

## **Nghiên cứu khả năng tạo màng kỵ nước và chống mốc trên bề mặt kính quang học của hợp chất cơ silic**

Nguyễn Thị Hương<sup>1\*</sup>, Vũ Minh Thành<sup>1</sup>, Đào Thế Nam<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Quỳnh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

<sup>2</sup>Đại học Việt Pháp, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam.

\*Email: nguyenuong0916@gmail.com.

Nhận bài ngày 08/02/2022; Hoàn thiện ngày 15/3/2022; Chấp nhận đăng ngày 10/4/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.78.2022.101-107>

### **TÓM TẮT**

Màng phủ bảo vệ cho kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ polymethyl hydrosiloxan (PMHS) và tetraethoxysilane (TEOS) với xúc tác kiềm. Khả năng kỵ nước và chống mốc của màng được đánh giá bằng phương pháp đo góc tiếp xúc giọt nước và nuôi cấy nấm mốc. Sự ảnh hưởng của màng đến tính năng của kính được đánh giá bằng cách xác định độ truyền quang bằng phương pháp quang phổ và hình thái bề mặt của kính sau khi phủ xác định bằng phương pháp AFM. Kết quả thu được cho thấy màng phủ hầu như không làm thay đổi độ truyền quang của kính quang học. Khả năng chịu nước và chống nấm mốc tăng lên đáng kể thể hiện ở góc tiếp xúc giọt nước lớn hơn  $116.23^\circ$  và sợi nấm chỉ phát triển sau thời gian 39 ngày nuôi cấy trong điều kiện thuận lợi.

**Từ khóa:** Polymethylhydrosiloxan; Tetraethoxysilan; Kính quang học; Màng phủ kỵ nước.

### **1. MỞ ĐẦU**

Nước ta nằm trong khu vực chịu ảnh hưởng mạnh bởi khí hậu nhiệt đới gió mùa, có đường bờ biển trải dọc theo chiều dài đất nước, với trên 4000 hòn đảo lớn nhỏ, đây là điều kiện thuận lợi để cho nấm mốc phát triển gây ăn mòn thiết bị kỹ thuật nói chung và kính quang học nói riêng. Để hạn chế quá trình này, đã có nhiều phương pháp bảo quản ứng dụng để chống mờ mốc cho kính quang học như: sử dụng khí trơ để bảo quản; chế phẩm chống mốc; hòm hộp bao gói kín,... Tuy nhiên, kính sau bảo quản đưa vào sử dụng thường bị mờ, đặc biệt khi sử dụng trong môi trường biển đảo. Nguyên nhân mờ có thể do trong quá trình sử dụng kính bị tác động của môi trường dẫn đến hơ buồng kính làm thâm nhập hơi nước và đọng ẩm trên bề mặt kính tạo điều kiện thuận lợi cho nấm mốc phát triển và chúng sẽ tiết ra các axit hữu cơ như: axit oxalic, citric, gluconic,... gây ăn mòn kính dẫn đến mờ kính [1-3]. Ngoài nấm mốc, bụi và bùn hình thành từ môi trường cũng ảnh hưởng đáng kể đến khả năng làm việc của kính. Theo Bekir Sami khi nghiên cứu ảnh hưởng của bụi và bùn hình thành từ các hạt bụi trong môi trường lên bề mặt kính (76,5% SiO<sub>2</sub>; 9,9% CaO; 1,2%, 1,2% MgO; 12,4% Na<sub>2</sub>O) cho thấy, bùn được hình thành từ bụi làm ảnh hưởng đáng kể đến bề mặt kính, sau khi loại bỏ bùn trên bề mặt kính thì độ truyền quang của kính giảm đi, tăng độ cứng cục bộ và thay đổi thành phần hoá học của bề mặt kính, sự thay đổi hoá học trên bề mặt kính này là do sự tương tác của kim loại kiềm, hydroxit của kim loại kiềm thổ với thành phần bề mặt kính [4]. Để hạn chế các quá trình trên có nhiều nghiên cứu về khả năng sử dụng màng phủ trực tiếp trên bề mặt kính như màng kỵ nước trên cơ sở các hợp chất cơ silic [5, 6], màng chống xước trên cơ sở polycacbonat [7]; chống mốc, chống ăn mòn bởi hơi muối trên cơ sở hợp chất siloxan [8, 9] đã được công bố. Những hệ vật liệu này đã được chứng minh có khả năng bảo vệ bề mặt kính vượt trội như khả năng chống bám bẩn, chống đọng nước và chống mờ kính tốt [10, 11].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu vật liệu tạo màng phủ bảo vệ bề mặt kính quang học trên cơ sở polymethylhydrosiloxan và tetra ethoxysilan trong đó tập trung khảo sát khả năng chống nấm mốc và các tính chất đặc thù khác. Việc sử dụng kết hợp hai loại hợp chất cơ silic để tổng hợp vật liệu tạo màng giúp tăng cường khả năng bám dính và chống chịu trong các điều kiện khắc nghiệt hơn của môi trường cũng là điểm mới trong nghiên cứu loại vật liệu này.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng để tổng hợp vật liệu gồm: Polymethylhydrosiloxan (PMHS, 99%), tetra ethoxysilan (TEOS, 99%), ethyl ancol (khan) và natri hidroxit (NaOH, 99,9%) của Merck. Kính quang học sử dụng để nghiên cứu là thủy tinh K8, với các chỉ tiêu kỹ thuật gồm: chiết suất  $n_D=1,51679$ ;  $n_F=1,52250$ ; hệ số tán sắc 64,1; tán sắc trung bình 0,00806; tỷ trọng 2,52.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật nghiên cứu

