

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN CỦA MÀNG SƠN GỐC NƯỚC STYRENE ACRYLIC VÀ Ag/ZnO

STUDY ON SOME MECHANICAL PROPERTIES AND ANTI-BACTERIAL ABILITY OF STYRENE ACRYLIC WATER-BASED PAINT AND Ag/ZnO

Nguyễn Thế Hữu^{1,*}, Nguyễn Đức Hải¹, Đặng Hữu Trung¹,
Trịnh Thị Hải¹, Nguyễn Văn Mạnh¹, Nguyễn Xuân Huy¹,
Nguyễn Minh Việt¹, Nguyễn Tuấn Anh¹

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.199>

TÓM TẮT

Chế tạo thành công hạt lai nano Ag/ZnO bằng phương pháp khử với kích thước hạt nano Ag từ 10 - 18nm bám lên bề mặt các hạt ZnO. Điều kiện chế tạo ở 25°C, thời gian: 7 giờ; nồng độ AgNO₃: 0,0025M; nồng độ chất khử NaBH₄: 0,0085M. Sử dụng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như: XRD, UV-Vis và TEM để phân tích cho thấy hạt lai chế tạo có nano Ag phân bố đều trên bề mặt ZnO. Chế tạo thành công sơn nano styrene acrylic kháng khuẩn chứa hạt lai nano Ag/ZnO, có độ bám dính điểm 1; độ bền uốn 2mm; các tính chất cơ học khác như: độ bền nước, độ bền kiềm, độ rửa trôi, độ bền chu kỳ nóng lạnh đạt tiêu chuẩn TCVN 8652:2020 cho sơn tường dạng nhũ tương ngoại thất. Màng sơn chứa các hạt lai nano Ag/ZnO có khả năng diệt khuẩn mạnh đối với cả vi khuẩn *S. aureus* và *E. coli* tương ứng, 1,60 log và 0,90 log sau 24 giờ.

Từ khóa: Nano Ag/ZnO, sơn tường gốc nước, styrene acrylic, kháng khuẩn.

ABSTRACT

Ag/ZnO nano hybrid particles were successfully fabricated by reduction method with Ag nano particle size from 10 - 18nm attached on the surface of ZnO particles. The fabrication conditions were the temperature at 25°C, time of 7 hours, AgNO₃ content of 0.0025 M, NaBH₄ content of 0.0085M. Using modern physical analysis methods such as: XRD, UV-Vis and TEM to analyze, it shows that the fabricated hybrid particles have Ag nano evenly distributed on the ZnO surface. Successfully manufactured antibacterial styrene acrylic paint containing Ag/ZnO nano hybrid particles, with adhesion point 1; bending strength 2mm and the other mechanical properties of water resistance, alkali resistance, washability, hot and cold cycle durability meeting TCVN 8652:2020 standard for exterior wall emulsion paint. The paint film containing Ag/ZnO nanohybrid particles has strong antibacterial ability against both *S. aureus* and *E. coli* bacteria, 1.60 log and 0.90 log after 24 hours, respectively.

Keywords: Nano Ag/ZnO, water-based wall paint, styrene acrylic, antibacterial.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: Nguyenthehuu@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 27/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. GIỚI THIỆU

Sơn được sử dụng trang trí mỹ thuật, góp phần bảo vệ các kết cấu được sơn phủ của công trình khỏi các tác động trực tiếp của môi trường. Sơn là một hệ hỗn hợp

nhiều cấu tử tạo thành, bao gồm chất kết dính (chất tạo màng), chất tạo màu, chất độn, dung môi và các chất phụ gia [1, 2]. Sơn dùng cho các công trình xây dựng sử dụng các chất tạo màng như: polyacrylat, polystiren,

polyurethan, nhựa epoxy, polyester không no,... Phần lớn các chất này hòa tan bằng dung môi hữu cơ nên gây ô nhiễm môi trường. Một số chất tạo màng được nhũ hóa trong nước nhưng kém bền với các tác động của môi trường, thời tiết. Các nhũ hoá có độ bền thời tiết, môi trường thì giá thành rất cao [3].

Nano Ag và ZnO có khả năng kháng khuẩn, vi rút, nấm và bào tử [4-7]. Sự lai tạo nano Ag với nano ZnO có hoạt tính kháng khuẩn cao hơn nhiều so với từng loại nano riêng lẻ. Hoạt tính kháng khuẩn của hạt lai nano Ag/ZnO có khả năng diệt cả vi khuẩn *Micrococcus luteus*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* và *E. coli* [8]. Khi tăng một lượng nhỏ bạc làm tăng đáng kể khả năng kháng khuẩn của vật liệu lai [9, 10]. Chính vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành chế tạo màng sơn styrene acrylic có chứa nano Ag/ZnO để đánh giá tính chất cơ học và khả năng kháng khuẩn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu hóa chất

Các hoá chất ZnO (99,5%; kích thước < 100nm; Merck); AgNO₃ (99%; Merck); NaBH₄ (99%; Merck); nhũ tương styrene acrylic, KEMIC SAP 7188 (45 ± 1% khối lượng, Ấn Độ); phụ gia phá bọt Foamaster@ MO NXZ AJ, chất hoạt động bề mặt hydrocarbon không ion (5%, hoá chất công nghiệp, O-BASF); Phụ gia phân tán Hydropalat 5040 (Polyacrylat sodium, 40%, Đức); Phụ gia điều chỉnh độ nhớt Methocel K (Hydroxypropyl metyl cellulose, Dow Chemical); Phụ gia làm đặc Texicryl 13-317 (Scott Bader).

