



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
2-0002121

(51)⁷ **C08K 5/00, B05D 3/02**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00145

(22) 31.07.2017

(67) 1-2017-02970

(45) 25.09.2019 378

(43) 25.12.2017 357

(73) 1. TRUNG TÂM PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO, VIỆN HÀN LÂM KHOA
HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM (VN)

18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

2. VIỆN HOÁ HỌC - VẬT LIỆU, VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN
SỰ, BỘ QUỐC PHÒNG (VN)

17 Hoàng Sâm, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Minh Thành (VN), Lương Như Hải (VN), Nguyễn Văn Thao (VN), Nguyễn Tuấn
Hong (VN), Lê Văn Thụ (VN), Hoàng Thị Thu Linh (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU CHỐNG MỜ KÍNH QUANG HỌC VÀ
VẬT LIỆU CHỐNG MỜ KÍNH QUANG HỌC ĐƯỢC CHẾ TẠO THEO PHƯƠNG
PHÁP NÀY**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu chống mờ kính
quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic từ polyetylhydrosiloxan (PEHS) và
tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol (C_2H_5OH) bao gồm các công đoạn:

(i) tạo ra dung dịch tiền chất A bằng cách hòa tan PEHS trong etanol theo tỷ
lệ thể tích PEHS: C_2H_5OH bằng 1:9;

(ii) tạo ra dung dịch tiền chất B bằng cách hòa tan TEOS trong etanol theo
tỷ lệ thể tích TEOS: C_2H_5OH bằng 1:9; và

(iii) trộn dung dịch A và dung dịch B theo tỷ lệ thể tích PEE1S:TEOS bằng
1:1, hỗn hợp được khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp phản
ứng được hóa già trong thời gian 10 giờ ở nhiệt độ phòng, cuối cùng hỗn hợp
phản ứng được hòa tan trong dung môi ete dầu hỏa, được khuấy đều trong 30
phút và được để ổn định ở nhiệt độ phòng trong ít nhất là 24 giờ trước khi tiến
hành phủ lên kính.

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu chống mờ kính quang học trên
cơ sở hợp chất cơ silic từ polyetylhydrosiloxan và tetraetyl orthosilicat trong
etanol thu được phương pháp nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập thuộc lĩnh vực chế tạo vật liệu mới, cụ thể là đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu chống mờ kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic, cụ thể hơn là đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu chống mờ kính quang học từ hệ polyetylhydrosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol. Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu chống mờ kính quang học được chế tạo theo phương pháp nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Vật liệu chống mờ kính quang học thường được điều chế bằng phương pháp thủy phân để tạo ra sol silica trên cơ sở các hệ hợp chất cơ silic. Vật liệu trên cơ sở hợp chất cơ silic được phủ trực tiếp trên bề mặt kính nhằm chống mờ kính quang học. Trong các hệ vật liệu hợp chất cơ silic, hệ vật liệu đi từ tiền chất PEHS và TEOS có ưu điểm hạn chế sự phát triển của nấm mốc tốt, độ truyền quang cao và không ảnh hưởng tới tính năng kỹ thuật của kính quang học. Quá trình tổng hợp màng chống mờ cho nền kính từ PEHS và TEOS được thể hiện trên Hình 1.

Ngoài ưu điểm nổi trội về khả năng chống mờ kính quang học, hạn chế nấm mốc phát triển, thân thiện với môi trường, hợp chất cơ silic đi từ hệ PEHS và TEOS còn có các ưu điểm vượt trội khác như:

- Quá trình chế tạo bằng phương pháp thủy phân tạo sol silica trên cơ sở các hệ hợp chất cơ silic, sản phẩm thu được có độ đồng nhất và độ tinh khiết cao, bề mặt riêng lớn, kích thước hạt nhỏ, khả năng tạo compozit với thành phần khác nhau.

- Hệ vật liệu trên cơ sở hợp chất cơ silic này còn được ứng dụng rất rộng rãi trong một số lĩnh vực khác nhau như phủ lên kính xây dựng, kính ô tô, kính pin năng lượng mặt trời, v.v..

- Khi biến tính hệ vật liệu này với một số hợp chất hữu cơ còn có thể sử dụng làm màng kỵ nước cho nhiều hệ vật liệu khác như vải, kim loại và gốm sứ.

Trên thế giới, đã có một số sáng chế được công bố về việc ứng dụng lớp phủ kỵ nước trên các nền vật liệu kim loại khác nhau, như các công bố đơn và bằng sáng chế của Mỹ: US 20060029808 A1 (2006), “Superhydrophobic coatings”; US 20100249357 (2010), “Room temperature curable polymers and precursors thereof”; US 7781064 B2 (2010), “Substrate coated with a coating”; US 9631120 B1 (2017), “Anti-fog organosiloxane coating compositions and coatings”, v.v.. Tuy nhiên, các tài liệu này chỉ đề cập đến việc sử dụng các lớp phủ kỵ nước, thường là các hợp chất pefloankyl-Si hoặc polydimetylsiloxan (PDMS hoặc MHMS), mà không sử dụng polyetylhidosiloxan (PEHS). Vì các chất này không có các nhóm chức có khả năng liên kết trực tiếp lên bề mặt kính nên các lớp phủ thường không bền, đòi hỏi thời gian phủ dài, và thường phải xử lý nhiệt sau khi phủ.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu kỵ nước trên cơ sở hợp chất cơ silic từ polyetylhidosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol để phủ lên kính quang học nhằm chống mờ kính quang học, hạn chế sự phát triển của nấm mốc, không ảnh hưởng đến chiết suất, độ truyền quang và các tính năng kỹ thuật khác của kính.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là đề xuất vật liệu chống mờ kính quang học mới trên cơ sở các tiền chất polyetylhidosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS).

Để đạt được mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu trên cơ sở hợp chất cơ silic từ hệ polyetylhidosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol theo phương pháp sol-gel.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Giải pháp hữu ích sẽ được trình bày cụ thể và được hiểu rõ hơn qua việc mô tả chi tiết giải pháp hữu ích cùng với các hình vẽ minh họa kèm theo, trong đó:

- Hình 1 là sơ đồ minh họa quá trình tạo thành hợp chất cơ silic từ polyethylhydrosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol, quá trình thủy phân PEHS và TEOS trong etanol;
- Hình 2 là ảnh chụp bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) các chủng mốc trên kính quang học sau 14 ngày nuôi cấy;
- Hình 3 là ảnh SEM bề mặt kính tại các vị trí khác nhau (vị trí chưa bị mờ mốc và vị trí bị mờ mốc);
- Hình 4 là ảnh sự phát triển nấm mốc trên mẫu kính phủ vật liệu bảo vệ kính quang học sau 4 tuần và 6 tuần nuôi cấy;
- Hình 5 là sơ đồ tiến trình tổng hợp vật liệu chống mờ kính quang học;
- Hình 6 là hình ảnh chụp bằng phương pháp hiển vi lực nguyên tử (AFM) của màng phủ kính quang học 1 lần và 2 lần bằng phương pháp quét;
- Hình 7 là sơ đồ tiến trình tạo màng phủ chống mờ kính quang học;
- Hình 8 là phổ hồng ngoại của mẫu kính trước và sau tạo màng;
- Hình 9 là ảnh AFM (a) và giản đồ AS (b) chiều dày màng phủ kính quang học;
- Hình 10 là ảnh SEM của vật liệu trước và sau thử nghiệm mù muối tại các chu kỳ khác nhau;
- Hình 11 là ảnh nuôi cấy nấm mốc trên bề mặt kính quang học tại các tuần khác nhau.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Tổng hợp dung dịch phủ từ tiền chất PEHS (vật liệu để so sánh với vật liệu của giải pháp hữu ích)

Quá trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở hợp chất PEHS được tính toán theo tỷ lệ thể tích $\text{PEHS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:9$. Quá trình tổng hợp vật liệu được thực hiện trên hệ thống đun hồi lưu như sau: cho 1 phần dung dịch PEHS vào 9 phần dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, độ pH của hệ được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong etanol đến giá trị 9 đến 10. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng tiếp tục được hóa già 10 giờ ở nhiệt độ phòng. Vật liệu sau tổng hợp được hòa tan trong dung môi ete dầu hỏa theo tỷ lệ thể tích 1:9, giữ ổn định dung dịch ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ trước khi tiến hành phủ lên kính để khảo sát sự thay đổi tính chất của kính và khả năng chống nấm mốc. Vật liệu dùng để thử nghiệm quá trình tạo màng trên kính được kí hiệu là: M_1 .

Tổng hợp dung dịch phủ từ tiền chất TEOS (vật liệu để so sánh với vật liệu của giải pháp hữu ích)

Hệ vật liệu trên cơ sở hợp chất TEOS được tổng hợp tương tự với hệ vật liệu trên cơ sở hợp chất PEHS bằng cách thay thế tác nhân PEHS bằng tác nhân TEOS. Vật liệu dùng để thử nghiệm tạo màng phủ cho kính trên cơ sở hợp chất TEOS được kí hiệu: M_2 .