Quá trình tổng hợp vật liệu tạo màng phủ bảo vệ bề mặt thủy tinh quang học trên cơ sở PMHS và TEOS được tính toán và khảo sát theo tỷ lệ thể tích PMHS:TEOS=1:1, được tổng hợp từ dung dịch A và dung dịch B theo các bước sau: Dung dịch A: được tính toán theo tỷ lệ thể tích PMHS:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:9 bằng cách nhỏ 1 phần dung dịch PMHS vào 9 phần dung môi C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, pH của hệ được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 M. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch B: được tính toán theo tỷ lệ thể tích TEOS:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:9 bằng cách nhỏ 1 phần dung dịch TEOS vào 9 phần dung môi C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy đều trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Hệ vật liệu thu được bằng cách trộn dung dịch A và dung dịch B theo tỷ lệ thể tích tương ứng là PMHS:TEOS=1:1; sau đó thêm vào hỗn hợp (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl với hàm lượng: 0,1 %; pH 9-10. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó, hỗn hợp phản ứng được hóa già 10 giờ ở nhiệt độ phòng nhận được vật liệu tạo màng phủ kính quang học.

Vật liệu sau khi tổng hợp được phủ tạo màng lên bề mặt kính quang học. Tính chất của màng được khảo sát bằng các phương pháp: đo chiết suất; góc tiếp xúc giọt nước với bề mặt màng phủ (thiết bị đo góc tiếp xúc quang và sức căng bề mặt KSV, Đức); độ truyền quang của kính được đo trên máy quang phổ UV-2550, Mĩ; hình thái bề mặt kính sau phủ được xác định bằng phương pháp kính hiển vi lực nguyên tử (AFM).

Khảo sát sự phát triển của nấm mốc trên bề mặt kính được tiến hành trong phòng thí nghiệm, các mẫu nghiên cứu được tiến hành nuôi cấy theo TCVN 7699-2-10:2007. Đánh giá sự phát triển của nấm mốc trên bề mặt kính bằng thiết bị kính hiển vi Olympus (Nhật Bản) tại Viện Hóa học-Vật liệu.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu sau khi tổng hợp được phân tích các chỉ tiêu kỹ thuật. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 1.