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu và chế tạo màng sơn

* Tổng hợp hạt lai Ag/ZnO [9]

Cân 0,2g ZnO phân tán trong cốc thủy tinh có chứa 200ml nước cất rồi cho cốc thủy tinh có chứa dung dịch ZnO lên máy khuấy từ có con khuấy, khuấy trong 1 giờ.

Cân lượng AgNO₃ khảo sát phân tán trong 20ml H₂O rồi cho vào dung dịch ZnO đang khuấy trộn trên máy khuấy từ, tiếp tục khuấy liên tục trong vòng 30 phút.

Sử dụng 0,01g chất khử NaBH₄ có nồng độ khảo sát 0,0080M, 0,0085M, 0,0090M, 0,0095M nhỏ giọt từ từ NaBH₄ vào hỗn hợp có chứa ZnO và AgNO₃. Sau khi nhỏ xong NaBH₄ tiếp tục khuấy trong 1 giờ.

Tiến hành ly tâm ở 9000 vòng/phút thu được chất rắn đem đi sấy ở 100°C đến khối lượng không đổi.

* Chế tạo màng sơn:

Cho lượng nước theo tính toán cùng với nhựa styrene acrylic nhũ tương vào cốc khuấy, bật máy khuấy chạy với

tốc độ 600 vòng/phút, để máy khuấy chạy 15 phút rồi bổ sung phụ gia phá bọt, phụ gia phân tán, hạt lai nano Ag/ZnO, khuấy tiếp 15 phút. Cuối cùng cho phụ gia làm đặc đã được ngâm với nồng độ 2% đến độ nhớt tối đa vào máy khuấy, khuấy tiếp với các khoảng thời gian 75 phút rồi dừng. Mẫu vật liệu đem đi sơn lên tấm kim loại hoặc tấm kính để khô và ổn định trong 7 ngày ở nhiệt độ phòng, sau đó đo tính chất cơ lý, khả năng kháng khuẩn của vật liệu.

2.3. Phương pháp xác định cấu trúc, tính chất cơ học và khả năng kháng khuẩn

Mẫu được đo kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy Jeol HRTEM 3010 có điện thế 100 - 300kV, độ phân giải điểm ảnh là 0,17nm và ảnh mạng tinh thể là 0,14nm, độ phóng đại 50 - 1.000.000 lần.

Đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800.

Phổ nhiễu xạ Ronghen được ghi trên máy Siemen D-5000. Ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, cường độ dòng ống phát 0,01A, điện áp 30kV, tốc độ quét 0,052 độ/phút, góc quét thay đổi từ 10 đến 70°.

Tính chất quang được đo trên máy quang phổ UV-Vis, model CINTRA 4040 (GBC, Hampshire, Durham, NH, USA). Phân bố kích thước hạt được đo bằng thiết bị Zetasizer (phiên bản 6.20, Malvern, Vương quốc Anh).

Máy quang phổ UV-Vis-NIR Model: UV-2600; hãng sản xuất: Shimadzu (Nhật bản); Hệ thống quang học: 2 chùm tia, sử dụng hệ thống gương đơn sắc Czerny-Turner, cách tử nhiễu xạ Lo-Ray-Ligh; Đầu thu: ống nhân quang điện R-928. Nguồn sáng: đèn Halogen (50W). Khoảng bước sóng đo: 185 - 900nm và 220 - 1400nm (quả cầu tích phân ISR-2600 Plus).

Các tính chất cơ học của màng sơn được đo theo tiêu chuẩn Việt Nam như: Độ bám dính TCVN 2097:2015; Độ bền uốn TCVN 2099:2013; Độ bền nước TCVN 8653-2:2024; Độ bền kiềm TCVN 8653-3:2024; Độ rửa trôi TCVN 8653-4:2024; Độ bền chu kỳ nóng lạnh TCVN 8653-5:2024.

Khả năng kháng khuẩn được đo trên các chủng vi sinh vật kiểm định gồm: Vi khuẩn Gr(+): *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923); Vi khuẩn Gr(-): *Escherichia coli* (ATCC 25922).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp hạt lai Ag/ZnO

* Ảnh hưởng của thời gian đến kích thước và sự phân bố hạt lai Ag/ZnO

Quá trình tổng hạt lai được tiến hành ở từng khoảng thời gian khác nhau để khảo sát kích thước của hạt với kết quả trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tổng hợp hạt lai Ag/ZnO

Thời gian tổng hợp (giờ)	Kích thước hạt lai (nm)	Sự phân bố Ag/ZnO
5	7 - 12	Hạt tạo ra ít
6	8 - 15	Phân tán chưa đều
7	10 - 18	Phân tán đồng đều
8	10 - 20	Phân tán đồng đều
9	15 - 25	Phân tán đồng đều

Thời gian tổng hợp quá ngắn thì các hạt nano Ag chưa có nhiều và khả năng bám trên bề mặt hạt kẽm oxit thấp. Từ kết quả bảng 1 cho thấy được rằng sự phân bố của các hạt nano bạc trên bề mặt chất mang phân tán tương đối đồng đều theo sự tăng dần của thời gian và đồng thời kích thước hạt cũng tăng theo. Tuy nhiên kích thước hạt càng nhỏ thì càng tốt. Do vậy, chọn thời gian cho quá trình tổng hợp là 7 giờ cho các quá trình khảo sát tiếp theo. Kết quả này so sánh tương đồng với nhóm tác giả Nagaraju [9].

*** Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃**

Quá trình tổng hợp hạt lai được tiến hành ở các nồng độ khác nhau của AgNO₃ để khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch AgNO₃ đến sự phân bố kích thước hạt nano Ag trên ZnO. Phản ứng được tiến hành ở 25°C, thời gian: 7 giờ; nồng độ chất khử NaBH₄: 0,0085M thay đổi nồng độ của dung dịch AgNO₃ lần lượt là 0,0020; 0,0025; 0,0030; 0,0035 (M).

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃ đến kích thước hạt, sự phân tán, độ ổn định

Nồng độ (M)	0,0020	0,0025	0,0030	0,0035
Tính chất				
Kích thước hạt nano bạc (nm)	Hạt tạo ra rất ít	10 - 18	20 - 40	40 - 60
Độ phân bố	Phân tán không đồng đều	Phân tán đồng đều	Phân tán đồng đều	Co cụm
Độ ổn định	Không ổn định	Ổn định	Ổn định	Ổn định

Qua quá trình khảo sát cho thấy, khi nồng độ bạc nitrat càng thấp kích thước các hạt nano bạc càng nhỏ, lượng tạo ra ít, độ phân bố chưa đồng đều, độ ổn định chưa cao. Ở nồng độ phản ứng cao hơn thì kích thước hạt tăng dần, lượng hạt tạo ra nhiều hơn, độ phân bố và độ ổn định cũng cao hơn. Trong thực nghiệm này, nồng độ được sử dụng là 0,0025 (M) đảm bảo được kích thước nano của hạt bạc, kết quả này so sánh tương đồng với nhóm tác giả Nagaraju [9]. Từ kết quả khảo sát lựa chọn nồng độ dung dịch AgNO₃ là 0,0025M để cho các quá trình khảo sát tiếp theo.

*** Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tác nhân khử**

Tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của tác nhân khử đến kích thước hạt và khả năng phân bố của hạt lai ở các nồng độ khác nhau của NaBH₄. Tiến hành trong điều kiện nhiệt độ 25°C, thời gian tổng hợp 7 giờ, nồng độ AgNO₃ là 0,0025M, nồng độ NaBH₄ lần lượt là 0,0080; 0,0085; 0,0090; 0,0095 (M). Thu được kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tác nhân khử đến kích thước hạt, sự phân tán, độ ổn định

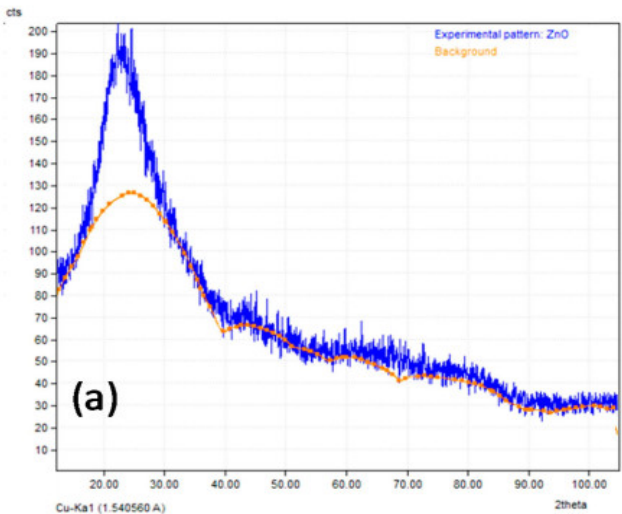
Ký hiệu mẫu	Nồng độ (M)	Kích thước hạt (nm)	Độ phân bố
M21	0,0080	Tạo ra ít hạt	Phân tán không đồng đều
M22	0,0085	10 - 18	Đồng đều
M23	0,0090	20 - 30	Đồng đều
M24	0,0095	30 - 40	Co cụm

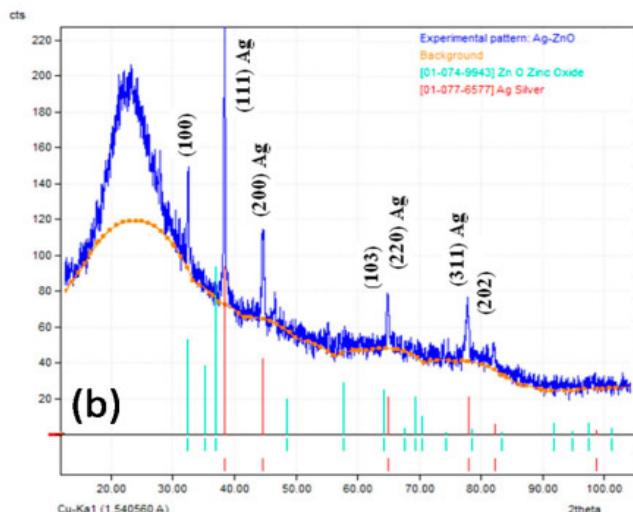
Qua bảng 3 cho thấy, khi kích thước hạt và sự phân bố của các hạt nano bạc trên ZnO chịu ảnh hưởng của nồng độ chất khử. Cụ thể là khi ta tăng nồng độ chất khử thì lượng hạt tạo ra nhiều nhưng sẽ bị co cụm lại làm kích thước hạt tăng dần, dẫn đến phân bố không đồng đều, kết quả này so sánh tương đồng với nhóm tác giả Nagaraju [9]. Do vậy quá trình tổng hợp hạt lai được tiến hành với nồng độ chất khử NaBH₄ là 0,0085M.

