

MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI QUÁ TRÌNH TẠO MÀNG PHỦ CHỐNG MỜ CHO KÍNH QUANG HỌC

Đào Xuân Phúc¹, Bùi Văn Tài², Phạm Thị Phụng², Mai Văn Phước²,
Đào Thế Nam², Phan Thị Dinh², Phạm Tuấn Anh², Ngô Minh Tiến²,
Phạm Gia Quyết³, Đỗ Cao Thắng⁴, Vũ Ngọc Doãn⁴, Vũ Minh Thành^{1*}

Tóm tắt: Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo màng và tính chất của màng phủ chống mờ cho kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic. Một số tính chất của màng phủ như góc tiếp xúc giọt nước, chiều dày màng, độ truyền quang được nghiên cứu bằng các phương pháp đo góc tiếp xúc giọt nước, kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), máy quang phổ UV-2550 và các tính chất cơ lý khác. Kết quả cho thấy, với điều kiện tạo màng bằng phương pháp quét, ở nhiệt độ phòng, thời gian để khô 2 giờ thu được màng phủ có cấu trúc đồng nhất, chiều dày màng đạt 0,0113 μm , góc tiếp xúc giọt nước lớn hơn 115°.

Từ khóa: Kính quang học; Màng phủ chống mờ; Hợp chất cơ silic.

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 vũ khí trang bị kỹ thuật nói chung và kính quang học nói riêng. Để hạn chế quá trình này, đã có nhiều nghiên cứu đưa ra các phương pháp bảo quản ứng dụng để chống mờ mốc cho kính ngắm quang học như: sử dụng khí trơ để bảo quản; chế phẩm chống mốc; hòm hộp bao gói kín [1, 2]. 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 hơi 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. Hơi muối trong môi trường biển đọng trên bề mặt kính cũng gây ăn mòn dẫn đến mờ kính,... Hiện nay, đã có nhiều nghiên cứu chế tạo hệ vật liệu trên cơ sở hợp chất cơ silic để bảo vệ nền kính quang học bằng phương pháp sol-gel [3-8] và sử dụng kỹ thuật nhúng [9] hoặc kỹ thuật phủ nano [10-12] tạo màng phủ lên bề mặt kính. Trên cơ sở các nghiên cứu tổng quan nước ngoài và điều kiện thực tiễn sử dụng trong nước để bảo quản kính quang học, bài báo này trình bày kết quả tổng hợp và một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo màng phủ bảo vệ kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Hóa chất sử dụng để tổng hợp vật liệu gồm: Polymethylhydrosiloxane (PMHS, 99%), tetraethoxysilane (TEOS, 99%), ethyl ancol (khan) và natri hidroxit (NaOH, 99,9%). Nền kính quang học sử dụng để nghiên cứu là thủy tinh K8, 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]. Thủy tinh này hoàn toàn đáp ứng yêu cầu kỹ thuật để chế tạo kính quang học.

Hệ vật liệu tổng hợp được tính toán theo tỷ lệ mol TEOS : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O = 1 : 45 : 2; tỷ lệ mol PMHS : TEOS = 1 : 8. Quá trình tổng hợp được thực hiện: nhỏ từ từ 0,8 ml PMHS vào bình chứa 5,4 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và 0,006 g NaOH. Dung dịch được khuấy trong 2 giờ để PMHS phản ứng với $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ thu được dung dịch A. Tiếp tục cho 0,45 ml TEOS và 0,07 ml nước cất rồi khuấy trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng sau đó được hóa già trong điều kiện nhiệt độ 30 °C, thời gian 48 giờ nhận được vật liệu tạo màng phủ kính quang học. Dung dịch sau khi tổng hợp được tạo màng

phủ lên kính theo tiến trình cơ bản: làm sạch bề mặt kính (bông quang học tắm etanol:dietyl ete) → Để khô bề mặt → Tạo màng phủ lần 1 → Tạo màng phủ lần 2 → Lau bề mặt kính (vải cotton tắm etanol:dietyl ete) → Kết thúc quá trình tạo màng phủ, tiến hành nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo màng phủ để xác lập được công nghệ tạo màng tối ưu trên nền kính quang học.