**Bảng 1.** Chỉ tiêu kỹ thuật chính của vật liệu tạo màng phủ.

Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
Màu sắc	-	-	Không màu
Độ nhớt chất lỏng, ở 20°C	mm <sup>2</sup> /s	TCVN 3171:2011	0,56
Khối lượng riêng, ở 20°C	g/cm <sup>3</sup>	TCVN 6594:2007	0,7011
Hàm lượng nước	%	ASTM D4017-02	0,0028
Độ hòa tan trong toluen và ete dầu hỏa	-	-	Tan vô hạn

Kết quả bảng 1 cho thấy vật liệu có độ đồng nhất tốt, hàm lượng nước rất nhỏ đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật để tạo màng phủ kỵ nước cho kính quang học.

Vật liệu sau khi tổng hợp được tiến hành tạo màng phủ lên bề mặt kính thủy tinh K8 bằng phương pháp quét tạo màng hai lần theo phương vuông góc với nhau. Mẫu sau phủ được đặt ở nhiệt độ phòng với thời gian 2 giờ trước khi đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của màng phủ. Hình 1 là hình ảnh chụp góc tiếp xúc giọt nước của kính trước và sau khi tạo màng phủ.

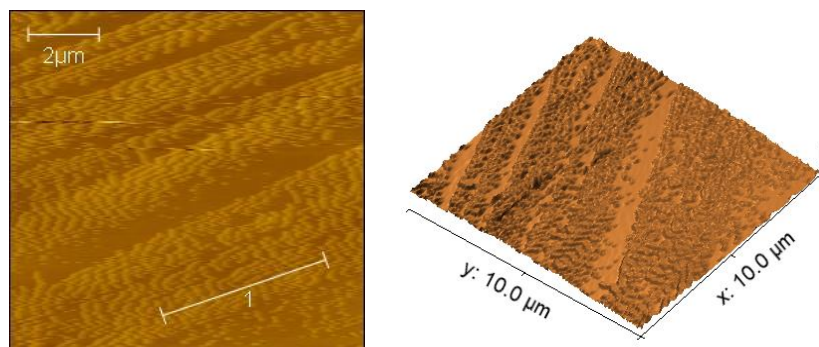


**Hình 1.** Hình ảnh góc tiếp xúc giọt nước của bề mặt kính trước (a) và sau (b) khi tạo màng phủ.

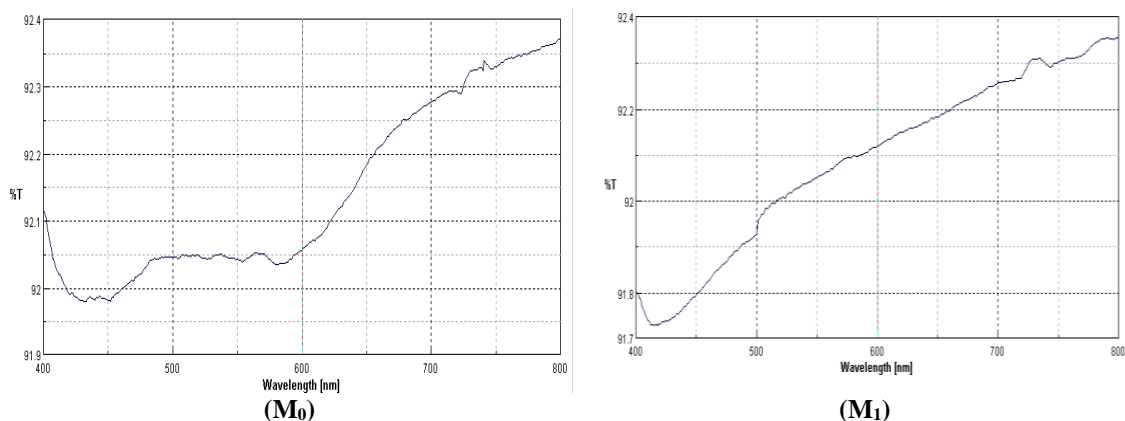
Kết quả cho thấy khả năng kỵ nước tăng lên rõ rệt thể hiện ở góc tiếp xúc giọt nước tăng từ  $76,40^\circ$  với kính chưa phủ lên  $116,23^\circ$  sau khi lớp phủ hình thành. Nguyên nhân chính là do khi có mặt xúc tác NaOH, các nguyên tử hydro linh động của PMHS được thay thế bởi nhóm ethoxy và hydroxy tạo thành polymetyl hydroxysiloxan (PMHOS). Cũng trong dung môi etanol có mặt xúc tác NaOH sẽ thực hiện phản ứng thủy phân TEOS xuất hiện nhóm -OH, khi đó sẽ xảy ra phản ứng trùng ngưng nhóm -OH này với -OH nền thủy tinh và -OH của PMHOS tạo thành màng phủ trên bề mặt kính. TEOS có vai trò chính kết nối giữa nền thủy tinh với PMHS. Mặt khác, trong quá trình tiếp xúc của các phân tử PMHS với nền kính phát sinh lực đẩy giữa các nguyên tử trên phân tử PMHS với các nguyên tử trên nền kính do tương tác giữa các điện trường cùng dấu, nên phân tử PMHS có xu hướng bị biến dạng xoắn lại thành cấu trúc dạng vòng. Độ xoắn phụ thuộc vào lực đẩy của các phân tử, nếu nồng độ tiền chất thấp thì lực đẩy yếu và vòng xoắn dài và ngược lại nồng độ cao thì vòng xoắn dày [8, 12]. Quá trình biến dạng này sẽ đẩy một lượng lớn nhóm  $-CH_3$  ra phía ngoài của vòng xoắn làm cho tính kỵ nước của màng phủ tăng lên đáng kể. Kết quả này cũng cho thấy với tỷ lệ tiền chất PMHS:TEOS là 1:1 màng phủ tạo thành có khả năng kỵ nước rất ưu việt.