Quá trình tổng hợp vật liệu chống mờ kính quang học từ PEHS và TEOS

Quá trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở PEHS và TEOS được tính toán và khảo sát theo tỷ lệ thể tích $\text{PEHS}:\text{TEOS} = 1:1$; $\text{PEHS}:\text{TEOS} = 1:2$ và $\text{PEHS}:\text{TEOS} = 2:1$. Quá trình tổng hợp vật liệu được thực hiện trên hệ thống đun hồi lưu như sau:

Dung dịch A: được tính toán theo tỷ lệ thể tích $\text{PEHS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:9$ bằng cách cho 1 phần dung dịch PEHS vào 9 phần dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, độ pH của hệ được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong etanol đến giá trị 9÷10. Hỗn hợp được khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng.

Dung dịch B: được tính toán theo tỷ lệ thể tích $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:9$ bằng cách cho 1 phần dung dịch PEHS vào 9 phần dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Hỗn hợp được khuấy đều trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

Hệ vật liệu chống mờ kính quang học thu được bằng cách phối trộn dung dịch A và dung dịch B theo các tỷ lệ thể tích tương ứng là PEHS:TEOS = 1:1; PEHS:TEOS = 1:2 và PEHS:TEOS = 2:1. 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. Hỗn hợp phản ứng thu được sau tổng hợp được hòa tan trong dung môi ete dầu hỏa theo tỷ lệ thể tích là 1:4, khuấy đều trong 30 phút, để ổn định dung dịch ở nhiệt độ phòng trong ít nhất là 24 giờ trước khi tiến hành phủ lên kính. Vật liệu dùng để thử nghiệm quá trình tạo màng trên kính được kí hiệu là: M₃, M₄, M₅ tương ứng với các tỷ lệ thể tích là PEHS:TEOS=1:1; PEHS:TEOS=1:2 và PEHS:TEOS=2:1.

Ảnh hưởng của tiền chất PEHS và TEOS

Hệ vật liệu tổng hợp được tính toán theo tỷ lệ thể tích của tiền chất được trình bày trong Bảng 1. Mẫu vật liệu sau tổng hợp được hòa tan trong dung môi ete dầu hỏa, để ổn định dung dịch ở nhiệt độ phòng trên 24 giờ. Thử nghiệm đánh giá chất lượng kỹ thuật của kính quang học sau khi phủ được tiến hành các bước sau: rửa hoạt hóa bề mặt kính quang học bằng dung dịch etanol:dietyl ete = 1:1, sử dụng bông quang học quét dung dịch chống mờ lên bề mặt kính theo một chiều, sau 10 phút phủ dung dịch chống mờ lần 2 vuông góc với lần phủ 1, sau 2 giờ tiến hành lau đều bề mặt bằng vải mềm. Mẫu sau thử nghiệm được tiến hành đánh giá độ truyền quang, đo góc tiếp xúc giọt nước, v.v.. Bảng 1 trình bày kết quả đo góc tiếp xúc giọt nước với bề mặt màng phủ bằng thiết bị đo góc tiếp xúc quang và sức căng bề mặt KSV (Đức); đo độ truyền quang bằng máy quang phổ UV-2550 (Mỹ).

Bảng 1. Mối quan hệ giữa tỉ lệ thành phần hợp chất cơ silic và góc tiếp xúc, độ truyền quang của kính sau khi phủ

Ký hiệu mẫu	Tỉ lệ tiền chất (theo V)	Tiền chất	Xúc tác	pH	Góc tiếp xúc giọt nước (°)	Độ truyền quang (%)
M ₀	-	-	-	-	57,43	92,664
M ₁	1:9	PEHS:C ₂ H ₅ OH	NaOH, 0,1N	9÷10	88,12	92,141

M ₂	1:9	TEOS:C ₂ H ₅ OH	NaOH, 0,1N	9÷10	77,84	92,124
M ₃	1:1	PEHS:TEOS	NaOH, 0,1N	9÷10	106,60	92,257
M ₄	1:2	PEHS:TEOS	NaOH, 0,1N	9÷10	95,27	91,817
M ₅	2:1	PEHS:TEOS	NaOH, 0,1N	9÷10	113,32	91,946

Mẫu kính trước khi phủ M₀ có góc tiếp xúc đo được nhỏ nhất (57,43°). Các mẫu sau khi phủ hệ hợp chất cơ silic với tỉ lệ thành phần khác nhau có góc tiếp xúc và độ truyền quang khác nhau. Mẫu M₃ thu được có góc tiếp xúc và độ truyền quang cao.

So sánh kết quả các mẫu cho thấy, khi sử dụng hệ tiền chất PEHS và TEOS độ truyền quang của kính giảm không đáng kể, trong đó đáng chú ý là mẫu M₃ cho độ truyền quang giảm thấp nhất (0,407%). Điều này cho thấy khi sử dụng tỉ lệ PEHS:TEOS bằng 1:1 đạt kết quả góc tiếp xúc giọt nước tốt nhất ứng với độ truyền quang cao nhất và chiết suất trước phủ ($n_D=1,51687$) và sau phủ ($n_D=1,51686$) gần như không thay đổi. Do vậy, lựa chọn hợp chất cơ silic với tỉ lệ PEHS:TEOS bằng 1:1 là phương án được ưu tiên của giải pháp hữu ích.

Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình tổng hợp vật liệu

Ảnh hưởng của độ pH

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của độ pH tới đặc tính kỹ thuật của vật liệu cũng như tính chất của màng phủ. Mẫu vật liệu tổng hợp ở các độ pH sau: 2; 5; 7; 10; 12; 14, giá trị pH của hệ được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl 0,1N và NaOH 0,1N trong etanol. Quá trình tổng hợp tương tự như tổng hợp vật liệu mẫu M₃ (PEHS:TEOS=1:1), vật liệu sau tổng hợp được phủ lên kính quang học, sau 2 giờ đo góc tiếp xúc giọt nước cho tại bảng 2, kí hiệu các mẫu được đánh dấu như sau: với vật liệu có pH là 2; 5; 7; 10; 12 và 14 tương ứng là: M₃₋₂; M₃₋₅; M₃₋₇; M₃₋₁₀; M₃₋₁₂ và M₃₋₁₄. Mối quan hệ giữa góc tiếp xúc giọt nước và độ pH được thể hiện trong Bảng 2 sau đây.

Bảng 2. Mối quan hệ giữa góc tiếp xúc giọt nước và độ pH

Ký hiệu	M ₃₋₂	M ₃₋₅	M ₃₋₇	M ₃₋₁₀	M ₃₋₁₂	M ₃₋₁₄
---------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Góc tiếp xúc giọt nước, (°)	102,57	98,86	100,64	106,60	123,08	151,55
-----------------------------	--------	-------	--------	--------	--------	--------

Kết quả cho thấy, giá trị pH ảnh hưởng nhiều đến tính chất của màng phủ. Khi thay đổi pH từ 2; 5 đến 7 thì góc tiếp xúc giọt nước lần lượt đạt 102,57; 98,86 và 100,64°. Ở giá trị này do tiền chất PEHS và TEOS thủy phân kém, do vậy, màng phủ liên kết kém với nền và màng phủ không khô hoàn toàn hoặc thời gian khô rất lâu. Tiếp tục tăng giá trị pH lên 10; 12; 14 thì giá trị góc tiếp xúc thu được tăng mạnh, lần lượt đạt 106,60; 123,08 và 151,55°. Điều này cho thấy quá trình phản ứng xảy ra mạnh ở môi trường kiềm. Tuy nhiên, ở giá trị pH từ 10 đến 12 dung dịch không bền, sau 48 giờ dung dịch đã xuất hiện sự kết tụ tạo thành các hạt sol lớn trong dung dịch. Đặc biệt đối với các hệ vật liệu tổng hợp ở giá trị pH trên 12 thì có sự xuất hiện của các hạt sol-gel lắng xuống đáy ngay sau 3 giờ phản ứng, vì vậy khi phủ lên kính làm cho bề mặt màng phủ không đều, độ bám dính của màng kém dẫn đến chất lượng của kính bị ảnh hưởng. Do vậy, theo phương án được ưu tiên của giải pháp hữu ích, độ pH được chọn để làm điều kiện tổng hợp vật liệu là xấp xỉ 10 nhằm đảm bảo màng phủ bám dính tốt trên bề mặt kính mà không làm thay đổi tính năng kỹ thuật của kính.

Ảnh hưởng của chất chống nấm mốc đến tính năng của vật liệu

Lựa chọn được hệ chống mốc trên cơ sở hợp chất trimetyl thiếc clorua để bổ sung vào vật liệu. Các mẫu vật liệu được khảo sát với nồng độ chất phụ gia trimetyl thiếc clorua là 0,1; 0,3; 0,5 và 1,0 % theo khối lượng, các mẫu kính sau khi phủ vật liệu được kí hiệu lần lượt như sau: M_{3-10-0,1}; M_{3-10-0,3}; M_{3-10-0,5} và M₃₋₁₀₋₁.

Bảng 3 là kết quả đo góc tiếp xúc giọt nước của mẫu kính khi sử dụng hệ vật liệu M₃₋₁₀ sau khi bổ sung chất chống nấm mốc với hàm lượng khác nhau.

Bảng 3. Mối quan hệ giữa góc tiếp xúc giọt nước và hàm lượng chất chống mốc

Ký hiệu	M _{3-10-0,1}	M _{3-10-0,3}	M _{3-10-0,5}	M ₃₋₁₀₋₁
Góc tiếp xúc giọt nước, (°)	106,11	95,10	91,22	83,99

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, khi bổ sung chất chống mốc góc tiếp xúc giọt nước có xu hướng giảm theo chiều tăng nồng độ chất chống mốc. Sự giảm góc tiếp xúc này là do clo trong hợp chất trimetyl thiếc clorua liên kết trực tiếp với Sn tạo ra hợp chất có khả năng hút ẩm cao làm giảm khả năng kỵ nước của màng phủ. Do vậy, để đảm bảo cho bề mặt kỵ nước của mẫu kính thì hàm lượng chất phụ gia chống nấm mốc được thêm vào tối ưu là 0,1%.

Khảo sát sự phát triển của nấm mốc đối với các mẫu kính phủ vật liệu bằng cách cấy các chủng mốc đã được phân lập lên kính quang học. Kết quả sau 4 và 6 tuần nuôi cấy được trình bày trong hình 4 a và b cho thấy, sau 4 tuần nuôi cấy mẫu không sử dụng chống mốc xuất hiện sợi nấm từ những bào tử cấy trên bề mặt kính, mẫu sử dụng chống mốc 0,1; 0,5 và 1% chưa xuất hiện sợi nấm. Sau 6 tuần nuôi cấy cả 4 mẫu đều xuất hiện sợi nấm, khả năng ngăn cản phát triển nấm mốc của 3 mẫu bổ sung 0,1; 0,5 và 1% là không thể hiện sự khác nhau nhiều, trong khi đó độ giảm góc tiếp xúc giọt nước quá lớn đối với mẫu khi tăng nồng độ chất chống mốc. Do vậy, hệ vật liệu có bổ sung 0,1% chất chống nấm mốc (hệ vật liệu M_{3-10-0,1}) là đảm bảo góc tiếp xúc giọt nước và khả năng chống mốc của vật liệu.

Phương pháp tổng hợp vật liệu chống mờ kính quang học

Trên cơ sở nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp vật liệu, có thể đưa ra quy trình công nghệ (phương pháp) tổng hợp vật liệu chống mờ kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic từ hệ polyetylhydrosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol như được thể hiện trên Hình 5. Phương pháp tổng hợp vật liệu chống mờ kính quang học theo giải pháp hữu ích bao gồm các công đoạn sau:

(i) tạo ra dung dịch tiền chất A bằng cách hòa tan polyetylhydrosiloxan (PEHS) trong dung môi etanol (C₂H₅OH) theo tỷ lệ thể tích PEHS: C₂H₅OH bằng 1:9, điều chỉnh độ pH của hệ bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong etanol đến giá trị 9 đến 10, khuấy đều hỗn hợp trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ phòng;

(ii) tạo ra dung dịch tiền chất B bằng cách hòa tan tetraethyl orthosilicat (TEOS) trong dung môi etanol (C_2H_5OH) theo tỷ lệ thể tích TEOS: C_2H_5OH bằng 1:9, khuấy đều hỗn hợp trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ phòng;

(iii) tạo ra hệ vật liệu chống mờ kính quang học bằng cách trộn dung dịch tiền chất A và dung dịch tiền chất B theo tỷ lệ thể tích là 1:1, khuấy đều hỗn hợp trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp phản ứng được hòa tan trong dung môi ete dầu hỏa theo tỷ lệ thể tích là 1:4 và khuấy đều trong 30 phút, để ổn định dung dịch ở nhiệt độ phòng trong ít nhất là 24 giờ trước khi tiến hành phủ lên kính.

Đánh giá tính chất của vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp ($M_{3-10-0,1}$) được tiến hành khảo sát một số tính chất hóa lý, kết quả được trình bày trong Bảng 4.

Các kết quả đánh giá chỉ tiêu kỹ thuật tại Bảng 4 cho thấy, vật liệu tổng hợp có các chỉ tiêu phù hợp với yêu cầu kỹ thuật để làm chất chống mờ kính quang học.

Bảng 4. Chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm vật liệu tổng hợp

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Mức chất lượng
1	Màu sắc	-	Không màu
2	Giá trị pH	-	8,98
3	Độ nhớt chất lỏng ở 20°C, không lớn hơn	cSt	50
4	Khối lượng riêng, ở 20°C	g/cm ³	0,9982
5	Tỉ trọng, ở 20°C	-	≥ 0,7
6	Độ hòa tan trong ete dầu hỏa	-	Tan vô hạn
7	Hàm lượng nước	%	< 0,05

Lựa chọn kỹ thuật tạo màng phủ

Tiến hành khảo sát các kỹ thuật tạo màng phủ trên nền kính, cụ thể là kỹ thuật nhúng, phun, quét. Kết quả cho thấy, khi tiến hành sử dụng kỹ thuật nhúng và kỹ thuật phun bằng tay thì màng phủ không đều. Trên bề mặt kính có hiện

tượng động dung dịch khi phun tạo màng và màng phủ có chiều dày không đều khi nhúng tạo màng (vị trí có thời gian lưu trong dung dịch lâu nhất sẽ có chiều dày lớn nhất). Qua khảo sát các chi tiết kính quang học và điều kiện thực tiễn trong sửa chữa bảo quản kính quang học bị mờ mốc thấy rằng, 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. Kết quả cho thấy, đối với mẫu sau khi phủ vật liệu tạo màng một lần ($M_{3-10-0,1-1}$) và hai lần ($M_{3-10-0,1-2}$) thì góc tiếp xúc lần lượt đạt 97,6° và 106,4°, 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. Mặt khác, mẫu quét 2 lần có cấu trúc phẳng, bề mặt đồng đều hơn so với mẫu quét 1 lần (hình 6). Như vậy, lựa chọn quét 2 lần là tối ưu nhất.

Ảnh hưởng của thời gian khô màng tới tính chất của màng

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 và để 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 bảng 5.

Bảng 5. Mối quan hệ giữa góc tiếp xúc giọt nước và thời gian khô màng

Ký hiệu	$M_{3-10-0,1-2-20}$	$M_{3-10-0,1-2-40}$	$M_{3-10-0,1-2-60}$	$M_{3-10-0,1-2-120}$
Thời gian khô màng, phút	20	40	60	120
Góc tiếp xúc giọt nước, (°)	84,66	85,76	91,90	106,39

Từ bảng 5 cho thấy, góc tiếp xúc giọt nước tăng dần theo thời gian khô của màng. Mẫu sau 120 phút có góc tiếp xúc giọt nước là lớn nhất.

Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy tới tính chất của màng

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. Sau khi sấy góc tiếp xúc giọt nước giảm từ 102,80° ($M_{3-10-0,1-2-TS}$) xuống còn 95,40° sau khi sấy ($M_{3-10-0,1-2-SS}$). 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 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.

Tiến trình tạo màng phủ chống mờ kính quang học

Qua nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo màng phủ vật liệu trên nền kính quang học, có thể đưa ra tiến trình tạo màng phủ chống mờ kính quang học như được thể hiện trên Hình 7.

Khảo sát khả năng tạo màng phủ với vật liệu nền

Để khảo sát quá trình tạo màng với nền kính quang học, tiến hành đo phổ hồng ngoại nền kính (Hình 8). Kết quả hình 8a-M₀ cho thấy có sự xuất hiện của pic trong vùng $3646\div3506\text{ cm}^{-1}$ chính là dao động của nhóm $-\text{OH}$ tự do trong vật liệu và có sự xuất hiện pic ở 1089 cm^{-1} là đặc trưng dao động của liên kết Si-O-Si.

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của mẫu kính nền có sự xuất hiện của các pic tại các dao động đặc trưng cho liên kết Si-O chứng tỏ vật liệu này thuộc loại thủy tinh silicat.

Kết quả phổ tại hình 8b-M_{3-10-0,1} cho thấy, với mẫu sau khi phủ có sự xuất hiện thêm các pic đặc trưng với cường độ từ mạnh đến trung bình: 3599 ; 2966 ; 2925 ; 2749 ; 1472 ; 1418 và 1117 cm^{-1} chứng tỏ trên bề mặt mẫu phủ đã xuất hiện lớp màng của hợp chất cơ silic. Kết quả còn cho thấy không có sự xuất hiện của pic ở 2160 cm^{-1} là đặc trưng dao động liên kết Si-H trong các hợp chất cơ silic, chứng tỏ trong quá trình tạo màng các liên kết Si-H đã bị thay thế bởi các liên kết Si-C. Như vậy, quá trình tạo màng trên mặt kính là sự polyme hóa của các hợp chất hydrosiloxan với các H đã được thay thế bởi các nhóm hydrocacbon no hoặc các nhóm siloxan.

