

ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ CÔNG NGHỆ PHÂN TÁN NANO TITANDIOXID (TiO₂) ĐẾN CHẤT LƯỢNG MÀNG TRANG SỨC TRÊN SẢN PHẨM GỖ

Phạm Thị Ánh Hồng¹, Cao Quốc An²

^{1,2}Trường Đại học Lâm nghiệp

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ đến chất lượng màng trang sức trên bề mặt gỗ. Vật liệu nano TiO₂ được phân tán trong dung môi Butyl acetate có chất hoạt động bề mặt LAS ở các nồng độ 0,05%; 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,25% trong các mức thời gian 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ bằng sóng siêu âm và thiết bị khuấy từ, sau đó bổ sung phần sơn bóng PU, chất cứng PU và khuấy đều với tốc độ 200 - 300 vòng/phút trong 15 phút. Dung dịch chất phủ này được phun lên bề mặt các mẫu gỗ. Kết quả cho thấy, độ hấp thụ tia cực tím của dung dịch sơn PU có phối trộn nano TiO₂ rất mạnh so với dung dịch sơn PU đối chứng. Chất lượng màng sơn PU-TiO₂ đã cải thiện đáng kể hơn so với màng sơn PU đối chứng: Độ cứng tăng từ 3,29 lên 4,09 H; tỷ lệ tổn thất khối lượng do mài mòn giảm từ 0,1305% xuống 0,1057%; độ bền hoá chất và nước tăng từ mức 4,01 đến mức 5; độ lệch màu ΔE cũng giảm từ 14,85 xuống 9,62, không có hiện tượng nứt hay bong tróc của màng sơn PU-TiO₂ trên bề mặt gỗ; đồng thời không có sự thay đổi đáng kể về cường độ hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các nhóm chức cấu trúc hóa học trong màng sơn PU phối trộn với nano TiO₂. Như vậy, để đảm bảo chất lượng trang cho sản phẩm gỗ và đem lại hiệu quả kinh tế nên sử dụng nano TiO₂ ở nồng độ 0,158% và phân tán trong 3,651 giờ là thích hợp.

Từ khóa: Dung môi, màng phủ, nano TiO₂, phân tán, sản phẩm gỗ.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trang sức sản phẩm gỗ là công đoạn quan trọng trong sản xuất đồ mộc với mục đích làm tăng tính thẩm mỹ và bảo quản sản phẩm. Nó có thể tiến hành trước hoặc sau khi lắp ráp thành sản phẩm. Hiện nay, có rất nhiều loại chất phủ lỏng được dùng trong ngành gỗ như Nitrocellulose, Polyurethane (PU), Ankyde... Trong đó, PU được sử dụng phổ biến nhất để trang sức sản phẩm gỗ bởi chúng có nhiều ưu điểm như màng sơn khô nhanh, bám dính tốt, phẳng mịn, có độ cứng và độ bóng cao, giá thành phù hợp. Tuy nhiên, loại sơn này có nhược điểm là chịu ánh sáng tự nhiên kém nên màng sơn dễ bị biến màu, khả năng kháng ẩm và hóa chất không cao. Do đó, việc nghiên cứu giải pháp nâng cao chất lượng màng sơn PU trên bề mặt gỗ là rất cần thiết và có ý nghĩa.

Titanium dioxide (TiO₂) là một vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng, màu trắng, từ lâu đã được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp như: sơn, nhựa, giấy, mỹ phẩm, dược phẩm... Nó là vật liệu không độc hại, thân thiện với môi trường, có tính ổn định hóa học cao (Kim và cộng sự, 2005), có khả năng kháng khuẩn, diệt

nấm mốc và tự làm sạch bề mặt (P A Charpentier và cộng sự, 2012; Yixing Tang, 2013) và chống được tia UV (Thien Vuong Nguyen et al, 2016; Mirela Vlad, 2009), có khả năng kháng ẩm, cải thiện độ bền bám dính, độ bền va đập (Thien Vuong Nguyen et al., 2016), có tác dụng làm sạch không khí, làm sạch nước và có giá thành thấp. Xuất phát từ những lý do trên, tác giả đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ phân tán nano TiO₂ đến chất lượng màng trang sức trên bề mặt gỗ.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Gỗ sử dụng cho nghiên cứu là Keo lai (*Acacia auriculiformis x mangium*) có $\gamma = 0,58 \text{ g/cm}^3$, độ tuổi 12 - 14 năm khai thác tại Hòa Bình;

Sơn PU 2 thành phần (sơn lót, sơn bóng) và chất cứng PU của hãng Oseven; Dung môi Butyl axetate có độ tinh khiết 99,5%; Chất hoạt động bề mặt Linear alkyl benzen sunfonic acid (Las);

Hạt nano Titanium dioxide (TiO₂) kích thước 40 nm mua tại Chiết Giang, Trung Quốc, có độ tinh khiết 98%, màu trắng, dạng bột mịn;

Thiết bị sử dụng: Sử dụng thiết bị sóng siêu âm Ultrasonic Cleaner model PS-40 của Trung Quốc, thiết bị khuấy từ Hot & Magnetic Stirrer model MS-300HS của Hàn Quốc, thiết bị phun sơn tự động Cefla Mito K 01 gồm 4 súng phun;

Địa điểm thí nghiệm: Viện Công nghiệp gỗ, Công ty TNHH công nghệ Delta Việt Nam; Công ty TNHH Xây dựng xuất nhập khẩu Hà Lâm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu nhóm tác giả đã tiến hành thí nghiệm đa yếu tố.

Yếu tố cố định: Dung môi phân tán Butylacetate đã có chất hoạt động bề mặt LAS (tỷ lệ nano TiO₂ và chất LAS là 1:2 tính theo khối lượng), tốc độ phân tán 400 - 600 vòng/phút và phân tán ở nhiệt độ thường 25 ± 2°C. Áp suất phun 0,2 MPa đối với sơn lót, sơn màu và 0,18 MPa đối với sơn bóng; Tốc độ

súng phun sơn lót, sơn màu, sơn bóng: 70 m/phút; Tốc độ băng tải: 4,8 m/phút; Khoảng cách phun: 20 cm; Độ nhớt khi phun của sơn lót, sơn màu: 40 mPa.s, sơn bóng 37 mPa.s, hướng súng phun đi 2 chiều.

Yếu tố thay đổi: Nồng độ nano TiO₂ ở 5 mức: 0,05%; 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,25%; Thời gian phân tán nano: 1 giờ; 2 giờ; 3 giờ; 4 giờ; 5 giờ.

Trên cơ sở lý thuyết quy hoạch thực nghiệm, nhóm tác giả áp dụng kế hoạch trung tâm hợp thành trực giao với các yếu tố đã đủ để xác định ảnh hưởng của 2 yếu tố áp suất và tốc độ phun đến một số chỉ tiêu chất lượng màng trang sức. Kế hoạch thực nghiệm bậc 2 được thực hiện ở các mức: Mức trên (+1); mức dưới (-1); mức trung gian (0); các mức sao mở rộng (+α), (-α). Đó đó, ta có bảng thực nghiệm theo phần mềm xử lý OPT như ở bảng 1.