Tiến hành khảo sát cấu trúc bề mặt của màng phủ kính quang học bằng phương pháp lực hiển vi lực nguyên tử, kết quả trình bày trong hình 2.

Kết quả hình ảnh cho thấy trên bề mặt kính tạo lớp phủ khá đồng đều với những những cụm dạng dây được xếp đan xen với nhau tạo thành màng phủ. Việc sắp xếp đan xen các dây như vậy làm tăng mật độ các nhóm  $-CH_3$  rõ rệt dẫn đến tăng tính kỵ nước của màng thể hiện ở việc góc tiếp xúc giọt nước tăng mạnh so với không phủ màng như đã nói ở trên. Kết quả này cũng chứng minh thêm cho quá trình hình thành màng dạng xoắn của hợp chất PMHS khi chúng được phủ trên bề mặt kính.



**Hình 2.** Hình ảnh AFM cấu trúc bề mặt màng phủ kính quang học.

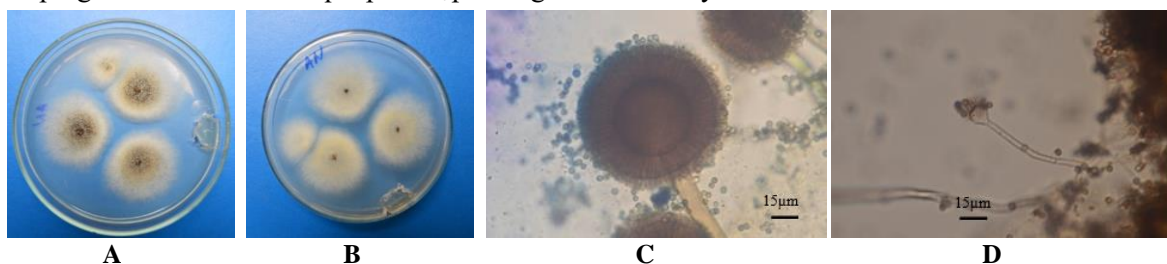


**Hình 3.** Giản đồ đo độ truyền quang của mẫu trước ( $M_0$ ) và sau tạo màng ( $M_1$ ).

Đối với kính quang học, độ truyền quang là một trong những thông số có yếu tố quyết định đến chất lượng kính. Theo yêu cầu, khi tạo màng phủ trên kính quang học, độ truyền quang của kính không được giảm nhiều. Do vậy, cần tiến hành đo độ truyền quang của màng phủ. Hình 3 là kết quả đo độ truyền quang của kính trước và sau khi tạo màng phủ.

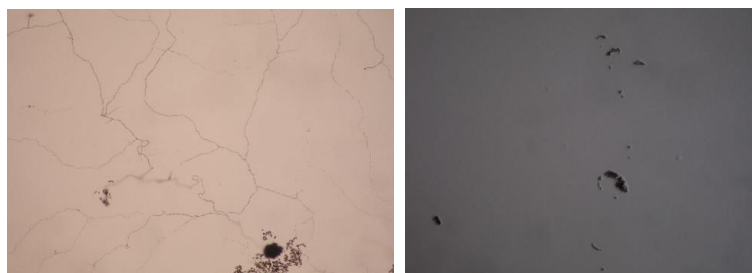
Từ giản đồ hình 3 tính toán độ truyền quang trung bình trong vùng bước sóng 400 - 800 nm được giá trị cực đại lần lượt là 92,317% ( $M_0$ ) và 91,930% ( $M_1$ ). Kết quả này cho thấy sau khi tạo màng phủ độ truyền quang của mẫu giảm không đáng kể (0,387%). Đường cong truyền quang hình 3.3 của mẫu sau phủ thu được đều và không có sự nhấp nhô hình răng cưa hơn so với mẫu trước khi phủ, điều này làm cho khả năng truyền quang cũng sẽ tốt hơn và ổn định hơn so với mẫu không được tạo màng phủ. Điều này có thể lý giải được là do sau quá trình đánh bóng khi chế tạo, bề mặt kính có độ nhám nhất định tùy thuộc vào vật liệu sử dụng trong quá trình đánh bóng tạo thành các vết nhấp nhô rất nhỏ trên mặt kính. Các vết nhấp nhô này gây ra hiện tượng khúc xạ làm giảm độ truyền quang của kính. Khi lớp phủ hình thành, các vết nhấp nhô này được “điền đầy” một phần làm giảm hiệu ứng khúc xạ giúp ổn định độ truyền quang.

Đối với màng phủ kính quang học, ngoài độ truyền quang thì khả năng chống mốc của màng phủ đóng vai trò quyết định. Đây là nguyên nhân lớn khiến kính quang học sử dụng trong điều kiện nước ta sau một thời gian ngắn đã bị hỏng phải thay thế. Do vậy, tiến hành khảo sát khả năng ngăn cản sự phát triển của nấm mốc của màng phủ. Chủng nấm mốc nuôi cấy là chủng nấm mốc được phân lập từ kính quang học đã bị mờ mốc và đã định danh được chúng là chủng *Aspergillus awamori*. Kết quả phân lập chủng mốc trình bày trên hình 4.

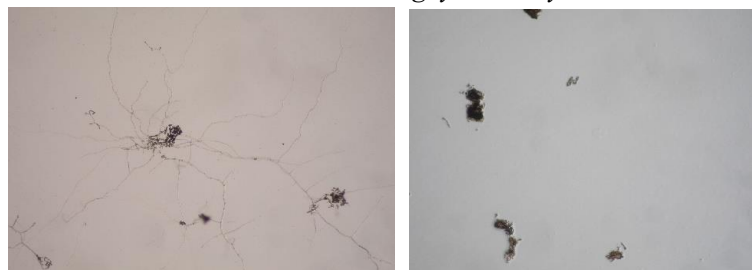


**Hình 4.** Chủng *Aspergillus awamori*: (A) Khuẩn lạc trên môi trường Czapek ở 25 °C/7 ngày; (B) Mặt trái khuẩn lạc; (C-D) Cơ quan sinh bào tử trần (C: bông lớn và D: bông nhỏ) và bào tử trần.

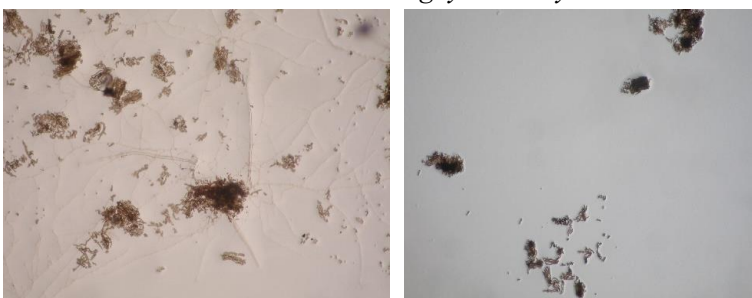
Sau khi phân lập tiến hành nuôi cấy chủng mốc trong điều kiện nuôi cấy theo TCVN 7699-2-10, bề mặt mẫu kính không được phủ và được phủ màng bảo vệ. Kết quả nuôi cấy theo dõi khả năng phát triển của nấm mốc được trình bày trong hình 5.