3.2. Kết quả một số tính chất đặc trưng của hạt lai Ag/ZnO

*** Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)**

Hình 1 thể hiện kết quả XRD của nano ZnO và Ag/ZnO, với ZnO có các mặt phản xạ đều quan sát được, đặc biệt các đỉnh (100), (103) và (202) (hình 1a). Đối với hạt lai Ag/ZnO (hình 1b) xuất hiện một số đỉnh mới có cường độ cao như (111), (200), (220) và (311) [12]. Các đỉnh khác của Ag bị chi phối bởi các pha ZnO do có nồng độ thấp so với ZnO.



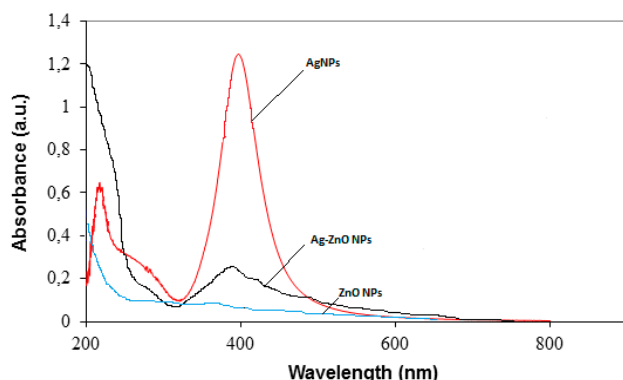


Hình 1. Kết quả XRD của Ag/ZnO và ZnO

a) Giảm đồ XRD của ZnO; b) Giảm đồ XRD của hạt lai Ag/ZnO

* Kết quả phổ UV-Vis

Phổ UV-Vis của các hạt nano ZnO, Ag và Ag/ZnO trong dung dịch nước thể hiện ở hình 2. Các hạt lai nano Ag/ZnO được hấp thụ trong vùng UV (ở dải rộng 410nm) khá thấp.

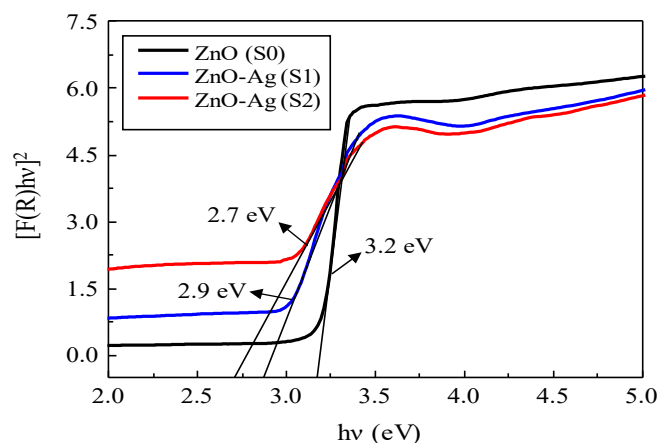


Hình 2. Phổ UV-Vis của các hạt nano ZnO, Ag và Ag/ZnO

* Kết quả đo phổ kế UV-Vis-NIR chế độ đo phản xạ

Máy UV-Vis có trang bị bộ quả cầu tích phân ISR-2600 Plus để đo phổ phản xạ khuếch tán. Sử dụng phương pháp Tauc để tính toán độ rộng vùng cấm các hạt oxit [11-13]. Phổ phản xạ khuếch của nano ZnO và Ag/ZnO với các giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) được thể hiện trên hình 3.

Hình 3 cho thấy mức năng lượng đối với ZnO là 3,2eV (vạch màu đen); mức năng lượng đối với mẫu hạt lai nano Ag/ZnO là 2,9eV (vạch màu xanh). Sự lai hoá của ZnO và Ag được thể hiện thông qua việc giảm năng lượng vùng cấm của Ag/ZnO từ 3,2eV xuống 2,9eV. So với các công bố của tác giả khác trên thế giới thì kết quả này khá tương đồng [14, 15].



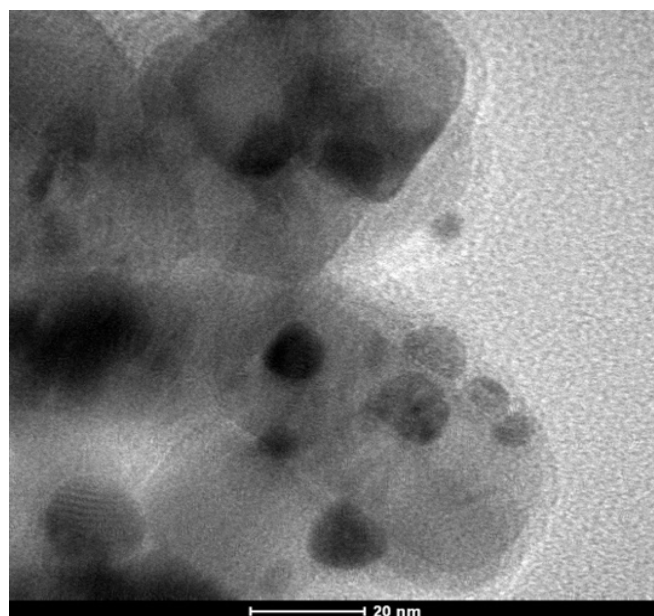
Hình 3. Kết quả đo phản xạ mẫu nano ZnO và Ag/ZnO bằng phổ UV-Vis-NIR S1 nồng độ AgNO_3 0,0025M; S2 nồng độ AgNO_3 0,003M