2.2. Khảo sát tính chất của vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp được phủ tạo màng lên bề mặt kính quang học bằng phương pháp quét tạo màng. 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); kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) và độ truyền quang trên máy quang phổ UV-2550, Mỹ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu số lần tạo màng lên nền kính quang học

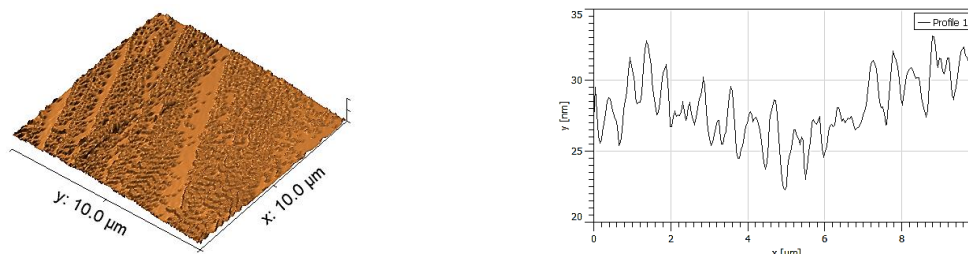
Qua khảo sát các chỉ tiết kính quang học và điều kiện thực tiễn trong sửa chữa bảo quản kính quang học bị mờ mốc, nhận thấy sử dụng vật liệu tạo màng chống mờ kính quang học bằng kỹ thuật quét là phù hợp với điều kiện thực tiễn. Quá trình thực nghiệm cho thấy, đối với các mẫu thử nghiệm số lần quét tạo màng cho mẫu 3÷5 lần thì thời gian khô màng lâu, đặc biệt có mẫu thời gian khô không đồng đều giữa các vùng. Vì vậy, nhóm đề tài lựa chọn số lần quét tạo màng từ một đến hai lần. Hình 1 ảnh góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt kính quang học sau khi phủ vật liệu tạo màng bằng phương pháp quét một lần và quét hai lần.

Kết quả cho thấy, đối với mẫu sau khi phủ vật liệu tạo màng một lần (M_1) và hai lần (M_2) thì góc tiếp xúc lần lượt đạt $112,41^\circ$ và $115,12^\circ$, chứng tỏ sau khi phủ hai lần vật liệu tạo màng thì góc tiếp xúc của giọt nước đã tăng đáng kể so với phủ một lần. Điều này làm tăng khả năng chống bám bẩn do tính chất kỵ nước của kính quang học tăng.

Để đánh giá chất lượng bề mặt lớp phủ màng lên kính quang học tiến hành khảo sát thêm chiều dày lớp phủ bằng phương pháp kính hiển vi lực nguyên tử của mẫu màng phủ hai lần được trình bày ở 2.



Hình 1. Góc tiếp xúc của giọt nước của màng phủ một lần (M_1) và hai lần (M_2).

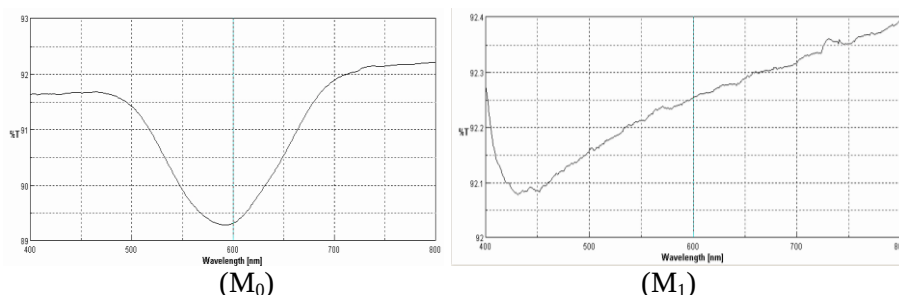


Hình 2. Hình ảnh AFM xác định chiều dày màng phủ.

Trên hình ảnh AFM cho thấy, sau khi tạo màng phủ hai lần màng có cấu trúc đồng đều, bằng phẳng và rất mỏng. Màng phủ có chiều dày trung bình khoảng $0,0113 \mu\text{m}$. Với chiều dày của lớp màng phủ rất nhỏ chỉ $0,0113 \mu\text{m}$, màng phủ không làm ảnh hưởng đến tính năng kỹ thuật của kính.

Để khảo sự tương tác, liên kết giữa dung dịch tạo màng bảo vệ với bề mặt kính quang học, nhóm tác giả [3] sử dụng phổ hồng ngoại chứng minh được sự liên kết của màng phủ với nền kính là tương tác vật lý và liên kết hoá học.

Hình 3 là giản đồ đo độ truyền quang mẫu kính trước và sau khi tạo màng phủ.

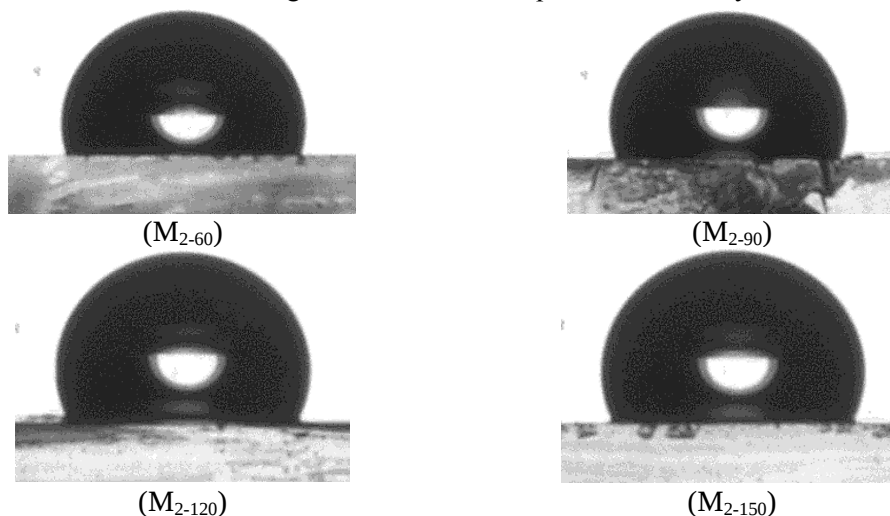


Hình 3. Giản đồ đo độ truyền quang của mẫu kính trước (M_0) và sau tạo màng (M_1).

Kết quả giản đồ đo độ truyền quang trước và sau khi tạo màng phủ 2 lần lên bề mặt kính cho thấy, độ truyền quang tăng lên từ 92,219% lên 92,393%. Điều này cho thấy, màng phủ không làm ảnh hưởng nhiều tới độ truyền quang của kính quang học.

Ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ sấy tới tính chất của màng phủ

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tạo màng trên nền kính đến tính chất kỵ nước của màng phủ được tiến hành bằng cách phủ 2 lần và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng, sau đó xác định góc tiếp xúc giọt nước ở các mốc thời gian khác nhau. Kết quả được trình bày tại hình 4.



Hình 4. Góc tiếp xúc giọt nước của mẫu kính ở thời gian khô màng 60; 90; 120; 150 phút tương ứng (M_{2-60}); (M_{2-90}); (M_{2-120}); (M_{2-150}).

Kết quả cho thấy khi thời gian khô màng tăng từ 60; 90 và 120 phút thì góc tiếp xúc giọt nước tăng tương ứng $109,50^\circ$; $113,52^\circ$ và $115,12^\circ$. Trong khoảng thời gian đầu từ 60÷90 phút góc tiếp xúc tăng nhanh từ $109,50^\circ \div 113,52^\circ$, còn trong khoảng thời gian từ 90÷120 phút góc tiếp xúc tăng chậm đạt $115,12^\circ$. Tiếp tục tăng thời gian để khô màng đến 150 phút thì góc tiếp xúc giọt nước tăng không đáng kể là $116,23^\circ$. Như vậy, cần phải tiến hành để khô màng lớn hơn 120 phút để thu được màng phủ có góc tiếp xúc giọt nước lớn nhất.

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ sấy tới góc tiếp xúc giọt nước bằng cách: phủ mẫu sau 120 phút và tiến hành sấy mẫu trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C , thời gian sấy 120 phút. Mẫu được đo góc tiếp xúc giọt nước trước và sau khi sấy. Kết quả thử nghiệm được trình bày tại hình 5.



Hình 5. Hình ảnh góc tiếp xúc giọt nước trước (M_{2-TS}) và sau khi sấy (M_{2-SS}).

Kết quả cho thấy, góc tiếp xúc giọt nước giảm từ $115,12^\circ$ trước khi sấy (M_{2-TS}) xuống $107,70^\circ$ sau khi sấy 120 phút (M_{2-SS}). Điều này có thể do các phân tử cấu thành nên màng phủ trên bề mặt nền trước khi sấy có cấu trúc dạng xoắn chứa nhóm $-CH_3$ trên bề mặt, sau khi sấy thì cấu trúc xoắn này có xu hướng xếp xuống làm giảm đáng kể tính kỵ nước của vật liệu, ngoài ra sự co cụm của phân tử cấu tạo nên màng làm giảm sự phân tán trên bề mặt kính cũng làm khả năng kỵ nước giảm. Do vậy, sau khi phủ nên để màng khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trước khi tiến hành những công đoạn tiếp theo.

Tiến trình tạo màng phủ chống mờ kính quang học

Trên cơ sở tối ưu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo màng phủ vật liệu trên nền kính quang học, đã xây dựng tiến trình tạo màng phủ cơ bản gồm các bước chính như sau: Làm sạch bề mặt (bông quang học tẩm etanol:dietyl ete) → Để khô bề mặt 15 phút → Tạo màng phủ lần 1 → Tạo màng phủ lần 2 (sau 10 phút để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng) → Sau 120 phút lau bề mặt kính (vải cotton tẩm etanol:dietyl ete) → Kết thúc quá trình tạo màng phủ.

Trên cơ sở các kết quả khảo sát tính chất của màng chống mờ trên kính quang học, nhóm nghiên cứu trình bày kết quả một số chỉ tiêu kỹ thuật sau khi tạo màng trên kính quang học trên bảng 1.

Như vậy, sau khi tiến hành phủ 2 lần vật liệu màng chống mờ kết quả đo kiểm độ truyền quang của kính sau khi phủ, khả năng ngăn cản sự phát triển của nấm mốc, các tính năng kỹ thuật quang học như: Chiết suất n_D ; chiết suất n_F ; chiết suất n_C ; hệ số tán sắc v cho thấy màng sau khi phủ trên kính quang học không làm thay đổi tính năng kỹ thuật của kính, hoàn toàn đảm bảo chất lượng, chỉ tiêu kỹ thuật cần thiết để ứng dụng trong bảo quản và sử dụng các trang bị kỹ thuật trong môi trường biển đảo.

Bảng 1. Một số chỉ tiêu kỹ thuật của màng khi phủ 2 lần trên kính K8.

Màng chống mờ sau khi phủ		Đơn vị đo	Chất lượng sản phẩm
STT	Tên chỉ tiêu kỹ thuật		
1	Góc tiếp xúc của màng phủ	Độ	115,12
2	Chiều dày của màng phủ	μm	0,0113
3	Chiết suất n_D		1,51674
4	Chiết suất n_F		1,52234
5	Chiết suất n_C		1,51428
6	Hệ số tán sắc v		64,11