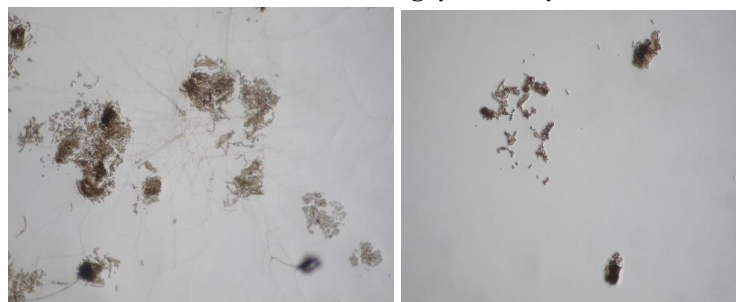
*Mẫu  $M_0$  và mẫu  $M_1$  sau 7 ngày nuôi cấy nấm mốc*



*Mẫu  $M_0$  và mẫu  $M_1$  sau 15 ngày nuôi cấy nấm mốc*



*Mẫu  $M_0$  và mẫu  $M_1$  sau 22 ngày nuôi cấy nấm mốc*



*Mẫu  $M_0$  và mẫu  $M_1$  sau 28 ngày nuôi cấy nấm mốc*



*Mẫu  $M_0$  và mẫu  $M_1$  sau 39 ngày nuôi cấy nấm mốc*

**Hình 5.** Sự phát triển của nấm mốc trên mẫu kính không phủ  $M_0$  (Ảnh bên trái) và có phủ  $M_1$  vật liệu bảo vệ kính quang học (Ảnh bên phải).

Kết quả cho thấy, với mẫu không sử dụng chất chống mốc, sau 7 ngày nuôi cấy đã xuất hiện sợi nấm từ những bào tử nấm cây trên bề mặt kính. Trong đó, hình ảnh sợi nấm rất dài và phát triển rộng khắp trên bề mặt kính. Đối với mẫu được phủ màng bảo vệ chỉ xuất hiện bào tử nấm mà không xuất hiện sợi nấm phát triển trên bề mặt kính. Khi tăng thời gian nuôi cấy lên 22 và 28 ngày mẫu kính không phủ màng bảo vệ có sự phát triển của nấm mốc rất mạnh, sợi nấm mọc chằng chịt trên bề mặt mẫu, còn đối với mẫu được phủ màng bảo vệ bề mặt vẫn chưa xuất hiện sợi nấm. Tiếp tục tăng số ngày nuôi cấy lên 39 ngày thì mẫu phủ bảo vệ đã xuất hiện những sợi nấm bắt đầu phát triển từ bào tử nấm, tuy nhiên, sự phát triển còn chậm, kích thước và số lượng sợi nấm ngắn và ít hơn nhiều so với mẫu không được phủ bảo vệ. Điều này cho thấy, màng phủ bảo vệ kính đã có khả năng ngăn cản sự phát triển của nấm mốc trong điều kiện nuôi cấy thuận lợi rất tốt. Vì vậy, sẽ kéo dài thời gian sử dụng kính quang học trong điều kiện thời tiết nhiệt ẩm của nước ta.

#### 4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu tạo màng phủ trên cơ sở hợp chất cơ silic thu được bằng phương pháp sol-gel có độ đồng nhất tốt, hàm lượng nước rất nhỏ đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật để tạo màng phủ cho kính quang học. Màng phủ hình thành cho tính năng bảo vệ kính rất ưu việt. Khả năng kỵ nước và chống mốc cho kính tăng lên đáng kể trong khi không làm ảnh hưởng đến tính chất quang học của kính. Kết quả cũng cho thấy khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong chế tạo, bảo quản, sử dụng các thiết bị quang học nâng cao độ bền của các thiết bị trong điều kiện nóng ẩm mưa nhiều của nước ta, và cũng mở rộng khả năng sử dụng của khí tài quang trong các điều kiện thời tiết không thuận lợi như mưa gió, hay khí hậu ẩm và hơi muối của môi trường biển.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bùi Xuân Đông, Hà Huy Kế, “Nấm mốc và các phương pháp phòng chống”, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, 1999
- [2]. R. Drewello & R. Weissmann, “Microbially influenced corrosion of glass”. Applied Microbiology and Biotechnology volume 47, pages 337–346 (1997).
- [3]. V M Thành, L D Anh, N M Tiên, Đ V Long, Đ T Anh, T Khương, P T Anh, T Đ Định, T T T Cúc, “Xác định nguyên nhân gây mờ kính quang học và thành phần của vật liệu chống mờ kính ngắm quang học trong môi trường biển đảo”, Tạp chí Nghiên cứu KH&CN Quân sự, số 27 (2013).
- [4]. Bekir Sami. Yilbas, Haider Ali, Mazen M. Khaled, Nasser Al-Aqeeli, Numan Abu-Dheir, Kripa K. Varanasi, “Influence of dust and mud on the optical, chemical, and mechanical properties of a PV protective glass”. Scientific reports, 5:15833, DOI: 10.1038/srep15833 (2015).
- [5]. B Bhushan, Y C Jung and K Koch, “Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces”, Lang-muir, 25(5) 3240-3248 (2009).
- [6]. X Zhang, F Shi, J Niu, Y G Jiang and Z Q Wang, “Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application”, Journal of Materials Chemistry, 18(6) 621-633 (2008).
- [7]. A Levkin, F Svec and J J M Frechet, “Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces”, Advanced Functional Materials, 19(12) 1993-1998 (2009).
- [8]. Shing-Dar Wang, Shih-Shiang Luo, “Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate”, Applied Surface Science, 258, 5443-5450 (2012).
- [9]. Qi Wang, Xia Hao, Yongmei Wu, Chunrong Xiong, Hong Jiang, “Fluoroalkylsilane grafted porous glass surface for superhydrophobicity and high visible transmittance”. Materials letters 257, 126734, (2019).
- [10]. Itoh, Susumu, Shimura, Shoichi, Hatakeyama, Hideyuki, Ukuda, “Hideo - Anti-fogging coating and optical part using the same”, United States Patent 6287683, (2001).
- [11]. Huynh H. Nguyen, Shan hong Wan, Kiet A. Tieu, Hongtao Zhu, Sang T. Pham. “Rendering hydrophilic glass-ceramic enamel surfaces hydrophobic by acid etching and surface silanization for heat transfer applications”, Surface & Coatings Technology, 379, 82-96 (2019).
- [12]. John A Glass Jr, Edward A, Wovchko, John T Yates, “Reaction of atomic hydrogen with hydrogenated porous silicon-detection of precursor to silane formation”, Surface science, 348(3) 325-334 (1996).

**ABSTRACT**

**Study of the possibility of forming a hydrophobic and anti-foil coating on the substrate of optical glass based on organosilicon compounds**

*Protective films for optical glasses based on silicon-based compounds were synthesized by the sol-gel method from polymethylhydrosiloxane (PMHS) and tetraethoxysilane (TEOS) on an alkaline catalyst. The hydrophobic and anti-mould properties of the films were evaluated by measuring the wetting angle of droplets and mold culture. The influence of the film on the characteristics of the glass was evaluated by determining the optical transmission using spectroscopy and determining the morphology of the glass surface after coating by AFM. The results obtained show that the coating film practically does not change the optical transmittance of the optical glass. Water resistance and mold resistance increased significantly at a contact angle of more than  $116.23^\circ$ , and mycelium grew only after 39 days of cultivation under favorable conditions.*

**Keywords:** Polymethylhydrosiloxane; Tetraethoxysilane; Optical glass; Hydrophobic coating.