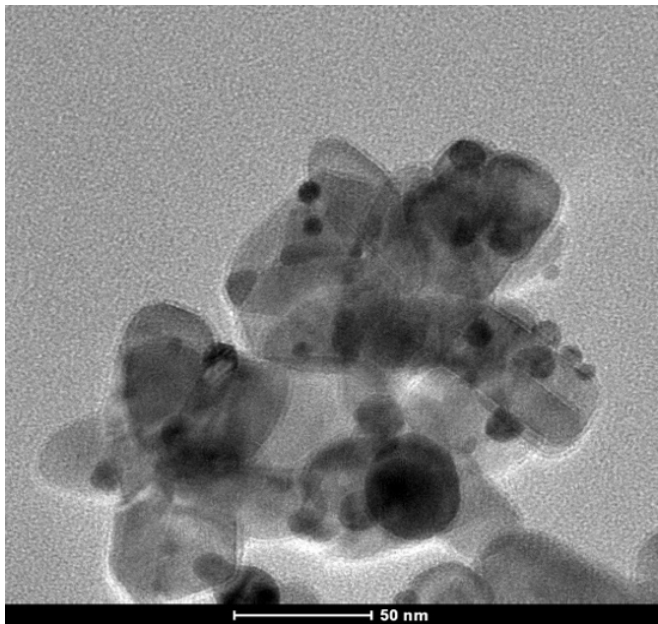
Hosseini và cộng sự [14] chỉ ra, khi tạo thành hạt lai Ag đã làm E_g của nano ZnO giảm xuống từ 3,25eV tới 3,18eV. Trong khi, Jadhav và Biswas [15] cho thấy sự giảm năng lượng từ 3,2eV xuống 3,1eV khi lai hoá hạt ZnO với Ag tạo thành hạt lai nano ZnO-Ag lõi-vỏ tương ứng.

Như vậy, các mẫu chế tạo đã có sự liên kết giữa Ag và ZnO để kéo mức năng lượng từ 3,2eV xuống 2,9eV ở mẫu nồng độ AgNO_3 0,0025M (bảng 2) và 2,7eV ở mẫu nồng độ AgNO_3 0,0030M.

* Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Hình 4 cho thấy trên bề mặt chất mang nano ZnO có bám đều các hạt nano Ag và phân tán trên bề mặt. Trên bề mặt của hạt ZnO nano (40 - 80nm) có chứa các hạt nano Ag (hạt đen, 10 - 18nm) được phân tán tốt. Với các điều kiện chế tạo tối ưu khảo sát ở trên đã thu được các hạt lai có chứa nano bạc với kích thước phù hợp.





Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua mẫu hạt lai Ag/ZnO với các kích thước chụp khác nhau

3.3. Kết quả tính chất cơ học và khả năng kháng khuẩn của màng sơn

a) **Kết quả các tính chất cơ học của màng sơn:** Các tính chất cơ học (độ bền uốn, độ bám dính, độ bền chà xước, độ bền rửa trôi...) thể hiện độ bám của sơn hay độ bong tách của lớp màng sơn được xác định theo các TCVN. Số lượng mẫu là 5 mẫu/1 tính chất.

- **Độ bám dính:** được xác định theo TCVN 2097:2015. Mẫu được sơn trên tấm thép với bề dày màng sơn 40µm.

Bảng 4. Kết quả đo độ bám dính của màng sơn chứa hạt lai Ag/ZnO

TT	Lượng hạt lai trong mẫu sơn (g/g)	Kết quả đo (điểm)	Hiện tượng	TCVN 8652:2020
1	0	1	Vết cắt nhẵn, không bong tróc	Điểm 2
2	1,8.10 ⁻⁵	1	Vết cắt nhẵn, không bong tróc	Điểm 2
3	3,5.10 ⁻⁵	1	Vết cắt nhẵn, không bong tróc	Điểm 2
4	5,2.10 ⁻⁵	1	Vết cắt nhẵn, không bong tróc	Điểm 2
5	6,9.10 ⁻⁵	1	Vết cắt nhẵn, không bong tróc	Điểm 2

Kiểm tra mẫu theo TCVN 2097:2015 dùng chổi lông mềm quét nhẹ thì không có hiện tượng bong tróc sơn, vết cắt hoàn toàn nhẵn (bảng 4). Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ bám dính rất tốt, đạt điểm 1. Như vậy sau khi

bổ sung hạt lai vào sơn cho thấy không ảnh hưởng đến độ bám dính của sơn.

- **Độ bền uốn:** được xác định theo TCVN 2099:2013.