Bảng 1. Ma trận quy hoạch thực nghiệm

N _o	Dạng mã		Dạng thực	
	X ₁	X ₂	Nồng độ nano TiO ₂ (C, %)	Thời gian phân tán (τ, giờ)
1	-1	-1	0,1	2
2	+1	-1	0,2	2
3	-1	+1	0,1	4
4	+1	+1	0,2	4
5	-α	0	0,05	3
6	+α	0	0,25	3
7	0	-α	0,15	1
8	0	+α	0,15	5
9	0	0	0,15	3

* Các bước tiến hành thực nghiệm tạo mẫu nghiên cứu:

Gỗ tròn Keo lai được tiến hành xẻ thanh (xẻ phá, xẻ lại), sấy đến độ ẩm 10 ± 2%, sau đó bào bốn mặt và đánh nhẵn đạt ∇8 (R_{max} ≤ 60 μm) có kích thước: dài x rộng x dày = 350 x 100 x 18 mm, bề mặt phải sạch bụi.

Tiến hành phân tán nano TiO₂ vào dung môi Butyl acetate đã có chất hoạt động bề mặt LAS bằng thiết bị sóng siêu âm kết hợp với thiết bị khuấy từ với tốc độ 400 - 600 vòng/phút ở nhiệt độ thường (theo các chế độ ở bảng 1). Sau đó, bổ sung phần sơn bóng và chất cứng PU và khuấy đều bằng máy khuấy từ với tốc

độ 200 - 300 vòng/phút trong 15 phút.

Các bước công nghệ trang sức bề mặt gỗ bằng sơn PU và PU-TiO₂:

Bước 1: Xử lý bề mặt sản phẩm gỗ: chà nhám bề mặt gỗ bằng loại giấy 120#, 180#, 240#, 320#, sau đó làm sạch bụi gỗ và kiểm tra độ nhẵn, độ ẩm.

Bước 2: Sơn lót (2 lớp): Tỷ lệ pha sơn: Sơn lót (2) + Cứng (1) + Dung môi (2,5) (theo tỷ lệ khối lượng). Sau mỗi lần sơn lót cần sấy khô và chà nhám màng sơn.

Bước 3: Sấy khô và chà nhám màng sơn lót: Các mẫu gỗ sau khi sơn lót xong để hong phơi tự nhiên trên các giá ở nhiệt độ thường T = 25

± 2°C, độ ẩm không khí 65 ± 5%. Sau khi khô hoàn toàn, tiến hành chà nhám bằng loại giấy nhám 400#, sau đó làm sạch bụi và kiểm tra chất lượng.

Bước 4: Sơn màu: Tỷ lệ pha sơn: Sơn lót (2) + Cứng (1) + Dung môi (2,5) + tinh màu (theo tỷ lệ khối lượng); Độ nhớt phun: 40 mPa.s; Áp suất phun: 0,2 MPa;

Bước 5: Sấy khô: Các mẫu gỗ sau khi sơn màu cũng để hong phơi tự nhiên trên giá ở nhiệt độ thường T = 25 ± 2°C, độ ẩm không khí 65 ± 5%.

Bước 6: Sơn bóng: Sơn PU bóng đã phối trộn với nano TiO₂. Tỷ lệ pha: Sơn bóng (2) + Cứng (1) + Dung môi (3) (theo tỷ lệ khối lượng);

Bước 7: Sấy khô và kiểm tra chất lượng sản phẩm: Sấy màng sơn khô hoàn toàn, sau đó ổn định mẫu và cắt mẫu theo các tiêu chuẩn để kiểm tra chất lượng sản phẩm.

*** Tiêu chuẩn và phương pháp kiểm tra chất lượng màng trang sức trên sản phẩm gỗ:**

Đo độ hấp thụ tia UV của dung dịch sơn PU và PU phối trộn nano TiO₂ được kiểm tra bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, Model UVS-2800, hãng Labomed-Mỹ, dải quét bước sóng từ 190 nm đến 900 nm và sử dụng Cuvet thạch anh để đo mẫu. Độ cứng của màng sơn được kiểm tra theo ASTM D 3363; Độ mài mòn của màng sơn theo EN 1339:2000; độ bền hóa chất của màng sơn theo DIN 68861-1 (nhóm 1A).

Khả năng chống biến màu của màng sơn kiểm tra bằng đèn UV công suất 40 W, bước

sóng 350 nm; khoảng cách từ đèn tới bề mặt mẫu: 50 mm, thời gian chiếu tia UV: 960 giờ. Khả năng chống biến màu của mẫu gỗ đã sơn phủ được đánh giá bằng sự chênh lệch giữa các chỉ số màu sắc bề mặt của mẫu trước và sau khi chiếu tia UV ở các thời điểm 6 giờ, 12 giờ, 24 giờ, 48 giờ, 72 giờ, 96 giờ, 144 giờ, 192 giờ, 240 giờ, 312 giờ, 384 giờ, 456 giờ, 528 giờ, 600 giờ, 672 giờ, 750 giờ, 816 giờ, 888 giờ, 960 giờ. Các chỉ số L*, a*, b* được đo bằng máy đo màu sắc BYK của hãng sản xuất BYK-Gardner tại Đức, đo 3 điểm trên 1 mẫu để xác định giá trị trung bình, sau đó tính các chỉ số màu theo công thức:

$$\Delta L^* = L^*_{UV} - L^*_o \tag{1}$$

$$\Delta a^* = a^*_{UV} - a^*_o \tag{2}$$

$$\Delta b^* = b^*_{UV} - b^*_o \tag{3}$$

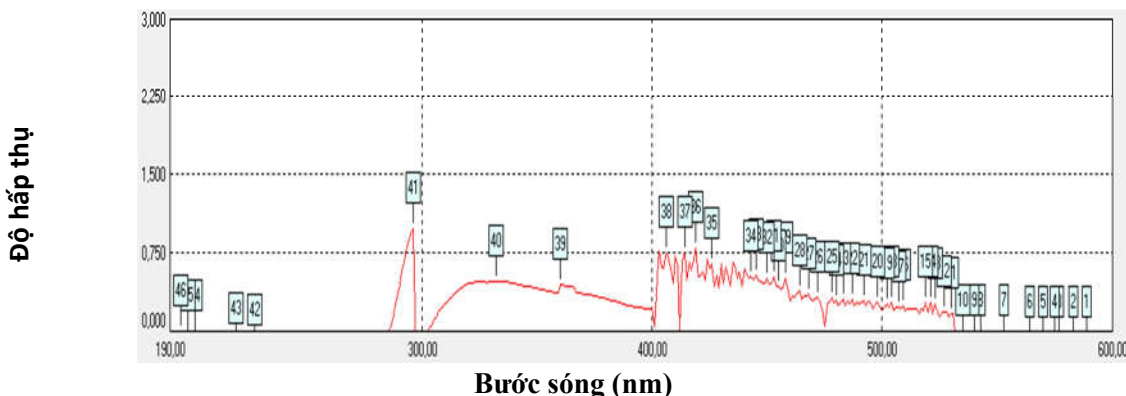
$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \tag{4}$$

Trong đó: L*_o - Độ sáng màu của mẫu trước khi chiếu UV, L*_{UV} - Độ sáng màu của mẫu sau khi chiếu UV, a*_o - Chỉ số a* của mẫu trước khi chiếu UV, a*_{UV} - Chỉ số a* của mẫu sau khi chiếu UV, b*_o - Chỉ số b* của mẫu trước khi chiếu UV, b*_{UV} - Chỉ số b* của mẫu sau khi chiếu UV. Số liệu trong nghiên cứu được xử lý bằng phần mềm excel và phần mềm OPT.

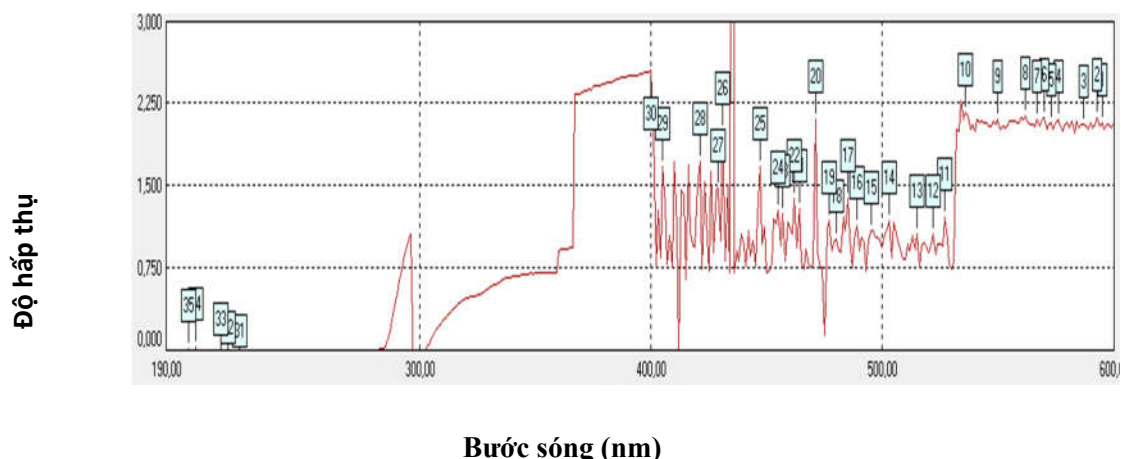
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phổ UV-Vis của dung dịch sơn PU đối chứng và PU kết hợp với nano TiO₂

Kết quả phổ UV-Vis của dung dịch sơn PU đối chứng và PU phối hợp nano TiO₂ được trình bày ở hình 1, 2.



Hình 1. Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch sơn PU đối chứng



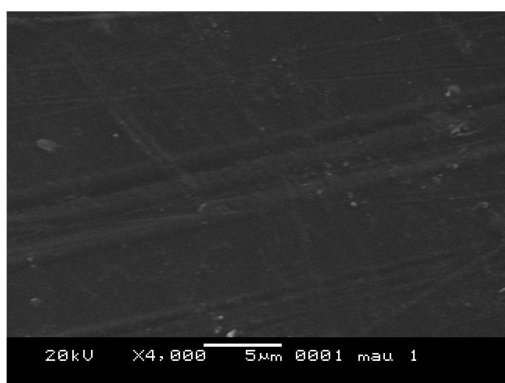
Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch sơn PU phối trộn nano TiO₂ ở nồng độ 0,15%

Qua kết quả ở hình 1, 2 cho thấy, độ hấp thụ tia cực tím của dung dịch sơn PU kết hợp với nano TiO₂ ở nồng độ 0,15% rất mạnh so với dung dịch sơn PU đối chứng. Các hạt nano TiO₂ khi hấp thụ tia cực tím đã tạo ra hiệu ứng che chắn tia UV cho lớp phủ polyme, do đó lớp phủ PU có nano có khả năng chống lại tác nhân gây lão hóa (tia UV) tốt hơn so với lớp

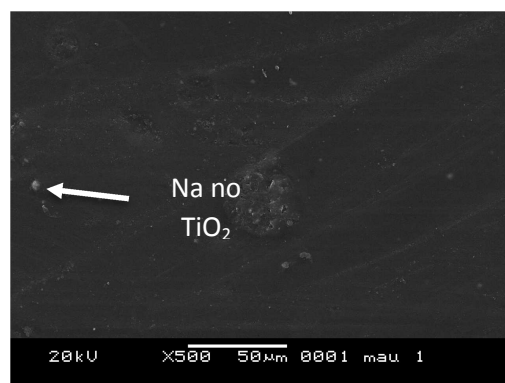
phủ PU đối cứng (Thien Vuong Nguyen et al., 2016).

3.2. Xác định sự tồn tại hạt nano TiO₂ trong màng sơn PU trên bề mặt gỗ

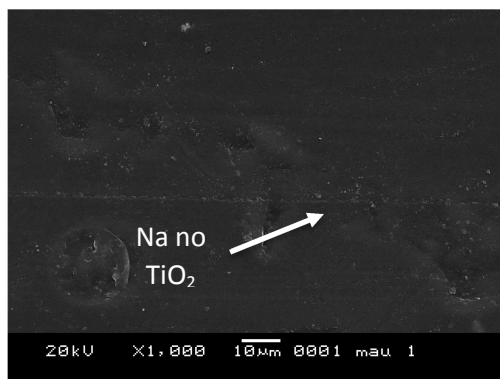
Kết quả phân tích cấu tạo hiển vi của màng sơn PU trước và sau khi phối trộn với vật liệu nano TiO₂ được thể hiện từ hình 3 đến hình 12.



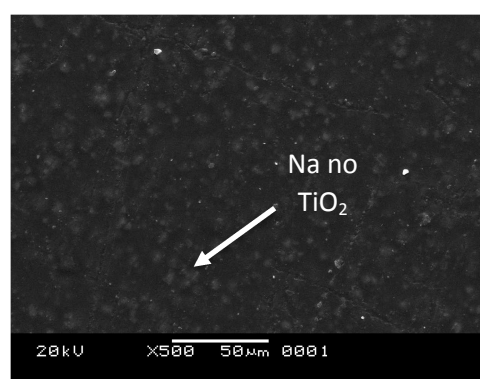
Hình 3. Ảnh SEM của màng sơn PU đối chứng (x4000)



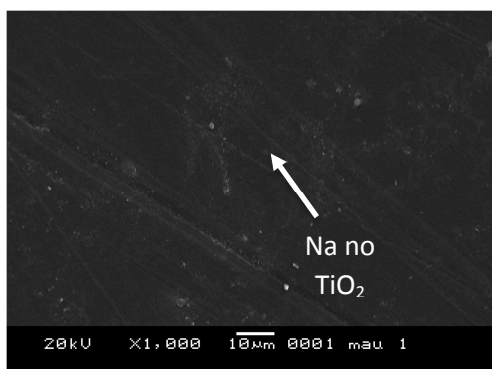
Hình 4. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,05% phân tán trong 3 giờ (x500)



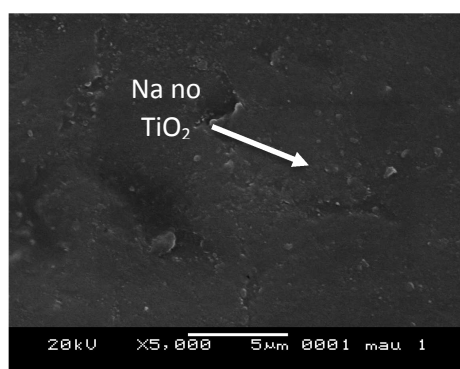
Hình 5. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,1% phân tán trong 3 giờ (x1000)



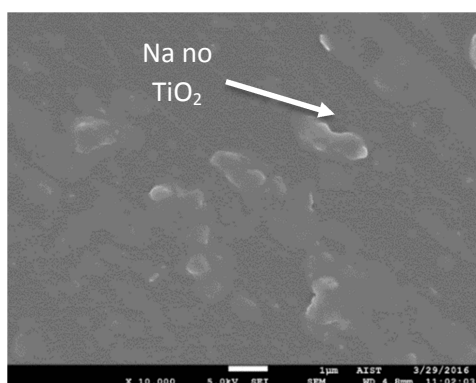
Hình 6. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,15% phân tán trong 3 giờ (x500)



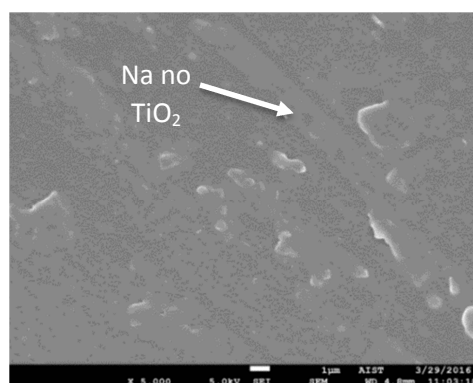
Hình 7. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,15% phân tán trong 4 giờ (x1000)



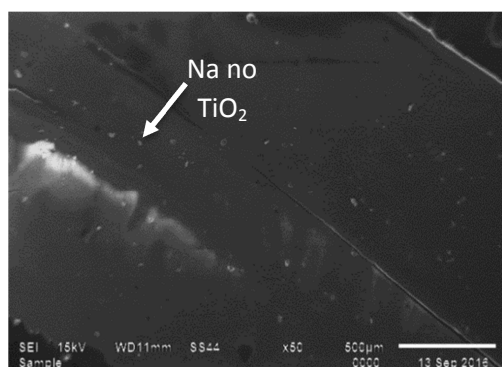
Hình 8. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,15% phân tán trong 5 giờ (x5.000)



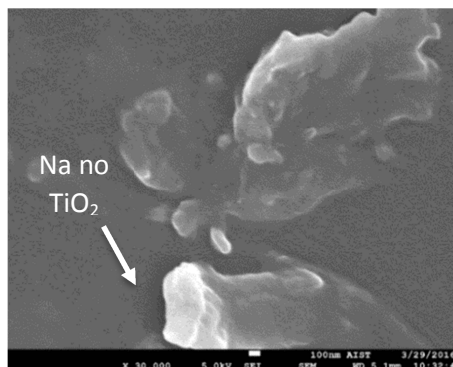
Hình 9. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,2% phân tán trong 3 giờ (x10.000)



Hình 10. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,25% phân tán trong 3 giờ (x5000)



Hình 11. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,15% phân tán trong 1 giờ (x500)



Hình 12. Ảnh SEM của màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,15% phân tán trong 2 giờ (x30.000)

Kích thước của các hạt nano rất nhỏ cho phép chúng xâm nhập vào những lỗ siêu nhỏ, các vùng mao dẫn trong mạng polyme (Thien Vuong Nguyen et al., 2016). Qua các hình ảnh SEM cho thấy, trạng thái bề mặt của màng sơn PU đối chứng và màng PU-TiO₂ trên bề mặt gỗ đều không có hiện tượng nứt, bong tróc. Điều này cho thấy, khi bổ sung vật liệu nano TiO₂ ở các nồng độ và thời gian nghiên cứu vào trong sơn PU chưa ảnh hưởng rõ rệt đến mối liên kết tạo mạng của hệ polyme giữa các nhóm chức NCO (isocyanate) với OH (hydroxyl) của

màng sơn. Mặt khác, màng sơn PU đối chứng (hình 3) trơn mịn, đồng nhất một màu đen, còn màng sơn PU-TiO₂ ở các nồng độ 0,05%; 0,1% và 0,15% phân tán ở thời gian 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ cũng trơn mịn và có các hạt nano TiO₂ màu trắng phân tán đều, không có sự kết tụ của hạt nano trong màng sơn PU (từ hình 4 đến hình 8). Tuy nhiên, màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,2% và 0,25% phân tán trong 3 giờ hoặc ở nồng độ 0,15% phân tán trong 1 giờ, 2 giờ vẫn còn có sự khác biệt lớn về màu sắc, cụ thể trong màng sơn vẫn xuất hiện các vết màu

trắng của vật liệu TiO₂, điều này cho thấy các hạt nano TiO₂ phân tán không đều, vẫn còn hiện tượng kết tụ thành từng đám trong màng sơn PU (từ hình 9 đến hình 12). Nguyên nhân dẫn đến hiện tượng này có thể là do thời gian phân tán chưa phù hợp.

3.3. Ảnh hưởng đến độ cứng của màng trang sức

Thông qua xử lý hồi quy bằng phần mềm OPT xây dựng được phương trình tương quan giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ

cứng màng trang sức (công thức 5a và 5b).

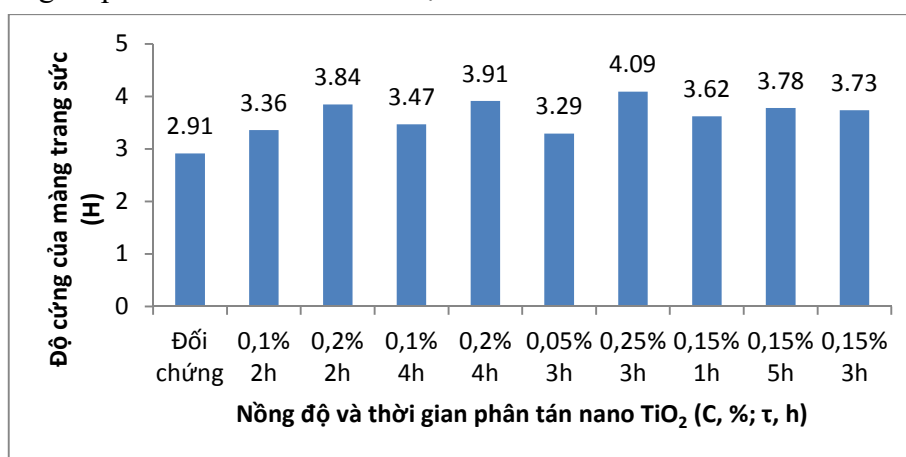
Phương trình dạng mã:

$$Y = 2,575 + 5,011X_1 - 0,083X_1^2 + 0,075X_2 - 0,250X_2X_1 + 0,003X_2^2 \quad (5a)$$

Phương trình dạng thực:

$$Y = -23,417 + 167,899C - 33,320C^2 + 0,733\tau - 1,000C\tau + 0,0001\tau^2 \quad (5b)$$

Đồ thị quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ cứng của màng trang sức được thể hiện ở hình 13.



Hình 13. Biểu đồ quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ cứng của màng trang sức

Kết quả phân tích phương sai (Anova) độ cứng của màng trang sức ở các nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂: F = 13,868; Fcrit = 1,947348 (F > Fcrit), điều này chứng minh rằng độ cứng của màng trang sức giữa các nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ đã có sự sai khác và hệ số của phương trình đều có ý nghĩa.

Qua biểu đồ ở hình 13 nhận thấy, độ cứng màng sơn PU-TiO₂ cao hơn màng sơn PU đối chứng vì bản thân nano TiO₂ là một ô xít kim loại nên có độ cứng cao. Khi thay đổi nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂, độ cứng của màng sơn PU-TiO₂ cũng được cải thiện, tăng từ 3,29 lên 4,09 H (tăng 11,55% đến 28,85% so với màng sơn PU đối chứng). Cụ thể là khi nồng độ và thời gian phân tán nano tăng thì độ cứng của màng trang sức tăng. Ngược lại, khi nồng độ và thời gian phân tán nano giảm, độ cứng của màng trang sức giảm. Tuy nhiên, độ cứng của màng sơn PU-TiO₂ ở các chế độ (nồng độ 0,2% phân tán trong 2 giờ; nồng độ 0,25% phân tán 3 giờ; nồng độ 0,15% phân tán

1 giờ) không đều bởi khi nồng độ nano TiO₂ tăng lên, thời gian phân tán ngắn thì các hạt nano phân tán không đều trong màng sơn PU (theo kết quả chụp SEM từ hình 9 đến hình 12).

3.4. Ảnh hưởng đến khả năng chịu mài mòn của màng trang sức

Thông qua xử lý hồi quy bằng phần mềm OPT xây dựng được phương trình tương quan giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với tỷ lệ khối lượng tổn thất do mài mòn của màng trang sức (công thức 6a và 6b).

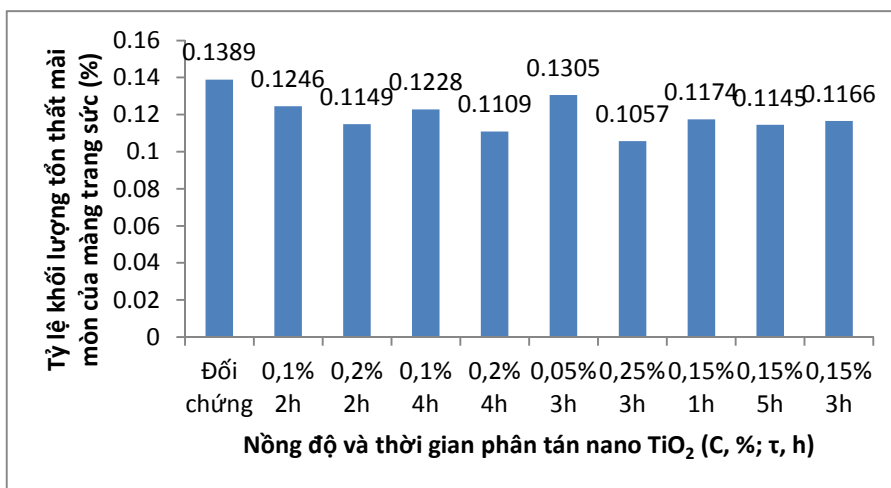
Phương trình dạng mã:

$$Y = 0,217 - 1,003X_1 + 1,972X_1^2 - 0,012X_2 + 0,117X_2X_1 - 0,001X_2^2 \quad (6a)$$

Phương trình dạng thực:

$$Y = 26,168 - 288,915C + 788,879C^2 - 0,391\tau + 2,334C\tau - 0,001\tau^2 \quad (6b)$$

Đồ thị quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với tỷ lệ khối lượng tổn thất do mài mòn của màng trang sức được thể hiện ở hình 14.



Hình 14. Biểu đồ quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với tỷ lệ khối lượng tổn thất do mài mòn của màng trang sức

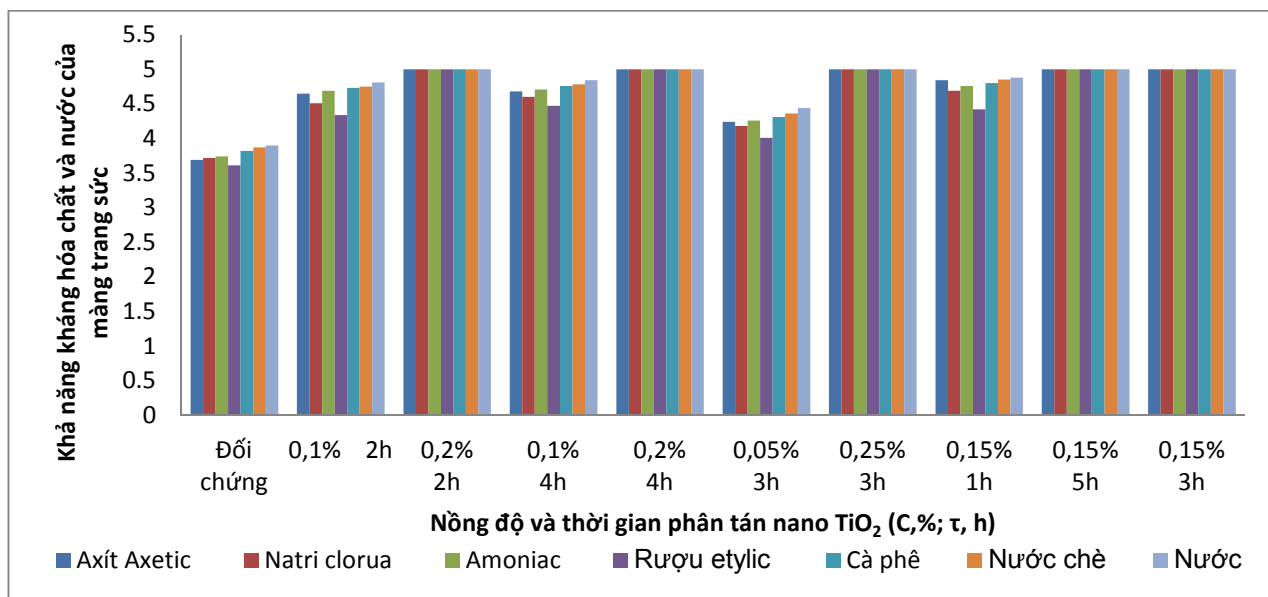
Kết quả phân tích phương sai (Anova) tỷ lệ khối lượng tổn thất do mài mòn của màng trang sức ở các nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂: F = 46,599; Fcrit = 1,947348 (F > Fcrit), điều này chứng minh rằng tỷ lệ khối lượng tổn thất do mài mòn của màng trang sức giữa các nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ đã có sự sai khác và hệ số của phương trình đều có ý nghĩa.