Khảo sát chiết suất và chiều dày của màng phủ

Khảo sát chiết suất của màng phủ, tiến hành xác định chiết suất của kính trước và sau khi phủ hai lần bằng hệ vật liệu $M_{3-10-0,1-2}$ (bảng 6).

Bảng 6. Chiết suất và hệ số tán sắc của kính trước và sau khi phủ vật liệu tổng hợp

TT	Thông số	Kính trước phủ			Kính sau phủ		
		Lần đo 1	Lần đo 2	Lần đo 3	Lần đo 1	Lần đo 2	Lần đo 3
1	Chiết suất n_D	1,51673	1,51671	1,51673	1,51674	1,51675	1,51672
2	Chiết suất n_F	1,52233	1,52234	1,52235	1,52234	1,52235	1,52233
3	Chiết suất n_C	1,51428	1,51429	1,51430	1,51428	1,51429	1,51427
4	Hệ số tán sắc v	64,21	64,16	64,23	64,11	64,10	64,13

Kết quả cho thấy, chiết suất trước và sau khi phủ gần như không thay đổi, độ chênh lệch chiết suất n_D trước và sau khi phủ trong khoảng $\pm 0,00004$. Như vậy, lớp phủ không làm thay đổi các thông số vật liệu của thủy tinh quang học. Kết quả đo chiều dày của màng được trình bày tại hình 9. Kết quả hình 9b cho thấy, chiều dày của màng phủ trong khoảng $10\div 70$ nm. Trong đó chiều dày trung bình của màng là 14,5 nm. Như vậy, màng phủ có chiều dày rất mỏng nên không làm thay đổi tính năng kỹ thuật của kính.

Khả năng kỵ nước, chịu hơi muối của màng phủ bề mặt kính quang học

Mẫu sau khi phủ hai lần trên bề mặt kính được tiến hành khảo sát khả năng kỵ nước và hơi muối của màng. Kết quả cho thấy, mẫu kính sau khi phủ màng bảo vệ đã tăng mạnh từ $57,40^\circ$ lên $106,4^\circ$, làm tăng khả năng chống bám bẩn trên nền kính và đây là yếu tố quan trọng của màng phủ bảo vệ kính quang học.

Tiến hành thử nghiệm khả năng chịu hơi muối của màng dựa theo chu kỳ của mức khắc nghiệt 2 với các mẫu không phủ và có phủ vật liệu. Sau mỗi chu kỳ tiến hành lấy mẫu, chụp ảnh SEM (Hình 10) và đo góc tiếp xúc giọt nước (Bảng 7) để đánh giá tính chất của vật liệu.

Kết quả ảnh SEM (Hình 10) cho thấy, màng phủ vật liệu trên bề mặt kính quang học sau thử nghiệm 1; 2; 3 và 4 chu kỳ đã có sự biến đổi về hình thái bề mặt nhưng sự biến đổi này không đáng kể và chưa xuất hiện dấu hiệu phá hủy màng. Khi tăng lên 5 và 6 chu kỳ thử nghiệm thì màng phủ có sự thay đổi nhiều

hơn, bề mặt mẫu đã xuất hiện mảng ó, đây là dấu hiệu màng phủ đã bị hư hỏng. Tuy nhiên, hình ảnh không cho thấy sự bong tróc của lớp màng phủ.

Bảng 7. Góc tiếp xúc giọt nước của màng phủ ở các chu kỳ thử mù muối khác nhau

Thử nghiệm, chu kỳ	0	1	2	3	4	5	6
Góc tiếp xúc giọt nước, (°)	106,60	101,62	99,74	98,99	97,60	78,70	60,60

Kết quả cho thấy, khi tăng số chu kỳ thử nghiệm thì góc tiếp xúc của vật liệu giảm dần. Trong 4 chu kỳ đầu sự giảm góc tiếp xúc là không đáng kể, ở chu kỳ 5 và 6 sự giảm là rất lớn và màng không còn khả năng chống xâm thực của hơi muối.

Khả năng ngăn cản sự phát triển nấm mốc của màng phủ

Tiến hành cấy các chủng mốc lên nền kính quang học không phủ và có phủ màng bảo vệ. Sau đó mẫu được đặt vào môi trường thuận lợi cho sự phát triển của nấm mốc. Lần lượt kiểm tra sự phát triển của nấm mốc sau mỗi tuần nuôi cấy. Kết quả nuôi cấy được trình bày trên Hình 11. Kết quả cho thấy, đối với mẫu kính trắng sau 1 tuần nuôi cấy thì sợi mốc đã phát triển mạnh trên bề mặt kính (Hình 11a-M₀). Đối với mẫu được phủ màng bảo vệ sau 1; 2; 3 và 4 tuần nuôi cấy tương ứng hình 11b-M_{3-10-0,1-2}; c-M_{3-10-0,1-2}; d-M_{3-10-0,1-2} và e-M_{3-10-0,1-2} thì trên bề mặt nền kính chỉ xuất hiện bào tử nấm được rắc trên bề mặt mà không thấy sự phát triển của bào tử nấm thành sợi nấm. Khi tăng số tuần nuôi cấy lên 5 (Hình 11f-M_{3-10-0,1-2}) và 6 tuần (Hình 11g-M_{3-10-0,1-2}) đã xuất hiện sự phát triển của sợi nấm từ bào tử nấm lan ra bề mặt kính. Tuy nhiên, tốc độ phát triển của sợi nấm chậm và dây nấm hình thành nhỏ hơn so với mẫu không tạo màng phủ sau 1 tuần nuôi cấy.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: sản xuất 1000 ml vật liệu chống mờ kính quang học theo giải pháp hữu ích

100 ml dung dịch A được tạo ra bằng cách bổ sung kết hợp khuấy 10 ml polyethylhydrosiloxan (PEHS) vào trong 90 ml etanol 95%, điều chỉnh độ pH của hỗn hợp dung dịch bằng 10 bằng dung dịch NaOH 1N trong etanol. Hỗn hợp

dung dịch được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ để thu được dung dịch A.

100 ml dung dịch B được tạo ra bằng cách bổ sung kết hợp khuấy 10 ml tetraetyl orthosilicat (TEOS) vào trong 90 ml etanol 95%, hỗn hợp dung dịch được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ để thu được dung dịch B.

Trộn toàn bộ dung dịch A vào dung dịch B, khuấy đều trong 2 giờ, sau đó hỗn hợp dung dịch phản ứng được để già hòa trong 10 giờ để thu được hỗn hợp dung dịch phản ứng dạng sệt trong suốt. Bổ sung 800 ml ete dầu hỏa vào hỗn hợp phản ứng, khuấy đều trong 30 phút, sau đó để ổn định ít nhất 24 giờ. Kết quả thu được vật liệu chống mờ kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic từ PEHS và TEOS.

Vật liệu thu được được dùng để phủ lên kính quang học theo phương pháp phủ đã mô tả ở trên.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đã đề xuất thành công phương pháp chế tạo vật liệu chống mờ kính quang học có hiệu quả chống mờ cao, dễ chế tạo. Qua các kết quả khảo sát, vật liệu chống mờ kính quang học của giải pháp hữu ích có hiệu quả cao giữa góc tiếp xúc giọt nước và độ truyền quang, vượt trội so với các vật liệu thu được từ đơn chất PEHS hoặc đơn chất TEOS.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chế tạo vật liệu chống mờ kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic từ polyetylhydrosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) bao gồm các công đoạn sau:

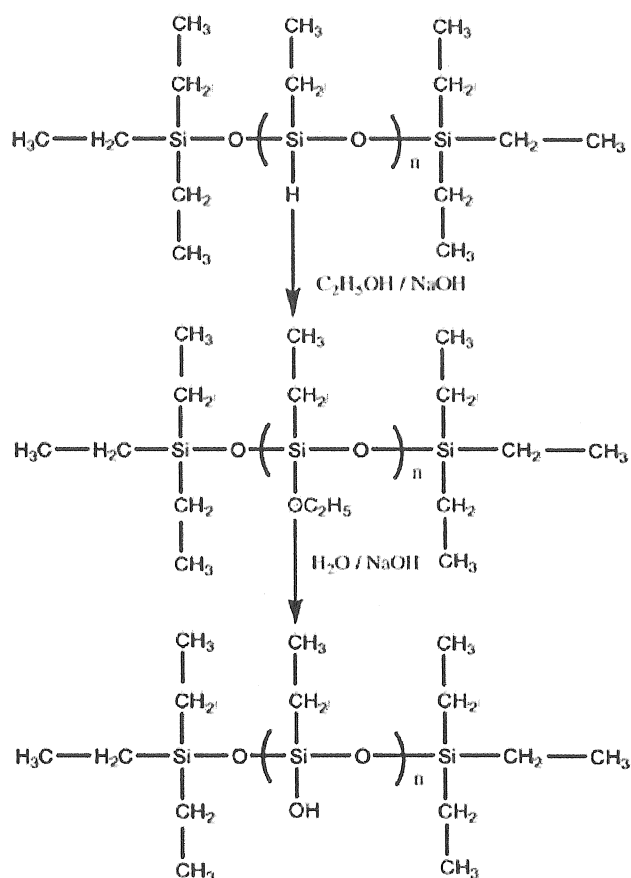
(i) tạo ra dung dịch tiền chất A bằng cách hòa tan polyetylhydrosiloxan (PEHS) trong dung môi etanol (C_2H_5OH) theo tỷ lệ thể tích PEHS: C_2H_5OH bằng 1:9, điều chỉnh độ pH của hệ này bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong etanol đến giá trị 9 đến 10, khuấy đều hỗn hợp trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ phòng;