Bảng 5. Độ bền uốn màng sơn chứa hạt lai nano Ag/ZnO

TT	Lượng hạt lai trong mẫu sơn (g/g)	Kết quả đo	Hiện tượng
1	0	2 mm đường kính trực trụ	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
2	1,8.10 ⁻⁵	2 mm đường kính trực trụ	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
3	3,5.10 ⁻⁵	2 mm đường kính trực trụ	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
4	5,2.10 ⁻⁵	2 mm đường kính trực trụ	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
5	6,9.10 ⁻⁵	2 mm đường kính trực trụ	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc

Sau khi thực hiện phép đo độ bền uốn, cho thấy 5 mẫu đều đạt 2mm đường kính trực trụ theo TCVN 2099:2013 (bảng 5). Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ bền uốn tốt, không bị gãy hoặc tách khỏi vật liệu khi bị uốn theo đường kính trực trụ có đường kính 2mm và phép đo này được đo 3 lần/mẫu. Thành phần hạt lai cho vào không ảnh hưởng đến độ bền uốn màng sơn.

- **Độ bền nước:** được xác định theo TCVN 8653-2:2024.

Bảng 6. Độ bền nước màng sơn chứa hạt lai nano Ag/ZnO

TT	Lượng hạt lai trong mẫu sơn (g/g)	Kết quả bền nước (giờ)
1	0	1711
2	1,8.10 ⁻⁵	1782
3	3,5.10 ⁻⁵	1812
4	5,2.10 ⁻⁵	1725
5	6,9.10 ⁻⁵	1702

Kết quả đo bảng 6 cho thấy, màng sơn không bị bong hay có vết trên bề mặt, sau hơn 1700 giờ các tính bền nước của màng sơn không thay đổi nhiều. Tuy nhiên, khi cho hạt lai thì độ bền nước tăng sau đó giảm, nguyên nhân do có thêm các hạt rắn vào chất tạo màng sẽ tạo điều kiện cho nước thấm vào sơn thông qua các bề mặt tiếp xúc pha. Điều này chứng tỏ màng sơn có độ bền nước cao, đạt tiêu chuẩn TCVN 8652:2020 cho sơn ngoại thất.

- **Độ bền kiềm:** được xác định theo TCVN 8653-3:2024.

Kết quả đo bảng 7 cho thấy màng sơn không bị bong hay có vết trên bề mặt, sau hơn 1000 giờ tính bền kiềm của màng sơn không thay đổi nhiều. Khi tăng hàm lượng hạt lai kết quả bền kiềm tăng rồi giảm, nguyên nhân do

có thêm các hạt rắn vào chất tạo màng sẽ tạo điều kiện cho nước kiểm thẩm vào sơn thông qua các bề mặt tiếp xúc pha. Điều này chứng tỏ màng sơn có độ bền kiểm cao, đạt tiêu chuẩn TCVN 8652:2020 cho sơn ngoại thất.

Bảng 7. Kết quả đo độ bền kiểm của màng sơn chứa Ag/ZnO

TT	Lượng hạt lai trong mẫu sơn (g/g)	Kết quả bền kiểm (giờ)
1	0	1100
2	$1,8.10^{-5}$	1145
3	$3,5.10^{-5}$	1178
4	$5,2.10^{-5}$	1121
5	$6,9.10^{-5}$	1067

- **Độ bền rửa trôi:** được xác định theo TCVN 8653-4:2024.

Bảng 8. Độ bền rửa trôi màng sơn chứa hạt lai nano Ag/ZnO

TT	Lượng hạt lai trong mẫu sơn (g/g)	Kết quả bền rửa trôi (chu kỳ)
1	0	1974
2	$1,8.10^{-5}$	1989
3	$3,5.10^{-5}$	2016
4	$5,2.10^{-5}$	2005
5	$6,9.10^{-5}$	1952

Sau khi thực hiện phép đo độ bền rửa trôi cho thấy 5 mẫu theo tiêu chuẩn TCVN 8653-4:2024, kết quả đo cho thấy màng sơn không bị bong hay có vết trên bề mặt, sau hơn 1900 chu kỳ bề mặt màng sơn không thay đổi (bảng 8). Tuy nhiên, khi cho hạt lai thì độ bền rửa trôi tăng sau đó giảm, nguyên nhân do có thêm các hạt rắn vào chất tạo màng sẽ tạo điều kiện cho nước thẩm vào sơn thông qua các bề mặt tiếp xúc pha. Điều này chứng tỏ màng sơn có độ bền kiểm rửa trôi, đạt tiêu chuẩn TCVN 8652:2020 cho sơn ngoại thất.

- **Độ bền sốc nhiệt:** được xác định theo TCVN 8653-5:2024.

Bảng 9. Độ bền sốc nhiệt màng sơn chứa hạt lai nano Ag/ZnO

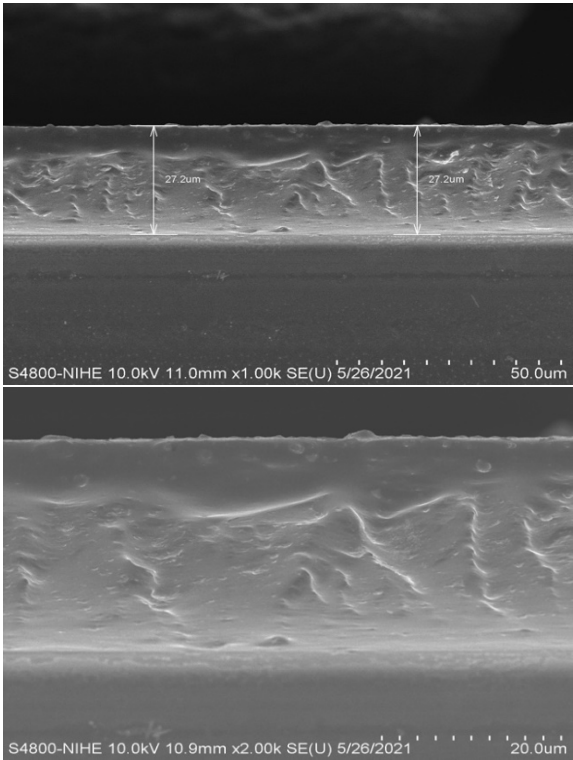
TT	Lượng hạt lai trong mẫu sơn (g/g)	Kết quả bền sốc nhiệt (chu kỳ)
1	0	>70
2	$1,8.10^{-5}$	>70
3	$3,5.10^{-5}$	>70
4	$5,2.10^{-5}$	>70
5	$6,9.10^{-5}$	>70