Từ kết quả cho thấy, tỷ lệ tổn thất khối lượng do mài mòn của màng sơn PU-TiO₂ thấp hơn so với màng sơn PU đối chứng (hình 14). Nguyên nhân do nano TiO₂ là một ô xít kim loại có độ cứng tương đối cao nên khi cho nano TiO₂ vào trong sơn đã cải thiện được độ mài mòn của màng sơn. Khi nồng độ và thời

gian phân tán nano TiO₂ thay đổi thì tỷ lệ tổn thất do mài mòn của màng sơn PU-TiO₂ cũng giảm từ 0,1305% xuống 0,1057% (giảm 23,90% xuống 6,05% so với màng sơn PU đối chứng). Tuy nhiên, tỷ lệ tổn thất khối lượng do mài mòn của màng sơn PU-TiO₂ ở các chế độ (nồng độ 0,2% phân tán 2 giờ; nồng độ 0,25% phân tán 3 giờ; nồng độ 0,15% phân tán 1 giờ) không đều bởi khi nồng độ nano TiO₂ tăng, thời gian phân tán ngắn thì các hạt nano phân tán không đều trong màng sơn PU (kết quả chụp SEM từ hình 9 đến hình 12).

3.5. Ảnh hưởng đến độ bền hóa chất và nước

Mối quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ bền hóa chất và nước của màng trang sức được thể hiện ở hình 15.



Hình 15. Biểu đồ quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ bền hóa chất và nước

Qua biểu đồ ở hình 15 cho thấy, màng sơn PU-TiO₂ có khả năng kháng hoá chất và nước tốt hơn so với màng sơn PU đối chứng, thể hiện rõ nhất ở các nồng độ 0,15%; 0,2%; 0,25% phân tán trong thời gian 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ đều đạt mức 5 tương ứng với màng sơn không bị thay đổi về màu sắc, độ bóng và cấu trúc bề mặt. Khi thay đổi nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂, độ bền hoá chất và nước của màng sơn PU-TiO₂ cũng được thay đổi đáng kể so với màng sơn đối chứng. Cụ thể là khả năng kháng dung dịch axit của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,24 lên mức 5; Khả năng kháng dung dịch Natri clorua của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,18 lên mức 5; Khả năng kháng dung dịch Amoniac của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,26 lên mức 5; Khả năng kháng dung dịch Rượu etylic của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,01 lên mức 5; Khả năng kháng dung dịch cà phê của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,31 lên mức 5; Khả năng kháng dung dịch nước chè của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,36 lên mức 5; Khả năng kháng dung dịch nước của màng sơn PU-

TiO₂ tăng từ mức 4,44 lên mức 5. Nguyên là do nano TiO₂ là một chất trơ về mặt hóa học, không tan trong axit, bazơ, kỵ nước, có khả năng diệt khuẩn và tự làm sạch bề mặt. Điều này cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của Yixing Tang (2013), P A Charpentier và cộng sự (2012), Kim và cộng sự (2005).

3.6. Ảnh hưởng đến khả năng chống tia UV của màng trang sức

Thông qua xử lý hồi quy bằng phần mềm OPT xây dựng được phương trình tương quan giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với khả năng chống tia UV của màng trang sức (công thức 7a và 7b).

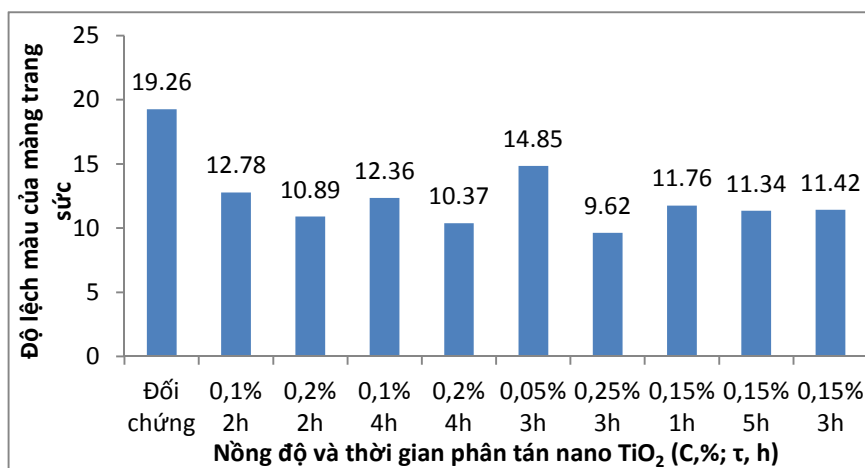
Phương trình dạng mã:

$$Y = 17,161 - 44,428X_1 + 65,833X_1^2 - 0,226X_2 + 0,100X_2X_1 + 0,017X_2^2 \quad (7a)$$

Phương trình dạng thực:

$$Y = 34,342 - 184,288C + 263,332C^2 - 0,186\tau + 0,400C\tau - 0,0007\tau^2 \quad (7b)$$

Đồ thị quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ lệch màu ΔE của màng trang sức được thể hiện ở hình 16.



Hình 16. Biểu đồ quan hệ giữa nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ với độ lệch màu

Kết quả phân tích phương sai (Anova) độ lệch màu ΔE của màng trang sức ở các nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂: F = 21,488; Fcrit = 1,947348 (F > Fcrit), điều này chứng minh rằng độ lệch màu của màng trang sức giữa các nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ đã có sự sai khác và hệ số của phương trình đều có ý nghĩa.