(ii) tạo ra dung dịch tiền chất B bằng cách hòa tan tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong dung môi etanol theo tỷ lệ thể tích TEOS: C_2H_5OH bằng 1:9, khuấy đều hỗn hợp trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ phòng; và

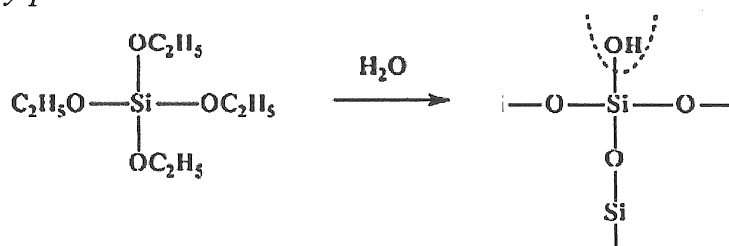
(iii) tạo ra vật liệu chống mờ kính quang học bằng cách trộn dung dịch tiền chất A và dung dịch tiền chất B theo tỷ lệ thể tích là 1:1, khuấy đều hỗn hợp trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp phản ứng được hóa già trong thời gian 10 giờ ở nhiệt độ phòng, hòa tan hỗn hợp phản ứng thu được trong dung môi ete dầu hỏa theo tỷ lệ thể tích là 1:4 và khuấy đều trong 30 phút, để ổn định dung dịch ở nhiệt độ phòng trong ít nhất 24 giờ trước khi tiến hành phủ lên kính.

2. Vật liệu chống mờ kính quang học trên cơ sở hợp chất cơ silic từ polyetylhydrosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) thu được từ phương pháp theo điểm 1.

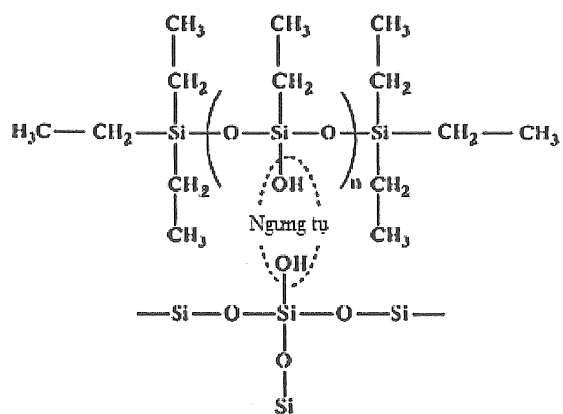
Quá trình thủy phân PEHS trong etanol:



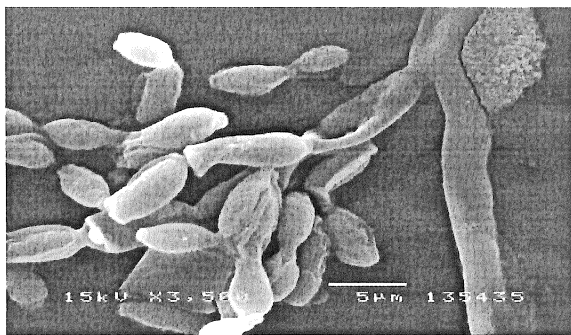
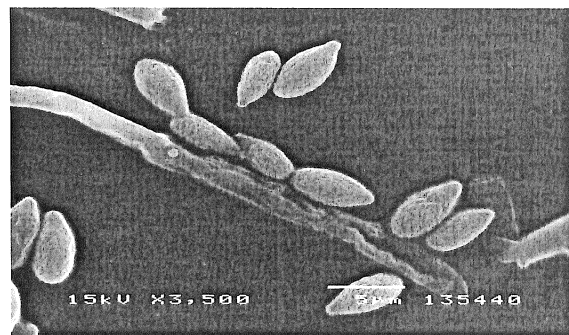
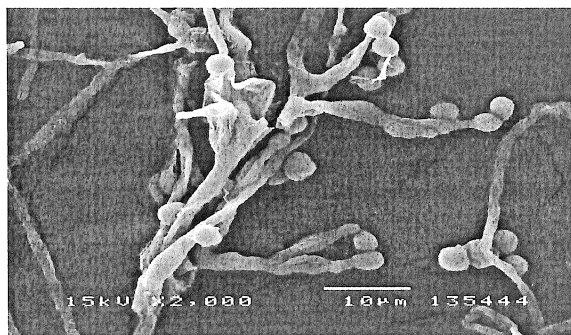
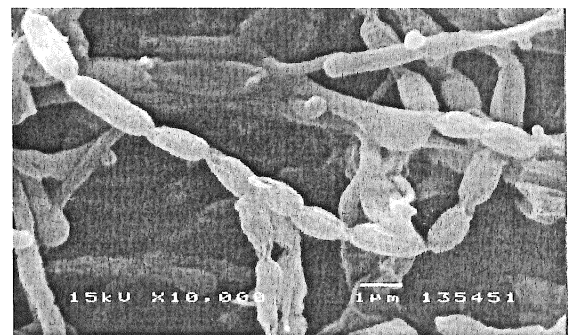
Quá trình thủy phân TEOS:



Sự tạo thành hợp chất cơ silic từ hệ polyetylhydrosiloxan (PEHS) và tetraetyl orthosilicat (TEOS) trong etanol:

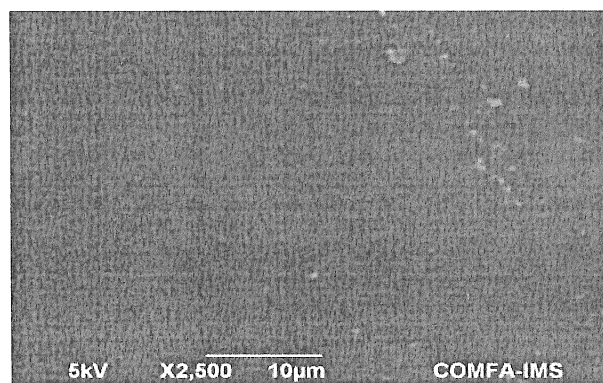


Hình 1

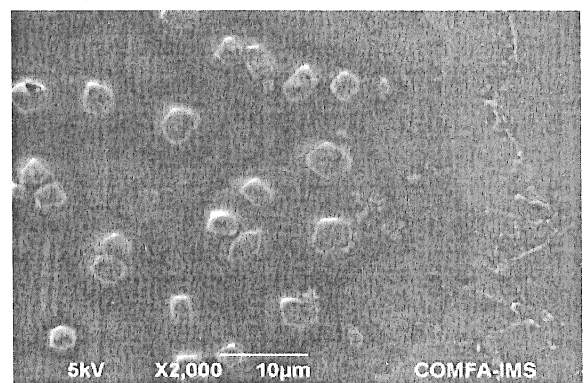
a) *Cladosporium tenuissimum*b) *Ramichloridium sp*c) *Scopulariopsis brumptii*

d) một chủng chưa định danh được

Hình 2

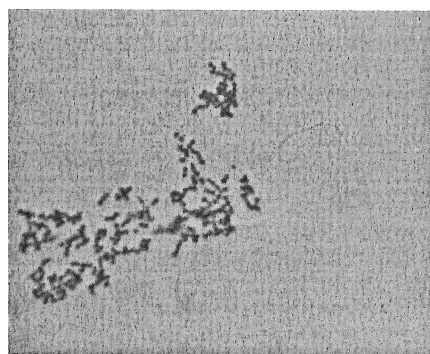
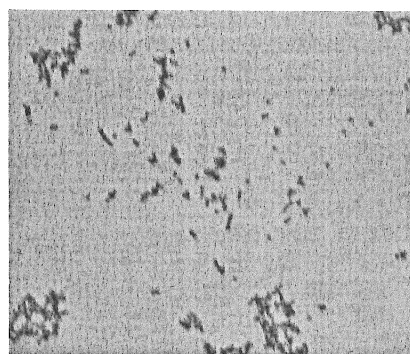
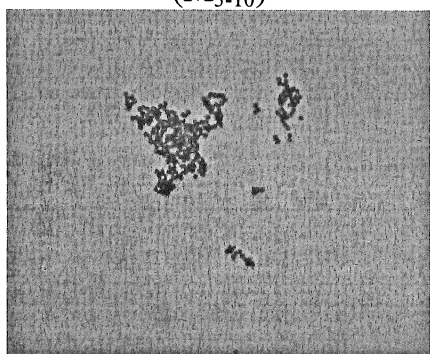
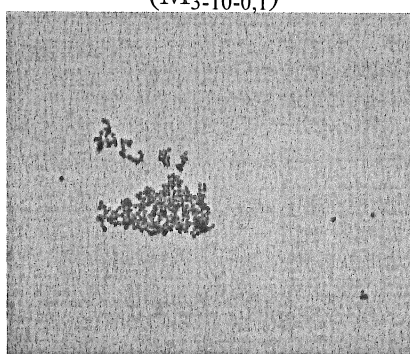


(a)

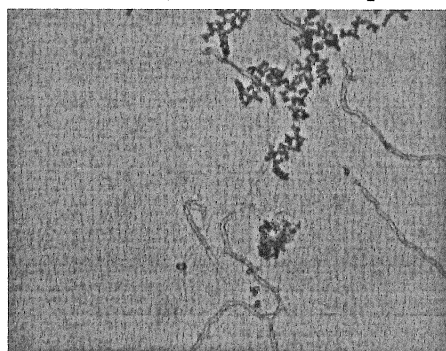
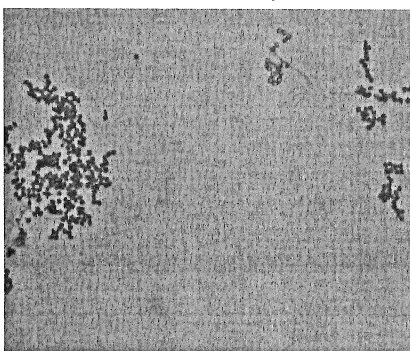
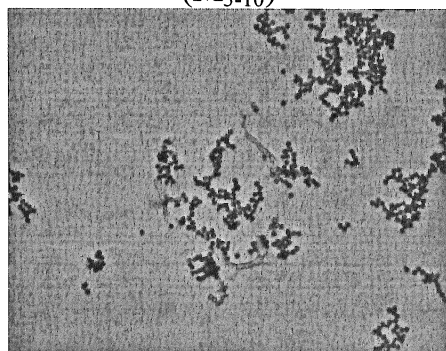
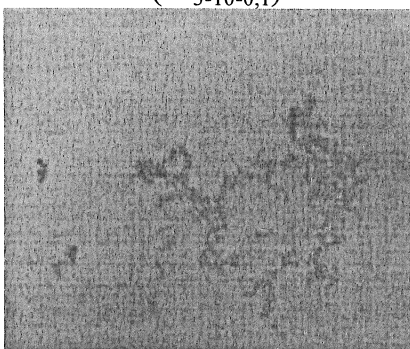


(b)

Hình 3

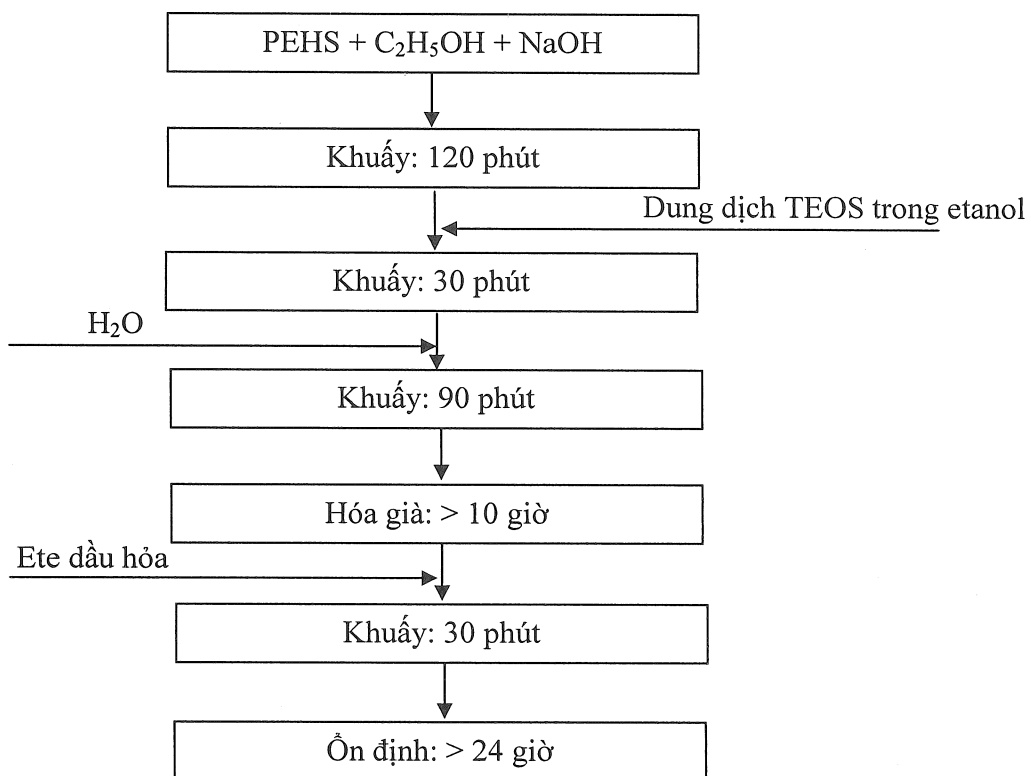
(M₃₋₁₀)(M_{3-10-0,1})(M_{3-10-0,5})(M₃₋₁₀₋₁)

a) Hình ảnh sự phát triển nấm mốc sau 4 tuần nuôi cấy

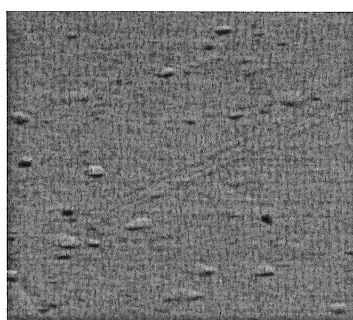
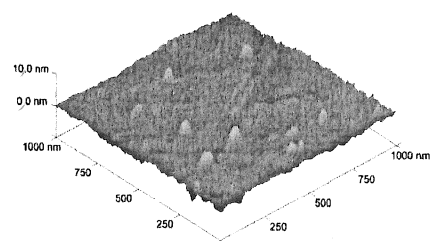
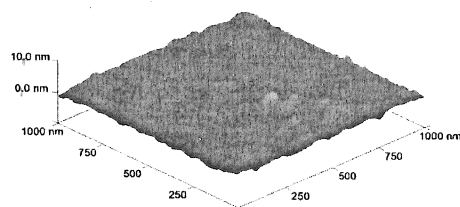
(M₃₋₁₀)(M_{3-10-0,1})(M_{3-10-0,5})(M₃₋₁₀₋₁)

b) Hình ảnh sự phát triển nấm mốc sau 6 tuần nuôi cấy

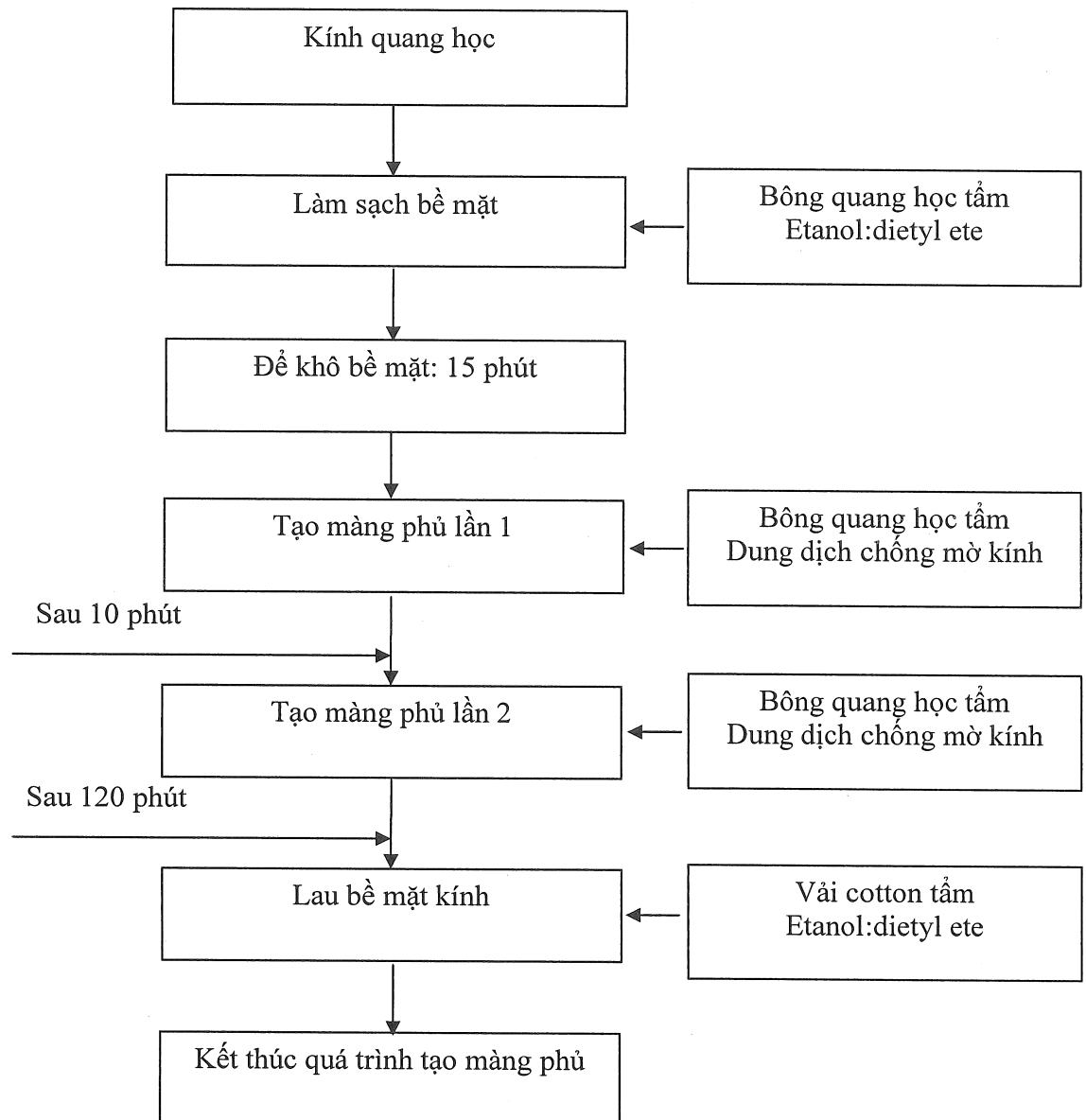
Hình 4



Hình 5

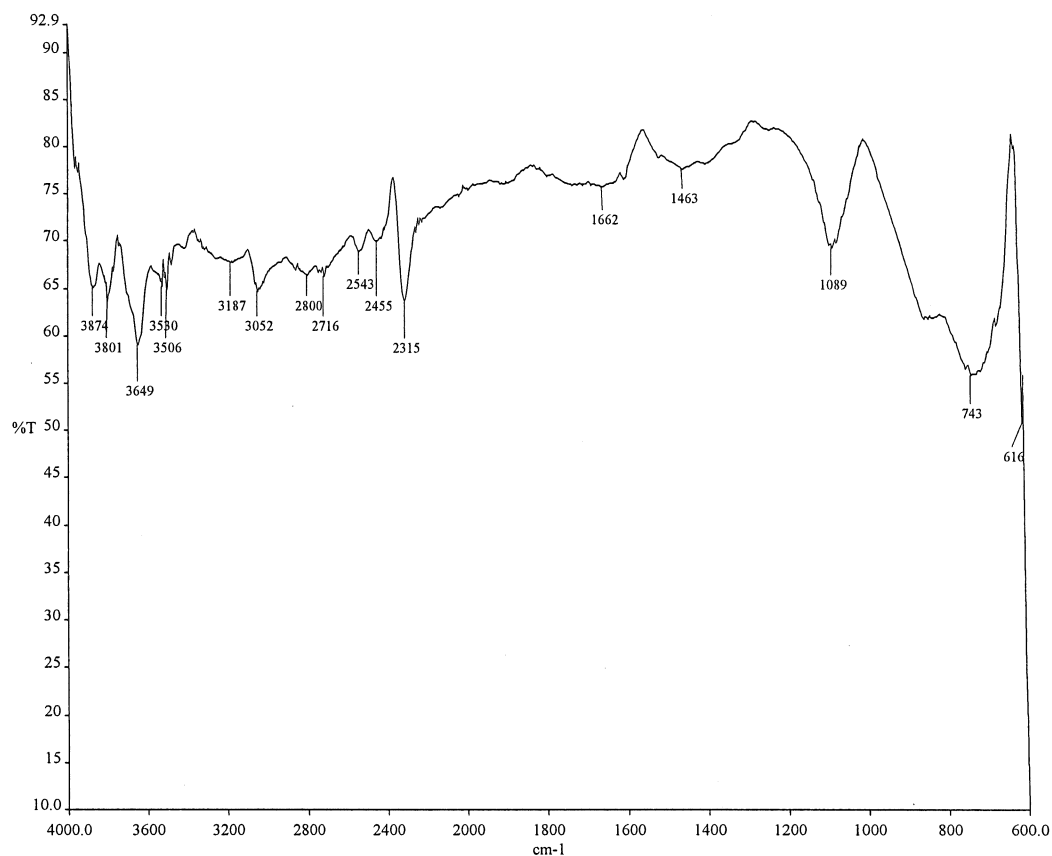
(a-M₃-10-0,1-1)(b-M₃-10-0,1-1)(d-M₃-10-0,1-2)(e-M₃-10-0,1-2)

Hình 6

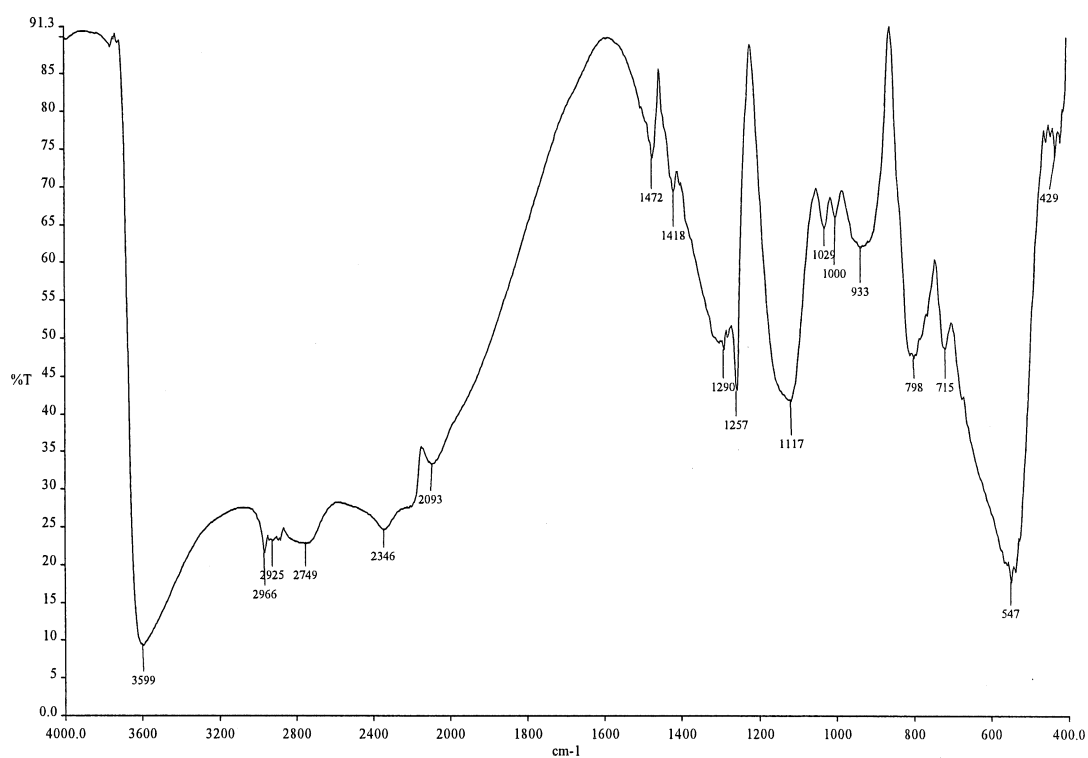


Hình 7

2121

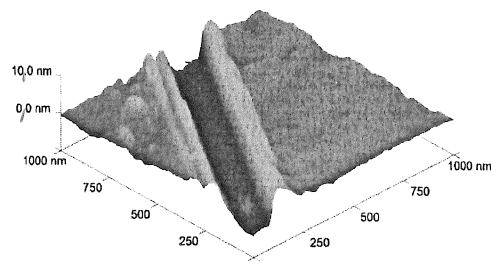


(a-M₀)



(b-M_{3-10-0,1})

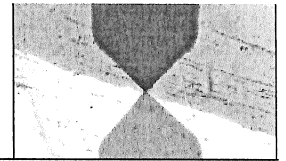
Hình 8



(a)

KLA Tencor

Alpha-Step IQ

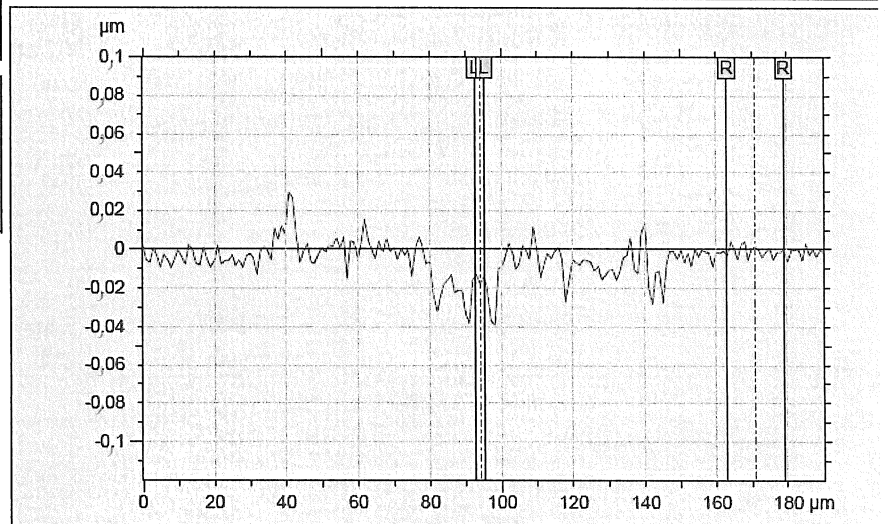


Leveling: 2 zones
Zoom: 31%
Pos (L) 93.5 μm
Pos (R) 170 μm
Height (L) -0.0151 μm
Height (R) -0.000644 μm
Width 76.5 μm
Height 0.0145 μm

Parameters

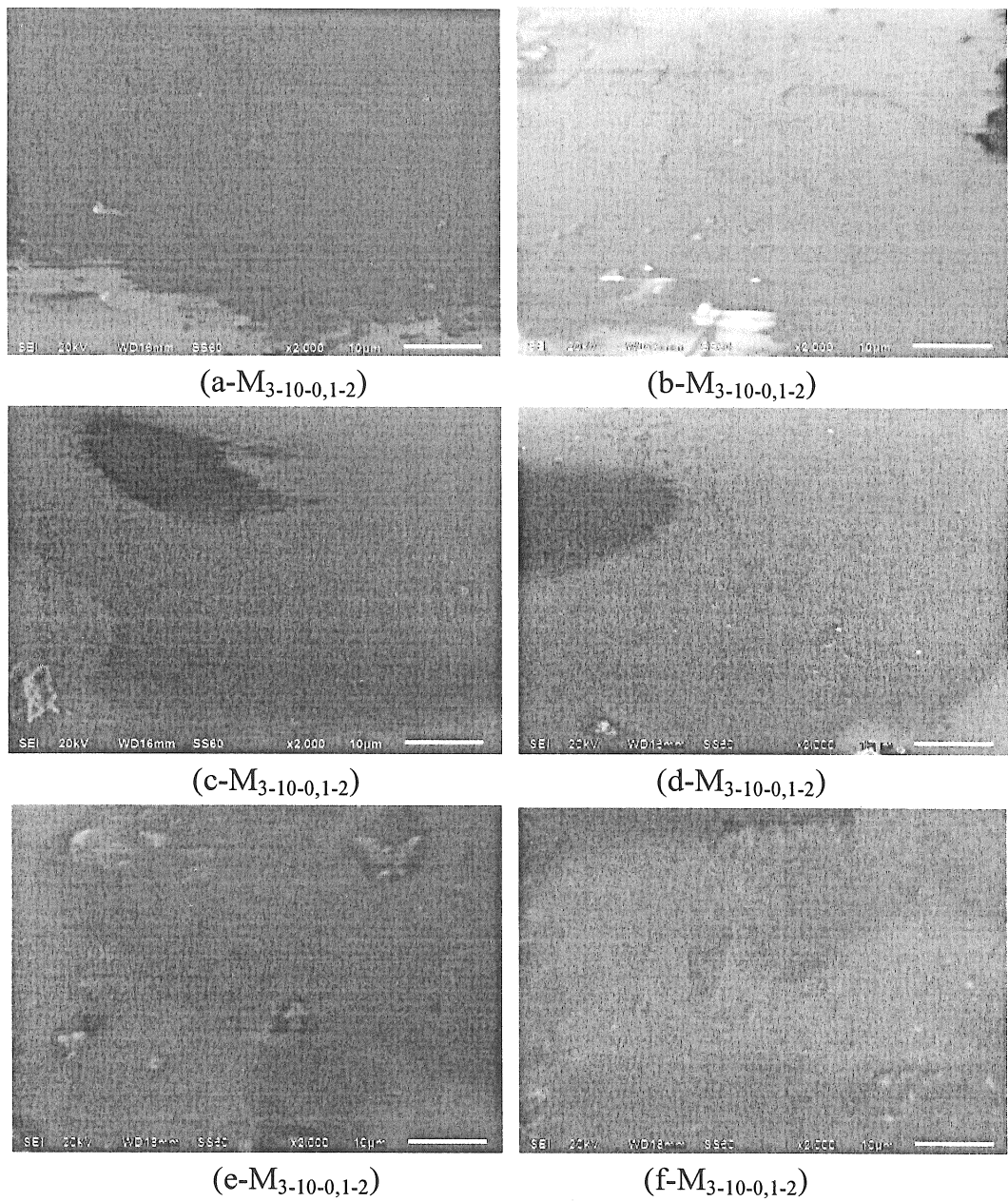
2 bars

2 zones

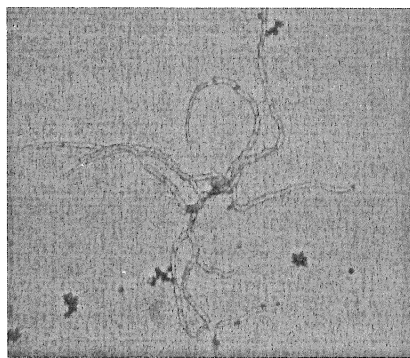
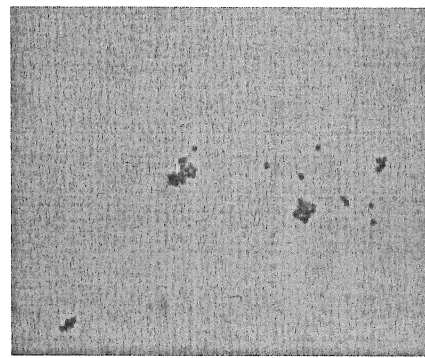
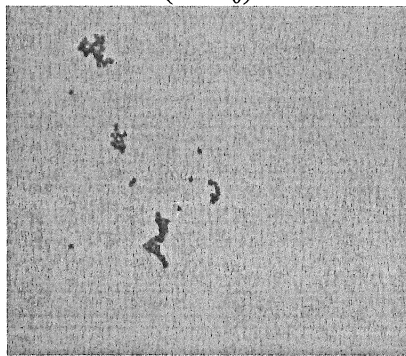
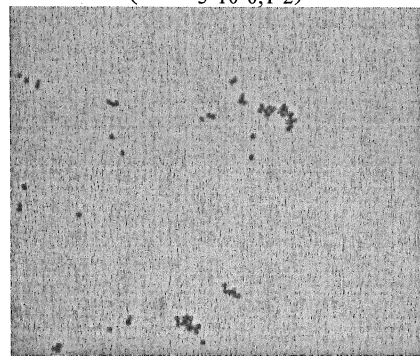
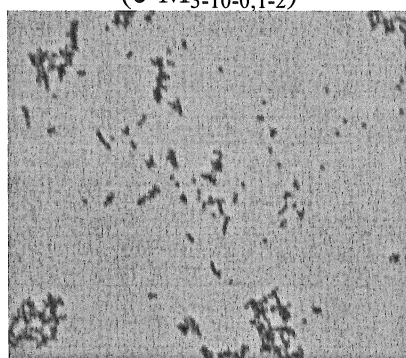
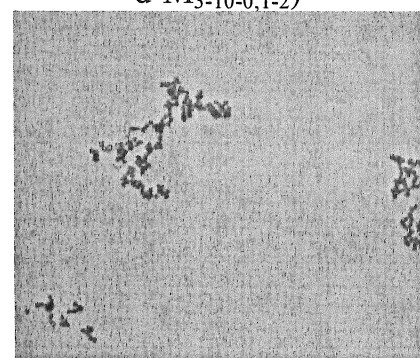
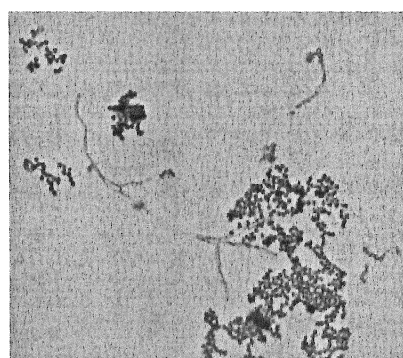


(b)

Hình 9



Hình 10

(a-M₀)(b-M_{3-10-0,1-2})(c-M_{3-10-0,1-2})(d-M_{3-10-0,1-2})(e-M_{3-10-0,1-2})(f-M_{3-10-0,1-2})(g-M_{3-10-0,1-2})**Hình 11**