Kết quả đo bảng 9 cho thấy, màng sơn không bị bong hay có vết trên bề mặt, sau hơn 70 chu kỳ bề mặt của

màng sơn không thay đổi. Điều này chứng tỏ màng sơn có độ bền sốc nhiệt cao, đạt tiêu chuẩn TCVN 8652:2020 cho sơn ngoại thất.

b) Kết quả ảnh SEM của màng sơn

Mẫu vật liệu sơn nano giữa acrylic và hạt lai nano Ag/ZnO được chụp kính hiển vi điện tử quét bề mặt cắt được thể hiện trên hình 5.



Hình 5. Ảnh kính hiển vi điện tử quét mẫu sơn chứa hạt lai Ag/ZnO

Vật liệu hạt lai Ag/ZnO sau khi đo kính hiển vi điện tử quét thể hiện các hạt lai phân tán tốt trong màng sơn, không có bề mặt phân chia pha.

c) Khả năng kháng khuẩn của màng sơn chứa Ag/ZnO

Khi hạt lai Ag/ZnO phân tán vào trong sơn, hạt nano Ag đóng góp vào khả năng kháng khuẩn của hạt lai nano Ag/ZnO, hạt nano ZnO trong hạt lai đóng vai trò chất mang. Trên bảng 10 thể hiện lượng tế bào sống sót của *E. coli* đối với mẫu chỉ chứa ZnO (S_0) trước và sau 24 giờ ủ tương ứng. Lượng tế bào sống sót của vi khuẩn *E. coli* thay đổi không nhiều từ $8,3 \times 10^3$ CFU/cm² giảm $6,1 \times 10^3$ CFU/cm² sau 24 giờ ủ. Đối với vi khuẩn *S. aureus*, sau 24 giờ ủ có lượng tế bào sống sót giảm đáng kể từ $1,3 \times 10^4$ CFU/cm² xuống $8,0 \times 10^3$ CFU/cm². Kết quả này cho thấy màng sơn phối trộn chỉ ZnO có khả năng chống lại vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* khá thấp. Với màng sơn chứa hạt lai nano Ag/ZnO, lượng vi khuẩn *E. coli* sống sót từ 8×10^3 CFU/cm² lên đến $6,0 \times 10^2$ CFU/cm² sau 24 giờ. Ở

Bảng 10. Kết quả kháng khuẩn của màng sơn chứa hạt lai Ag/ZnO chống lại vi khuẩn *Staphylococcus aureus* và *Escherichia coli*

Mẫu	Sau 24 h ủ				Khả năng kháng khuẩn	
	(CFU/cm ²)		Log10			
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Mẫu trắng	8,3 x10 ³	1,3 x10 ⁴	3,92	4,11	-	-
Zn (chứa 0,03g/kg ZnO)	6,1x10 ³	8,0x10 ³	3,91	3,90	0,88	0,74
Zn + 0,01g (chứa 0,01g/kg Ag/ZnO)	6,0x10 ²	9,7x10 ²	2,78	2,99	1,13	0,91
Zn + 0,02g (chứa 0,01g/kg Ag/ZnO)	1,3x10 ²	4,9x10 ²	2,11	2,69	1,80	1,21
Zn + 0,03g (chứa 0,01g/kg Ag/ZnO)	4,1x10 ¹	2,5x10 ²	1,61	2,40	2,30	1,50
Zn + 0,04g (chứa 0,01g/kg Ag/ZnO)	2,7x10 ¹	7,1x10 ¹	1,43	1,85	2,48	2,05

nồng độ hạt lai pha vào 0,01-0,02g/kg khả năng kháng khuẩn nhỏ hơn so với từ 0,03 - 0,06g/kg. Do vậy, phối trộn hạt lai nano Ag/ZnO vào sơn có khả năng kháng khuẩn cao đối với vi khuẩn *E. coli* (0,90 - 1,61 log10, sau 24 giờ). Điều đặc biệt là lượng hạt lai nano Ag/ZnO trong sơn dao động từ 0,03 - 0,06% trọng lượng của chất tạo màng, khi đó lượng nano Ag chỉ từ 0,0005% đến 0,0006% trọng lượng. Mặt khác, sau 24 giờ các mẫu sơn chứa Ag/ZnO có khả năng kháng khuẩn đối với *S. aureus* (1,60 - 2,69 log10).