Qua biểu đồ ở hình 16 nhận thấy, màng sơn

PU-TiO₂ có khả năng chống tia UV tốt hơn so với màng sơn PU đối chứng. Khi thay đổi nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂, độ lệch màu của màng sơn PU-TiO₂ cũng giảm từ 14,85 xuống 9,62 (giảm 50,06% xuống 22,90% so với màng sơn PU đối chứng). Nguyên nhân dẫn đến màng sơn PU-TiO₂ có khả năng chống tia UV tốt hơn so với màng sơn PU đối chứng vì bản thân hạt nano TiO₂ có khả năng hấp thụ

được tia cực tím. Sự hiện diện của các hạt nano TiO₂ đã làm chậm sự hình thành các sản phẩm oxy hóa (OH, COOH) trong quá trình lão hóa. Do đó, các hạt nano TiO₂ làm giảm sự xuống cấp của lớp phủ (Thien Vuong Nguyen et al., 2016).

3.7. Xác định giá trị phù hợp của nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂

$$\begin{cases} Y_1 = -23,417 + 167,899C - 33,320C^2 + 0,733\tau - 1,000C\tau + 0,0001\tau^2 \rightarrow \text{Max} \\ Y_2 = 26,166 - 288,915C + 788,879C^2 - 0,391\tau + 2,334C\tau - 0,001\tau^2 \rightarrow \text{Min} \\ Y_3 = 34,342 - 184,288C + 263,332C^2 - 0,186\tau + 0,400C\tau - 0,0007\tau^2 \rightarrow \text{Min} \\ 0,05 \leq C \leq 0,25; 1 \leq \tau \leq 5 \end{cases}$$

Sau khi giải hệ phương trình trên, ta thu được kết quả là: C = 0,158; τ = 3,651. Vậy giá trị nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ phù hợp với điều kiện thí nghiệm: C = 0,158%; τ = 3,651 giờ.

Một số chỉ tiêu chất lượng màng trang sức trên bề mặt gỗ đạt được như sau: Độ cứng của màng trang sức là: Y₁ = 3,6 H; Tỷ lệ tổn thất khối lượng do mài mòn là: Y₂ = 0,1157%; Độ lệch màu của màng trang sức là: Y₃ = 11,42.

Yêu cầu đối với các hàm mục tiêu: Độ cứng của màng trang sức (Y₁) lớn nhất; Khả năng chịu mài mòn của màng trang sức (Y₂) lớn nhất (Tỷ lệ tổn thất khối lượng do mài mòn nhỏ nhất); Khả năng chống tia UV của màng trang sức (Y₃) tốt nhất (Độ lệch màu nhỏ nhất).

Từ điều kiện của các hàm mục tiêu ở trên ta có mô hình bài toán tối ưu như sau:

3.8. Khảo nghiệm với các giá trị tối ưu C và τ tìm được

Tiến hành phân tán nano TiO₂ vào sơn PU bóng và sơn phủ lên bề mặt gỗ theo các thông số sau: Nồng độ nano TiO₂: C = 0,158%; Thời gian phân tán: τ = 3,651 giờ; Áp suất phun: P = 0,18 Mpa; Tốc độ phun: T = 70 m/phút. Sau khi sơn phủ cho các mẫu gỗ, tiến hành kiểm tra các chỉ tiêu chất lượng trang sức cho các mẫu gỗ. Kết quả kiểm tra được trình bày ở bảng 5, 6.

Bảng 5. Kết quả chất lượng màng trang sức trên bề mặt gỗ với thông số C và τ thích hợp

Mẫu	Chỉ tiêu chất lượng		
	Độ cứng, H	Tỷ lệ tổn thất do mài mòn, %	Độ lệch màu sau khi chiếu tia UV
Màng sơn PU đối chứng	2,80	0,1401	19,27
Màng sơn PU kết hợp với nano TiO ₂	3,53	0,1158	11,54
Mức độ cải thiện	20,68%	17,34%	40,11%

Bảng 6. So sánh giữa giá trị tính toán được và giá trị thực nghiệm của chất lượng màng trang sức

Giá trị	Chỉ tiêu chất lượng		
	Độ cứng, H	Tỷ lệ tổn thất do mài mòn, %	Độ lệch màu sau khi chiếu tia UV
Lý thuyết	3,60	0,1157	11,42
Thực nghiệm	3,53	0,1158	11,54

Qua kết quả ở bảng 5 cho thấy, khi thực nghiệm với các thông số thích hợp đã tìm được thì các chỉ tiêu chất lượng màng sơn PU phối hợp nano TiO₂ có sự thay đổi rõ rệt so với màng sơn PU đối chứng. Mặt khác, khi so sánh giá trị tính toán được và giá trị thực nghiệm của các chỉ tiêu chất lượng: độ cứng, tỷ lệ tổn thất khối lượng do mài mòn và độ lệch màu sau khi chiếu tia UV có sự sai lệch không đáng kể (Bảng 6). Như vậy, giá trị tối ưu có thể chấp nhận được.

3.9. Cấu trúc hoá học của màng trang sức phân tích bằng phổ hồng ngoại

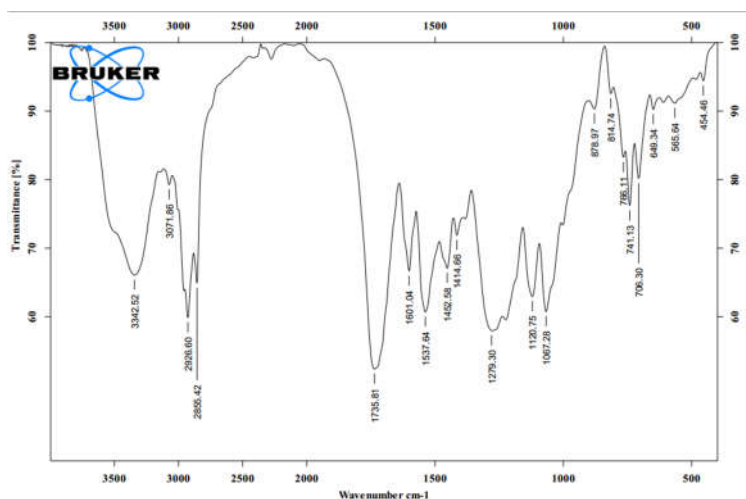
Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của màng sơn PU đối chứng và màng sơn PU-TiO₂ ở điều kiện (C = 0,158%; τ = 3,651 giờ) được thể hiện ở hình 18, 19. Căn cứ vào dữ liệu thu được từ máy phân tích quang phổ hồng ngoại và các tài liệu tham khảo (Kim và cộng sự, 2005) để phân tích xác định thuộc tính các đỉnh (peak) trên phổ của các mẫu màng sơn đối chứng và màng sơn có nano.

Bảng 7. Thuộc tính phổ IR của màng sơn PU và PU kết hợp với nano TiO₂

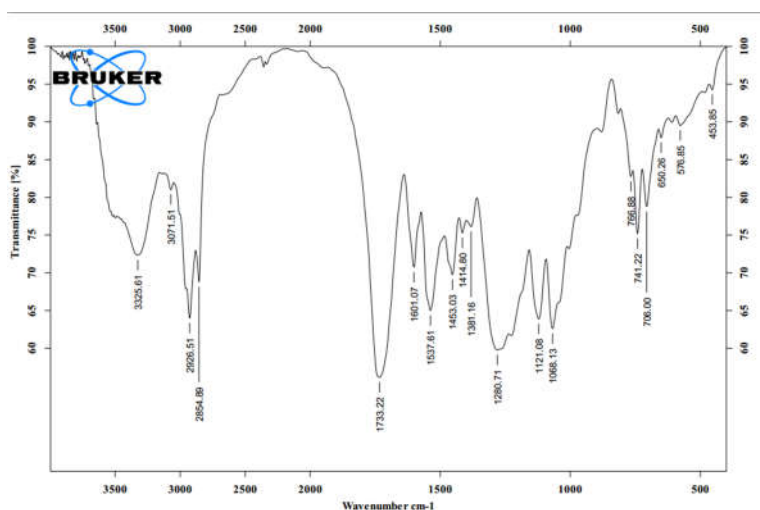
Số sóng (cm ⁻¹)		Nhóm chức tương ứng
Sơn đối chứng	Sơn có nano	
3342,52	3325,61	OH
2926,60	2926,51	CH ₂
1735,81	1733,22	C=O
1537,64	1537,61	C=NH
1120,75	1121,08	C-O-
741,13	741,22	C ₆ H ₅

Qua kết quả phân tích phổ hồng ngoại ở bảng 7 và hình 17, 18 cho thấy, cường độ hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các nhóm chức cấu trúc hóa học trong màng sơn PU phối trộn nano TiO₂ chưa có sự thay đổi đáng kể so với màng sơn PU đối chứng. Như vậy, khi cho vật

liệu nano TiO₂ vào sơn PU ở nồng độ nghiên cứu chưa ảnh hưởng rõ nét đến các thành phần của sơn PU, hay nói cách khác, giữa vật liệu nano TiO₂ ở nồng độ nghiên cứu và các thành phần của sơn PU chưa xảy ra phản ứng hoá học.



Hình 17. Phổ hồng ngoại của màng sơn PU đối chứng



Hình 18. Phổ hồng ngoại của màng sơn PU - TiO₂ ở điều kiện (C = 0,158%; τ = 3,651 giờ)

4. KẾT LUẬN

Độ hấp thụ tia cực tím của dung dịch sơn PU có phối trộn nano TiO₂ ở nồng độ 0,15%

rất mạnh so với dung dịch sơn PU đối chứng.

Trạng thái bề mặt của màng sơn PU đối chứng và màng PU-TiO₂ trên bề mặt gỗ đều

không có hiện tượng nứt, bong tróc. Tuy nhiên, màng sơn PU-TiO₂ ở nồng độ 0,2% và 0,25% phân tán trong 3 giờ hoặc ở nồng độ 0,15% phân tán trong 1 giờ, 2 giờ vẫn có sự khác biệt lớn về màu sắc.

Khi phân tán nano TiO₂ vào trong sơn PU ở các nồng độ và thời gian nghiên cứu thì chất lượng màng sơn PU-TiO₂ trên bề mặt gỗ đã được cải thiện đáng kể so với màng sơn PU đối chứng: độ cứng của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ 3,29 lên 4,09 H; tỷ lệ tổn thất do mài mòn của màng sơn PU-TiO₂ giảm từ 0,1305% xuống 0,1057%; độ bền hoá chất và nước của màng sơn PU-TiO₂ tăng từ mức 4,01 đến mức 5; độ lệch màu ΔE giảm từ 14,85 xuống 9,62.

Bài báo đã xác định được giá trị nồng độ và thời gian phân tán nano TiO₂ phù hợp với điều kiện thí nghiệm là: C = 0,158%; τ = 3,651 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Thien Vuong Nguyen, Tuan Anh Nguyen, Phi Hung Dao, Van Phuc Mac, Anh Hiep Nguyen, Minh Thanh Do and The Huu Nguyen (2016). *Effect of rutile titania dioxide nanoparticles on the mechanical*

property, thermal stability, weathering resistance and antibacterial property of styrene acrylic polyurethane coating. Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam. Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 7 045015;

2. Kim, T. K., Lee, M. N., Lee, S. H., Park, Y. C., Jung, C. K., and Boo, J. H. (2005). Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification. *Thin Solid Films* 475(1-2), 171-177.

3. P A Charpentier, K Burgess, L Wang, R R Chowdhury, A F Lotus and G Moula (2012). *Nano-TiO₂/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings*, Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, ON, N6A 5B9, Canada, pp: 1-9.

4. Mirela Vlad, Bernard Riedl, Ing. Pierre Blanchet, *Anti-UV waterborne nanocomposite Anti-UV waterborne nanocomposite coatings for exterior wood* (2009). International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry June 23-26, Edmonton, Alberta, pp: 1-21.

5. Yixing Tang (2013). *Self-cleaning Polyurethane and Polyester Coatings*, The School of Graduate and Postdoctoral Studies, The University of Western Ontario London, Ontario, Canada, pp: 1-69.

EFFECT OF SOME TECHNOLOGICAL FACTORS DISPERSION TITANDIOXID (TiO₂) NANO TO THE QUALITY OF THE COATING FILM ON WOOD PRODUCTS

Pham Thi Anh Hong¹, Cao Quoc An²
^{1,2}*Vietnam National University of Forestry*

SUMMARY

The article presents results of studies on the effect of concentration and dispersion time of TiO₂ nano to the quality of the coating film on wood surface. TiO₂ nano particles were dispersed in Butyl acetate solvent which has LAS surfactant at the concentrations of 0.05%; 0.1%; 0.15%; 0.2%; 0.25% in 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours, 5 hours respectively by ultrasound waves and magnetic stirrers, these solvent was then added gloss PU coating, PU hardness and stirred with 200 - 300 rpm for 15 minutes. This coating solution was sprayed on the wood surface samples. The results show that, the ultraviolet absorption of PU coating solution mixed with TiO₂ nano was very strong compared to the controlled PU solution. The quality of the PU-TiO₂ coating film has been improved more significantly than the controlled PU coating film: The surface hardness increased from 3.29 to 4.09 H; mass loss rate due to abrasion decreased from 0.1305% to 0.1057%; chemical and water resistance increased from 4.01 to 5; the color deviation ΔE also decreased from 14.85 to 9.62. No cracking or peeling of PU-TiO₂ coating film on wood surface; simultaneously there is not significantly changed about characteristic infrared absorption intensity for chemical structure groups in PU coating film mixed with nano TiO₂. So, to ensure the quality of the surface finishing of wood products and bring about economic efficiency, TiO₂ nano particles should be appropriately used at the concentration of 0.158% and in 3.651 hours of dispersion.

Keywords: Coating film, dispersion, solvent, TiO₂ nano, wood products.

Ngày nhận bài : 14/8/2018
Ngày phản biện : 23/01/2019
Ngày quyết định đăng : 31/01/2019