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo màng phủ chống mờ cho kính quang học cho thấy thực hiện tạo màng phủ bằng phương pháp quét tạo màng với số lần quét 2 lần; thời gian để khô màng 120 phút ở nhiệt độ phòng thu được tính chất của màng phủ: có khả năng liên kết tốt với nền kính; góc tiếp xúc giọt nước $115,12^\circ$; chiều dày màng $0,0113 \mu m$; độ truyền quang tăng so với kính trước khi phủ và đáp ứng được các chỉ tiêu tính năng kỹ thuật để bảo vệ chống mờ cho kính quang học.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của nhiệm vụ sản xuất loạt “0” mã số 2020.85.20 tài trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. “Tài liệu kỹ thuật bảo quản”, Viện Kỹ thuật quân sự, 1980.
- [2]. TCKT3514-57, “Chỉ tiêu kỹ thuật đầu vào cho sản xuất kính ngắ quang học BK-3”, Xí nghiệp X23/Z199/Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng.
- [3]. C. T. Dũng, V. T. H. Huệ, V. M. Thành, N. T. Nhân, Đ. T. H. Vân, L. V. Thụ, “Phân tích tính chất màng phủ kỵ nước cho kính quang học sử dụng trong môi trường biển đảo”, Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự, p 100-108, 4(2018).
- [4]. Xinhui FANG, Zhijia YU, Xiangyu SUN, Xinhua LIU, Futao QIN, “Formation of superhydrophobic boehmite film on glass substrate by Sol-Gel method”, Higher Education Press and Springer-Verlag, 2009.
- [5]. S. A. Mahadik, M. S. Kavale, S. K. Mukherjee, A. V. Rao, “Transparent Superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method”, Applied Surface Science 257, 333–339(2010).
- [6]. Shing-Dar Wang, Shih-Shiang Luo, “Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate”, Applied Surface Science, Vol. 258, 5443–5450 (2012).
- [7]. Jinbin Lin, Hongling Chen, Ting Fei, Chang Liu, Jinlong Zhang, “Highly transparent and thermally stable superhydrophobic coatings from the deposition of silica aerogels”, Applied surface science, 2013.
- [8]. D. Yang, J. Li, Y. Xu, D. Wu, F. Deng, “Direct formation of hydrophobic silica-based micro/mesoporous hybrids from polymethylhydrosiloxane and tetraethoxysilane”, Microporous and Mesoporous Material, 95, 180-186 (2006).
- [9]. S. D. Bhagat, Y. H. Kim, Y. S. Ahn, “Room temperature synthesis of water repellent silica coatings by the dip coat technique”, Applied Surface Science 253, 2217–2221 (2006).
- [10]. X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. G. Jiang, Z. Q. Wang, “Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application”, Journal of Materials Chemistry, Vol. 18, No. 6, 621-633 (2008).
- [11]. Hitoshi Ogihara, Jing Xie, Tetsuo Saji, “Controlling surface energy of glass substrates to prepare superhydrophobic and transparent films from silica nanoparticle suspensions”, Journal of Colloid and Interface Science, 437(1), 24-27 (2015).
- [12]. Cristian Petcu, Violeta Purcar, Cătălin-Ilie Spătaru, Elvira Alexandrescu, Raluca Șomoghi, Bogdan Trică, Sabina Georgiana Nițu, Denis Mihaela Panaitescu, Dan Donescu and Maria-Luiza Jecu, “The Influence of New Hydrophobic Silica Nanoparticles on the Surface Properties of the Films Obtained from Bilayer Hybrids”, Nanomaterials, 7(2), 47-56 (2017).

ABSTRACT

SOME FACTORS AFFECTING THE FILM FORMING PROCESS OF ANTI-FOG COATING ON OPTICAL GLASS SURFACES

The paper introduces the results of research on the number of factors affecting the film forming process and the properties of an organic silica-based anti-fog coating on optical glass surfaces. Chemical bondings, water contact angle, thickness, and optical transmission of the coating film were thoroughly characterized by using Atomic Force Microscopy (AFM), contact angle and surface tension measurement, UV-2550 spectrophotometer, and some other physical methods. The obtained results show that using the brush coating method with coating condition: at room temperature and after 2 hours of dry-heat treatment, the properties of the optical material were virtually unchanged, and the coated surface has a homogeneous structure with a thickness of 0,0113 μm , a water contact angle of higher than 115°.

Keywords: Optical glass; Hydrophobic coating; Silica-based compounds.

Nhận bài ngày 20 tháng 3 năm 2020

Hoàn thiện ngày 27 tháng 4 năm 2020

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 6 năm 2021

Địa chỉ: ¹Trường Đại học Mở Hà Nội;

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

³Nhà máy Z133/Tổng cục Kỹ thuật;

⁴Học viện Kỹ thuật quân sự.

*Email: vmthanh222@yahoo.com.