4. KẾT LUẬN

Quá trình nghiên cứu đã tổng hợp được các hạt lai nano Ag/ZnO bằng phương pháp khử cho thấy các hạt nano Ag phân bố trên bề mặt vật liệu ZnO. Điều kiện chế tạo ở 25°C, thời gian: 7 giờ; nồng độ AgNO₃: 0,0025M; nồng độ chất khử NaBH₄: 0,0085M với kích thước hạt nano Ag vào khoảng 10 - 18nm bám trên bề mặt hạt ZnO. Thông qua các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như: XRD, UV-Vis và TEM, kết quả chỉ ra hạt lai chế tạo có nano Ag phân bố đều trên bề mặt ZnO.

Đã chế tạo thành công sơn nano kháng khuẩn chứa hạt lai nano Ag/ZnO với chất tạo màng styrene acrylic với các tính chất cơ học như độ bám dính, độ bền nước, độ bền kiềm, độ rửa trôi, độ bền chu kỳ nóng lạnh đều đạt tiêu chuẩn TCVN 6934:2001 cho sơn nước ngoại thất. Màng sơn chứa các hạt lai nano Ag/ZnO có khả năng diệt khuẩn đối với cả vi khuẩn *S. aureus* và *E. coli* tương ứng, 1,60 log và 0,90 log sau 24 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Benoit Barbeau, Nhu-Nang Vu, Camille Venne, Safa Ladhari, Alireza Saidi, Lana Moskovchenko, Thanh Tung Lai, Yong Xiao, Simon Barnabe, Phuong Nguyen-Tri, "Rapid Assessment of Biological Activity of Ag-Based Antiviral Coatings for the Treatment of Textile Fabrics Used in Protective Equipment Against Coronavirus," *ACS Appl. Bio Mater.*, 5 (7), 3405-3417, 2022.
- [2]. Thien Vuong Nguyen, Vy Do Truc, Lan Pham Thi, Tuan Anh Nguyen, Dai Lam Chan, "Self-cleaning and antibacterial polyurethane coatings with ZrO₂-Ag hybrid nanoparticles," *Colloid and Polymer Science*, 302, 225-236, 2024.
- [3]. Ngoc Linh Nguyen, Thi My Linh Dang, Tuan Anh Nguyen, Hoang Thu Ha, Thien Vuong Nguyen, "Study on Microstructure and Properties of the UV Curing Acrylic Epoxy/SiO₂," *Journal of Nanomaterials*, 2021 (1), 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/8493201>
- [4]. T. Jin, J.Y.S. D Sun, H. Zhang, H.J. Sue, "Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against listeriamonocytogenes, Salmonella enteritidis and Escherichia coli O157:H7," *J. Food. Sci.*, 74 (1), M46-M52, 2009.
- [5]. K.M. Kumar, B.K. Mandal, E.A. Naidu, M. Sinha, K.S. Kumar, P.S. Reddy, "Synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures and its antimicrobial activity," *Spectrochim. Acta*, A104, 171-174, 2013.
- [6]. Lipovsky Y. Nitzan, A. Gedanken, R. Lubart, "Antifungal activity of ZnO nanoparticles-the role of ROS mediated cell injury," *Nanotechnology*, 22, 105101, 2011
- [7]. P.K. Stoimenov, R.L. Klinger, G.L. Marchin, K.J. Klabunde, "Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents," *Langmuir*, 18, 6679-6686, 2002.
- [8]. M. Ibanescu, V. Muşat, T. Textor, V. Badilita, B. Mahltig, "Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposite for functionalization of textile fabrics," *J. Alloys Compd.*, 610, 244-249, 2014.

[9]. G. Nagaraju, S. Udayabhanu, S.A. Prashanth, M. Shastri, K.V. Yathish, C. Anupama, D. Rangappa, "Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial," *Mater. Res. Bull.*, 94, 54-63, 2017.

[10]. K. Ubongchonlakate, L. Sikong, F. Saito, "Photocatalytic disinfection of *P. aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO₂ film," *Procedia Eng.*, 32, 656-662, 2012.

[11]. Muñoz-Fernandez L., Sierra-Fernandez A., Milošević O., Rabanal M. E. "Solvothetral synthesis of Ag/ZnO and Pt/ZnO nanocomposites and comparison of their photocatalytic behaviors on dyes degradation," *Advanced Powder Technology*, 27, 983-993, 2016. doi:10.1016/j.appt.2016.03.021

[12]. Wang C.S., Lin H.Y., Lin J.M., Chen Y.F., "Surface-Plasmon-Enhanced Ultraviolet Random Lasing from ZnO Nanowires Assisted by Pt Nanoparticles," *Applied Physics Express*, 5, 062003, 2012. doi:10.1143/apex.5.062003

[13]. Yang C. L., et al., "Enhanced ultraviolet emission and optical properties in polyvinyl pyrrolidone surface modified ZnO quantum dots," *Journal of Applied Physics*, 90, 4489-4493, 2001. doi:10.1063/1.1406973

[14]. Hosseini S. M., Sarsari I. A., Kameli P., Salamati H., "Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 408-415, 2015. doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.136

[15]. Jadhav J., Biswas S., "Surface plasmon enhanced near-UV emission in monodispersed ZnO:Ag core-shell type nanoparticles synthesized by a wet chemical method," *Superlattices and Microstructures*, 91, 8-21, 2016. doi:10.1016/j.spmi.2015.12.040

AUTHORS INFORMATION

**Nguyen The Huu, Nguyen Duc Hai, Dang Huu Trung,
Trinh Thi Hai, Nguyen Van Manh, Nguyen Xuan Huy,
Nguyen Minh Viet, Nguyen Tuan Anh**

Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam