm sạch của màng phủ cũng khác nhau. Từ kết quả trên, đề tài nhận thấy tỷ lệ $H_2O/TEOS$ là 40/20 có độ bám dính tốt nhất, độ truyền quang, độ truyền tia UV và hiệu suất tự làm sạch phù hợp với mục tiêu của đề tài đề ra. Do vậy, đề tài lựa chọn chế tạo chất tạo màng có cấp phối như sau: Hàm lượng nước 40%, hàm lượng $TEOS$ 20% và hàm lượng dung môi etanol là 40%.

Bảng 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ $H_2O/TEOS$ đến tính chất của màng phủ

$H_2O/TEOS$ (%)	Độ truyền quang (%)	Độ truyền tia UV (%)	Hiệu suất tự làm sạch (%)
20/20	78,3	20,4	30,7
30/20	76,5	18,3	49,8
40/20	80,2	4,9	79,6
50/20	78,8	17,9	65,2
60/20	80,3	15,8	58,1

Bảng 6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến chất lượng chất kết dính thông qua đánh giá tính chất của màng phủ

Thời gian phản ứng (giờ)	Độ bám dính (điểm)	Độ truyền quang (%)	Độ truyền tia UV (%)	Ngoại quan màng phủ
2	2	75,3	25,1	Màng trong, có dấu hiện "cầu vồng" trên bề mặt
3	3	77,4	20,4	Màng trong, có dấu hiện "cầu vồng" trên bề mặt
4	5	80,1	5,3	Màng trong suốt, không có hiện tượng rạn nứt
5	5	81,2	4,9	Màng trong suốt, không có hiện tượng rạn nứt
6	4	79,9	17,3	Màng phủ rạn nứt phồng rộp
7	3	77,8	28,7	Màng phủ rạn nứt phồng rộp

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến tính chất của màng phủ

Để tài đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến chất lượng chất tạo màng tạo thành thông qua đánh giá tính chất của màng trên bề mặt kính. Các thông số khác được giữ cố định như sau:

- Hàm lượng nước 40%, hàm lượng TEOS 20% và hàm lượng dung môi là 40%.

- Tốc độ khuấy 500 vòng/phút.

Sau khi tổng hợp được chất tạo màng theo các khoảng thời gian phản ứng khác nhau, tiến hành đưa hỗn hợp dung dịch nano vào chất tạo màng với hàm lượng và qui trình phân tán như phân tán 3.1.1.

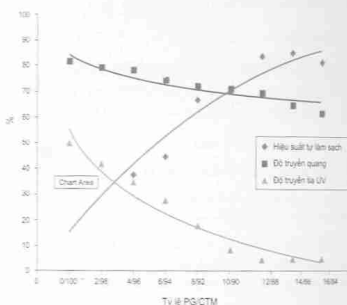
Sau đó, đánh giá ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến chất lượng chất tạo màng tạo thành thông qua đánh giá tính chất của hệ màng phủ trên kính. Kết quả ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến tính chất của hệ màng phủ được thể hiện trong bảng 6.

Từ kết quả nghiên cứu trong bảng 6 nhận thấy: Khi thời gian phản ứng là (4-5 giờ), độ bám dính của màng phủ tốt (5 điểm), màng phủ trong không có hiện tượng rạn nứt. Điều này có thể giải thích, khoảng thời gian này đủ để thủy phân hoàn toàn các nhóm $-OC_2H_5$ thành nhóm OH. Do vậy, quá trình tạo màng tốt và có độ bám dính với bề mặt kính tốt hơn. Từ kết quả trên, thời gian phản ứng để chế tạo chất tạo màng là 4-5 giờ cho độ bám dính của màng tốt nhất, độ truyền quang, độ cản tia UV phù hợp với mục tiêu nghiên cứu. Do vậy, lựa chọn thời gian phản ứng để tạo ra chất tạo màng polyme vô cơ là 4 giờ.

3.2. Nghiên cứu chế tạo màng phủ kính cản tia UV, tự làm sạch

3.2.1. Nghiên cứu lựa chọn hàm lượng chất tạo màng

Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ phụ gia tự làm sạch, cản tia UV/dung dịch chất tạo màng (chất tạo



Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ phụ gia tự làm sạch/chất tạo màng đến tính chất của màng phủ

màng + phụ gia Pg + phụ gia phá bọt + phụ gia phân tán) ký hiệu (TiO_2/SiO_2)/CTM = 0/100; 5/95; 10/90; 15/85; 20/80; 25/75; 30/70; 35/65; 40/60 đến tính chất của màng phủ. Điều kiện thí nghiệm chế tạo dung dịch màng phủ như sau:

- Thời gian khuấy: 1 giờ;
- Tốc độ khuấy: 1500 vòng/phút;
- Nhiệt độ khuấy: tại nhiệt độ phòng;
- Tỷ lệ phụ gia phân tán/CTM = 0,25%;
- Tỷ lệ phụ gia phá bọt/CTM = 0,3%;
- Tỷ lệ phụ gia Pg/CTM = 5%;
- Tỷ lệ phụ gia tự làm sạch TiO_2/SiO_2 = 60/40.

Kết quả được thể hiện trên hình 1.

Từ kết quả trên Hình 1 nhận thấy: Khi hàm lượng phụ gia tự làm sạch, cản tia UV đưa vào tăng thì hiệu suất tự làm sạch tăng nhưng độ truyền quang, độ truyền tia UV giảm.

Điều này có thể giải thích là do khi tăng hàm lượng phụ gia tự làm sạch, cần tia UV thì mật độ hạt nano hấp thụ tia UV nhiều hơn dẫn tới giảm lượng tia UV truyền qua kính và tạo ra hiệu suất phản ứng quang học cao hơn. Do đó, hiệu quả phá hủy các bụi bẩn, hợp chất ô nhiễm bám trên bề mặt kính tạo thành các sản phẩm CO_2 , H_2O và các muối khoáng cao hơn. Khi tưới nước lên bề mặt kính, nước tạo thành màng và cuốn đi toàn bộ các bụi bẩn bám trên bề mặt kính. Tuy nhiên, khi hàm lượng phụ gia tự làm sạch, cần tia UV tăng thì độ truyền quang của kính giảm. Để đảm bảo được độ truyền quang, độ cần tia UV, hiệu suất tự làm sạch của kính phù hợp với mục tiêu đáng ký của đề tài (độ truyền quang ≥ 70 , hiệu suất tự làm sạch $\geq 70\%$, độ truyền tia UV $\leq 5\%$), đề tài lựa chọn tỷ lệ PG/CTM = 12/88.

3.2.3. Xây dựng bài toán qui hoạch thực nghiệm tìm ra tỷ lệ tối ưu phụ gia tự làm sạch, cần tia UV

Cấp phối chế tạo màng phủ tự làm sạch, cần tia UV gồm có hai thành phần chính chất tạo màng và phụ gia tự làm sạch, cần tia UV (nano TiO_2 và SiO_2). Trên cơ sở các nghiên cứu ở phần trên và nghiên cứu sơ bộ đã lựa chọn các thành phần trong hỗn hợp này như sau:

- Tỷ lệ phụ gia phân tán/CTM = 0,25%;
- Tỷ lệ phụ gia phá bọt/CTM = 0,3%;
- Tỷ lệ phụ gia thấm ướt/CTM = 5%;
- Tỷ lệ tổng phụ gia $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ /CTM = 12/88.

Dựa vào tỷ lệ trên, đề tài đưa ra cấp phối chế tạo 100g dung dịch màng phủ như sau:

Đề tài sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm để xác định tỷ lệ tối ưu phụ gia tự làm sạch, cần tia UV

đưa vào màng phủ. Phương pháp qui hoạch thực nghiệm nhằm mục đích xây dựng mô hình toán học biểu diễn sự ảnh hưởng của các yếu tố như: lượng chất tạo màng, lượng phụ gia SiO_2 , lượng phụ gia TiO_2 đến tính chất tự làm sạch, cần tia UV của màng phủ.

- Chọn hàm mục tiêu:

Áp dụng bài toán qui hoạch thực nghiệm để tính toán dựa trên kế hoạch thực nghiệm có khoa học để lựa chọn hàm lượng phụ gia tự làm sạch tối ưu nhằm thỏa mãn 2 mục tiêu đó là hiệu suất tự làm sạch lớn nhất và độ truyền tia UV thấp nhất.

- Các nhân tố ảnh hưởng:

Các nhân tố ảnh hưởng đến các tính chất tự làm sạch, cần tia UV của màng phủ bao gồm nhiều yếu tố, nhưng để giảm thiểu số thí nghiệm, cần phải giả thiết một số yếu tố không thay đổi như: hàm lượng phụ gia phân tán (0,22%), phụ gia phá bọt (0,26%), hàm lượng phụ gia thấm ướt (4,4%) đã được khảo sát sơ bộ, trong kế hoạch thực nghiệm không thay đổi. Như vậy chỉ còn 2 yếu tố ảnh hưởng: hàm lượng SiO_2 (%); hàm lượng TiO_2 (%).

Đề tài tiến hành qui hoạch thực nghiệm bậc hai, chọn các biến thực, biến mã và khoảng biến thiên của các biến thí nghiệm như sau:

- Tỷ lệ SiO_2 trên tổng khối lượng (SiO_2/TKL) mã hóa là X_1 thay đổi từ 0.43 đến 0.55.
- Tỷ lệ TiO_2 trên tổng khối lượng (TiO_2/TKL) mã hóa là X_2 thay đổi từ 0.67 đến 0.77.

Mã hóa các biến số và các điểm quy hoạch thực nghiệm như sau:

Bảng 7. Cấp phối chế tạo 100g dung dịch màng phủ trước quy hoạch thực nghiệm

Vật liệu	Ký hiệu	Tỷ lệ (%)	Khối lượng (g)
Chất tạo màng	CTM _{ba}	83,12	83,12
Phụ gia nano SiO_2	SiO_2	4,8	4,8
Phụ gia nano TiO_2	TiO_2	7,2	7,2
Phụ gia phân tán	Hydropalat 5040	0,22	0,22
Phụ gia phá bọt	Foamaster NXZ	0,26	0,26
Phụ gia thấm ướt	Propylen glycol	4,4	4,4
Tổng		100	100.0

Bảng 8. Mã hóa các biến số và các điểm quy hoạch thực nghiệm

Các nhân tố ảnh hưởng	Biến mã hóa	Các điểm quy hoạch bậc hai					Mức quy hoạch (ô)
		-1.414	-1	0	+1	+1.414	
SiO_2/TKL	X_1	0.409	0.43	0.48	0.53	0.55	0.05
TiO_2/TKL	X_2	0.649	0.67	0.72	0.77	0.79	0.05

Bảng 9. Kế hoạch thực nghiệm

STT	Biến mã		Biến thực		Cấp phối thực nghiệm, (g)						Y ₁ (%)	Y ₂ (%)
	X ₁	X ₂	SiO ₂ / TKL	TiO ₂ / TKL	SiO ₂	TiO ₂	5040	NXZ	Pg	CTM _{sd}		
1	+1	+1	0.63	0.77	4.8	7.2	0.22	0.26	4.4	82.12	63.3	5.7
2	-1	+1	0.43	0.77	4.3	7.7	0.22	0.26	4.4	83.12	74.9	7.5
3	+1	-1	0.53	0.67	5.3	6.7	0.22	0.26	4.4	83.12	70.7	7.3
4	-1	-1	0.43	0.67	4.3	6.7	0.22	0.26	4.4	84.12	72.9	8.1
5	+1.414	0	0.55	0.72	5.5	7.2	0.22	0.26	4.4	82.42	66.8	4.9
6	-1.414	0	0.409	0.72	4.09	7.2	0.22	0.26	4.4	83.83	79.8	7.5
7	0	+1.414	0.48	0.79	4.8	7.9	0.22	0.26	4.4	82.42	65.9	4.5
8	0	-1.414	0.48	0.649	4.8	6.49	0.22	0.26	4.4	83.83	78.9	7.6
9	0	0	0.48	0.72	4.8	7.2	0.22	0.26	4.4	83.12	74.5	3.2
10	0	0	0.48	0.72	4.8	7.2	0.22	0.26	4.4	83.12	72.6	3.9
11	0	0	0.48	0.72	4.8	7.2	0.22	0.26	4.4	83.12	75.8	3.7
12	0	0	0.48	0.72	4.8	7.2	0.22	0.26	4.4	83.12	81.9	5.1
13	0	0	0.48	0.72	4.8	7.2	0.22	0.26	4.4	83.12	79.7	2.9

Ghi chú: Hiệu suất tự làm sạch: Y₁; Độ truyền tia UV: Y₂

Số điểm thí nghiệm là $N = 2^k + 2k + m = 2^2 + 2 \cdot 2 + 5 = 13$ thí nghiệm.

Trong đó: Số thí nghiệm lặp ở mức tâm kế hoạch là $m=5$.

Xây dựng mô hình quy hoạch thực nghiệm tâm xoay hai mức bậc 2 hai biến. Giá trị của biến mã được chọn ở mức thấp (-1) và mức cao (+1), tại tâm quy hoạch thực nghiệm (0) và giá trị các trục X₁ và X₂ (+∞, -∞) để đảm bảo tính quay được của quy hoạch trục giao tâm xoay.

- Kết quả hiệu suất tự làm sạch:

Từ các kết quả thực nghiệm trên, tìm được phương trình hồi qui hiệu suất tự làm sạch (Y₁) sau khi loại bỏ các hệ số vô nghĩa và kiểm tra tính tương hợp Fisher.

$$Y_1 = 85.9 - 4.02x_1 - 2.97x_2 - 8.94x_1^2 - 9.44x_2^2$$

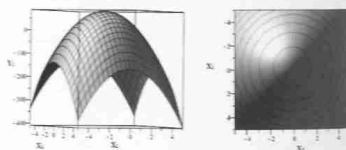
Sử dụng phần mềm Maple vẽ phương trình trên thu được bề mặt biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ TiO₂/TKL và tỷ lệ SiO₂/TKL đến hiệu suất tự làm sạch của màng phủ như Hình 2.

- Kết quả độ truyền tia UV:

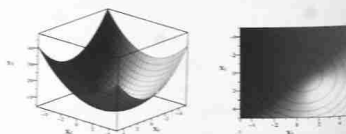
Từ các kết quả thực nghiệm trên, tìm được phương trình hồi qui độ truyền tia UV (Y₂) sau khi loại bỏ các hệ số vô nghĩa và kiểm tra tính tương hợp Fisher.

$$Y_2 = 4.562 - 0.784x_1 - 0.823x_2 + 0.768x_1^2 + 0.683x_2^2$$

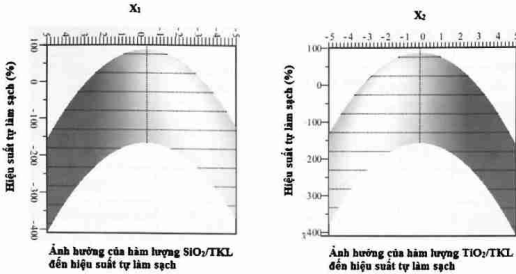
Sử dụng phần mềm Maple vẽ phương trình trên thu được bề mặt biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ TiO₂/TKL và tỷ lệ SiO₂/TKL đến độ truyền tia UV của màng phủ như Hình 3.



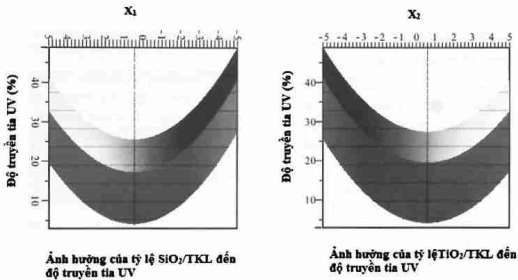
Hình 2. Bề mặt biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ TiO₂/TKL và tỷ lệ SiO₂/TKL đến hiệu suất tự làm sạch của màng phủ



Hình 3. Bề mặt biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ TiO₂/TKL và tỷ lệ SiO₂/TKL đến độ truyền tia UV của màng phủ



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ TiO_2 và SiO_2 đến hiệu suất tự làm sạch của màng phủ



Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ TiO_2 và SiO_2 đến độ truyền tia UV của màng phủ

* Kết luận

- Hàm hồi qui về hiệu suất tự làm sạch đạt giá trị cực đại tại điểm $X_1 = -0,3$; $X_2 = -0,18$. Do đó, khi thay giá trị của biến hồi qui vào phương trình thu được hiệu suất tự làm sạch (Y_1) = 86,5; độ truyền tia UV (Y_2) = 5,01.

- Hàm hồi qui về độ truyền tia UV đạt giá trị cực tiểu tại điểm $X_1 = 0,45$; $X_2 = 0,6$. Do đó, khi thay giá trị của biến hồi qui vào phương trình thu được hiệu suất tự làm sạch (Y_1) = 77,68; độ truyền tia UV (Y_2) = 4,12.

Từ mục tiêu đề tài đặt ra, cần phải lựa chọn tỷ lệ phụ gia tự làm sạch, cần tia UV sao cho đạt hiệu suất tự làm sạch cao (> 70%) và độ truyền tia UV thấp (độ truyền tia UV ≤ 5%). Từ kết quả theo phương trình hồi qui, đề tài nhận thấy kết quả phù hợp đạt được tại $X_1 = 0,45$; $X_2 = 0,6$.

Kết quả cấp phối tối ưu như bảng 10.

Bảng 10. Cấp phối tối ưu chế tạo dung dịch phủ kính tự làm sạch, cần tia UV

Biến mã		Tỷ lệ		Cấp phối tối ưu (g)					
X_1	X_2	SiO_2/TKL	TiO_2/TKL	SiO_2	TiO_2	5040	NXZ	PG	CTM _{bd}
0,45	0,6	0,502	0,75	5,02	7,5	0,22	0,26	4,4	82,6

Bảng 11. Tính chất của màng phủ tự làm sạch, cản tia UV có so sánh với mẫu đối chứng

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị đo	Mức chất lượng			Phương pháp thử
			Clean seal B	TitanProtect® TA2210	Màng phủ của đề tài	
1	Độ truyền quang	%	77,9	78,9	78,2	TCVN 7737-2007
2	Độ truyền tia UV	%	5,7	4,6	4,5	TCVN 7737-2007
3	Độ bền nước	h	800	>1000	>1000	TCVN 8653-2:2012
4	Hiệu suất làm sạch	%	77,5	79,8	77,8	Phương pháp phòng thí nghiệm
5	Độ bền nhiệt ẩm, sau 21 ngày		Bề mặt màng không bị phồng rộp rạn nứt	Bề mặt màng không bị phồng rộp rạn nứt	Bề mặt màng không bị phồng rộp rạn nứt	TCVN 9405:2012

3.3. Tính chất của màng phủ tự làm sạch, cản tia UV trên cơ sở polyme vô cơ tự chế tạo

Sau khi lựa chọn được thành phần chính tối ưu là hàm lượng TiO_2 và SiO_2 , sử dụng cấp phối như Bảng 10 để sản xuất dung dịch tự làm sạch, cản tia UV. Sau đó, tiến hành kiểm tra tính chất của màng phủ, kết quả được thể hiện trong bảng 11.

Từ kết quả trong Bảng 11 nhận thấy dung dịch clean seal B có độ bền nước thấp hơn so với sản phẩm của đề tài chế tạo. Các tính chất tự làm sạch, độ truyền quang của sản phẩm nghiên cứu thấp hơn không đáng kể so với màng phủ TitanProtect® TA2210 và tương đương so với clean seal B. Nhìn chung, sản phẩm nghiên cứu được có chất lượng tương đương so với sản phẩm thương mại nước ngoài TitanProtect® TA2210 và tốt hơn so với sản phẩm clean seal B.

4. Kết luận

- Đã chế tạo được chất tạo màng polymer vô cơ phù hợp để chế tạo màng phủ tự làm sạch cho kính có độ bám dính tốt, truyền quang cao. Các điều kiện công nghệ tối ưu là: tốc độ khuấy 500 vòng/phút; thời gian khuấy là 4 giờ.

- Đã sử dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm để tìm ra hàm lượng phụ gia tự làm sạch, cản tia UV tối ưu đó là:

- + Hàm lượng nano SiO_2 sử dụng là 5,02% theo khối lượng;
- + Hàm lượng nano TiO_2 sử dụng là 7,5% theo khối lượng.

- Các chỉ tiêu kĩ thuật của màng phủ nghiên cứu đạt các mức đăng kí trong đề cương và tương đương với sản phẩm thương mại TitanProtect® TA2210 và Clean seal B./.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H.-Gläser, Consultant, Interpane E&B, Lauenförde, Germany; and B. Szyszka, History of Glass Coating for Architectural Glazing, Fraunhofer Institute of Surface Engineering and Thin Films (IST), Braunschweig, Germany.
- [2]. Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, Large area glass coating, Dresden, 2005.
- [3]. Giang Thị Kim Liên, Bài giảng quy hoạch thực nghiệm, Đại học Đà Nẵng, 2010.
- [4]. R. Parker, J. Howes, Coated articles and methods for the preparation thereof, US 4844983, 1989.
- [5]. S. Watanabe, I. Ibuki, Polyisocyanate composition having high emulsifiability and stability, and aqueous coating composition comprising the composition, US 5852111, 1998.
- [6]. J. Kaetsu, M. Yoshida, New coating materials and their preparation by radiation polymerization - antifogging coating composition, Journal of Applied Polymer Science, 24 (1) (1979), 235.
- [7]. R. Kasemann, H. Schmidt, Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites, New Journal of Chemistry, 18 (10), (1994) 1117.
- [8]. J.R. Kleer, Aqueous compositions containing colloidal silica and compounds with alkoxysilane and/or silanol groups, US 6063863, 2000.
- [9]. J.M. Bravet, Process for producing a transparent polyurethane film with energy-absorbing and antifogging properties, US 5116442, 1992.