

Tổng quan lịch sử hình thành, phát triển công nghệ sản xuất sơn áp dụng cho công nghệ sản xuất sơn silicat ở Việt Nam

Lê Mạnh Cường^{1*}, Vũ Văn Phong², Nguyễn Quốc Toàn³

¹Khoa Vật liệu xây dựng, trường Đại học Xây dựng Hà Nội

²Lớp Cao học Kinh tế xây dựng, khóa 6.2022, trường Đại học Xây dựng Hà Nội

³Khoa Kinh tế và Quản lý xây dựng, trường Đại học Xây dựng Hà Nội

TỪ KHOÁ

Sơn
Sơn Silicat
Quy trình công nghệ
Công nghệ sản xuất
Phát triển công nghệ

TÓM TẮT

Sơn được xem là một trong các loại vật liệu không thể thiếu trong xây dựng và trang trí. Lịch sử ngành sơn khởi nguồn từ rất lâu, trải qua thời gian các sản phẩm và công nghệ sơn ngày càng được cải tiến không ngừng. Công nghệ sản xuất Sơn là một trong những hướng đi đầy mới mẻ cho những nghiên cứu về vật liệu xanh, sạch góp phần thúc đẩy phát triển những công trình xanh trong tương lai. Quy trình công nghệ sản xuất Sơn Silicat với những nguyên vật liệu được điều chế sẵn tại Việt Nam với những đặc điểm ưu việt như chịu nhiệt độ cao, chịu mặn, chịu ăn mòn của axit và bazơ sẽ là một bước tiến nhảy vọt cho quy trình công nghệ sản xuất Sơn tại Việt Nam. Dựa trên cơ sở bằng phương pháp đánh giá các tài liệu đã có liên quan tới chủ đề nghiên cứu để xây dựng khung lý thuyết và các giả thuyết nghiên cứu chưa được đề cập trước đây để tổng hợp được chuỗi lịch sử hình thành và phát triển ngành Sơn. Kết quả nghiên cứu đã làm sáng tỏ về công nghệ sản xuất Sơn và có được lịch sử hình thành phát triển công nghệ sản xuất sơn qua nhiều năm, từng bước cải tiến chuyển giao công nghệ, những phát kiến mới cho ngành vật liệu xây dựng. Từ đó có những hướng đi mới mẻ để xây dựng cho sự chuyển giao công nghệ sản xuất Sơn được rõ ràng sáng tỏ cho các nhà nghiên cứu về cả phương diện khoa học và thực tiễn góp phần đóng góp vào khoảng trống kiến thức còn thiếu trong xây dựng nói chung và ngành vật liệu nói riêng.

KEYWORDS

Paint
Silicate Paint
Technological process
Production technology
Technology development

ABSTRACT

Paint is considered one of the indispensable materials in construction and decoration. The history of the paint industry dates back a long time, and over time, paint products and technologies have been continuously improved. Paint production technology is one of the new directions for research on green and clean materials, contributing to promoting the development of green buildings in the future. The technological process of producing silicate paints with materials prepared in Vietnam with outstanding characteristics such as high temperature resistance, salt resistance, and corrosion resistance of acids and bases will be a great leap forward for Paint production technology process in Vietnam. Based on the evaluation method of documents related to the research topic to build a theoretical framework and research hypotheses that have not been mentioned before to synthesize the historical and legal chain. Paint industry. Research results have shed light on paint production technology and have a history of development of paint production technology over the years, gradually improving technology transfer, new innovations for the building materials industry. build. Since then, there are new directions to build for the transfer of paint production technology that are clearly clear to researchers in both scientific and practical aspects, contributing to the missing knowledge gap. in the construction industry in general and the materials industry in particular.

1. Lịch sử hình thành và phát triển công nghệ sản xuất sơn

Có thể nói, công nghệ sản xuất sơn là một trong các công nghệ lâu đời nhất trong lịch sử phát triển của loài người. Ngay từ thời cổ xưa, cách đây khoảng hơn 25.000 năm trước, nhiều cộng đồng người cổ xưa trên thế giới đã biết cách sử dụng các nguyên liệu từ tự nhiên để tạo thành loại sơn trang trí đầu tiên trong lịch sử loài người. Các

loại sơn từ thuở sơ khai này chủ yếu được sử dụng để tạo nên các bức tranh phản ánh đời sống sinh hoạt hàng ngày trong các hang động hoặc phiến đá, nhiều bức tranh trong số đó còn tồn tại đến ngày nay. Sơn được xem là một trong các loại vật liệu không thể thiếu trong xây dựng và trang trí. Lịch sử ngành sơn khởi nguồn từ rất lâu, trải qua thời gian các sản phẩm và công nghệ sơn ngày càng được phát triển không ngừng.

*Liên hệ tác giả: cuonglm@huce.edu.vn

Nhận ngày 14/08/2023, sửa xong ngày 20/11/2023, chấp nhận đăng 24/11/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.02.2024.549>

Cách đây 100.000 năm, con người đã biết cách tạo ra bột màu và sử dụng chúng để tô vẽ trong Hang Blombos tại Nam Phi. Bột màu này được các nhà khảo cổ phát hiện vào những năm 2001. Vào năm 2011, một bộ công cụ hoàn chỉnh để nghiền các màu và tạo ra một chất giống như sơn nguyên thủy đã được phát hiện. Các bức tranh trong hang động được vẽ bằng chất màu đỏ, vàng, hematit, mangan oxit, và than củi có tuổi thọ từ 40.000 năm trước.

Ngoài Nam Phi thì các nhà khoa học còn phát hiện những bức tường màu cổ đại ở Dendera, Ai Cập. Trải qua bao năm bị bào mòn những màu sắc của chúng vẫn rực rỡ, sống động như khi chúng được sơn vào khoảng 2.000 năm trước. Người Ai Cập đã sử dụng sáu màu: trắng, đen, xanh, đỏ, vàng và xanh lá cây. Đầu tiên họ bao phủ toàn bộ khu vực với màu trắng, sau đó vẽ khung thiết kế bằng màu đen, để lại những màu sáng cho màu nền. Họ dùng minium làm màu đỏ, và màu đỏ này thường sẫm màu hơn. Sau đó đến thời kỳ các nền văn minh cổ đại như Ai Cập trong khoảng thời gian từ năm 3000 đến năm 600 trước công nguyên bắt đầu chế tạo được sơn mỹ thuật rồi người Hy Lạp và La Mã tạo ra sơn dầu béo trong thời kỳ từ năm 600 trước công nguyên đến năm 400 sau công nguyên. Loại sơn này vừa có tác dụng vừa trang trí, vừa có khả năng bảo vệ các bề mặt cần sơn tuy nhiên màu sắc còn khá đơn điệu. Mặc dù vậy cho đến tận thế kỷ XIII, nhiều nước châu Âu khác mới biết đến công nghệ sản xuất sơn này. Bước ngoặt trong lịch sử ngành sơn bắt đầu vào thế kỷ XVIII cùng với cuộc cách mạng khoa học kỹ thuật lần thứ nhất thúc đẩy việc xây dựng các nhà máy sản xuất sơn chuyên nghiệp đáp ứng nhu cầu sơn ngày càng tăng cao. Tuy nhiên các sản phẩm sơn thời đó chất lượng chưa cao cùng với khả năng trang trí, bảo vệ thấp.



Hình 1. Tranh trong sơn động của người cổ đại (Nguồn: [7]).

Ngay từ thời cổ đại, con người đã biết dùng màu trộn với dầu để vẽ, nhưng chất liệu lúc này vẫn rất thô sơ, còn nhiều nhược điểm và hạn chế. Trải qua thời gian, nhiều thế hệ họa sĩ đã tìm tòi nguyên liệu, mày mò tự chế ra sơn vẽ. Ở thời kỳ Phục Hưng, sơn dầu (thường dưới dạng bột khô được nghiền kỹ với dầu lanh (cây gai), dầu cù túc hay dầu óc chó) là loại sơn thông dụng nhất trong các ứng dụng mỹ thuật và vẫn còn phổ biến cho đến ngày nay.

Anh em họa sĩ Jan van Ecyk (khoảng 1390-1441) đã thành công lớn trong việc hoàn thiện và phát triển kỹ thuật vẽ chất liệu sơn dầu. Màu sắc sơn dầu đến thời kỳ này đã trong trẻo tươi sáng hơn, có độ bóng đẹp, không thấm nước, bền vững và chịu được thử thách của thời gian.

Từ đó, sơn dầu được sử dụng rộng rãi, được dùng phổ biến ở hầu hết các nước trên thế giới. Có thể nói, việc hoàn thiện chất liệu sơn dầu là một cuộc cách mạng kỹ thuật lớn, làm chuyển biến và nâng cao nghệ thuật vẽ tranh.



Hình 2. Tranh sơn dầu “Đám cưới tại Cana” (Họa sỹ Paolo Veronese).

Từ thế kỷ thứ XVIII-XIX: Cuộc cách mạng kỹ thuật của thế giới đã tác động thúc đẩy phát triển ngành công nghiệp sơn những giai đoạn này chất lượng sơn bảo vệ và trang trí vẫn chưa cao vì nguyên liệu chế tạo sơn đi từ các loại dầu nhựa thiên nhiên và các loại bột màu vô cơ có chất lượng thấp. Ngành công nghiệp sơn phát triển nhảy vọt khi xuất hiện trên thị trường các loại nhựa tổng hợp tạo màng sơn cùng với các loại bột màu hữu cơ chất lượng cao và nhất là sự xuất hiện của sản phẩm bột màu trắng dioxit titan (TiO₂) là loại bột màu chủ đạo, phản ánh sự phát triển của công nghiệp sơn màu. Sau đây là các mốc phát triển công nghiệp sơn tại khoảng thời gian này:

Bảng 1. Tóm tắt lịch sử quá trình công nghệ sản xuất Sơn.

Năm	Các đóng góp
1923	Nhựa Nitrocellulose, alkyd
1924	Bột màu TiO ₂
1928	Nhựa Phenol tan trong dầu béo
1930	Nhựa Amino Urea Formaldehyde
1933	Nhựa Vinyl Clorua đồng trùng hợp
1934	Nhựa nhũ tương trong gốc dầu
1936	Nhựa Acrylic nhiệt rắn
1937	Nhựa Polyurethan
1939	Nhựa Amino melamin Formaldehyde
1944	Sơn gốc Silicone
1947	Nhựa Epoxy
1950	Nhựa PVA và Acrylic laquer
1955	Sơn bột tĩnh điện
1958	Sơn xe hơi gốc Acrylic laquer sơn nhà gốc nhựa latex
1960	Sơn công nghiệp gốc nước
1962	Sơn điện di kiểu Anode
1963	Sơn đóng rắn bằng tia EB và UV
1971	Sơn điện di kiểu catode

(Nguồn: Tác giả tổng hợp)

Trải qua quá trình nghiên cứu và phát triển, lịch sử ngành sơn ngày càng phát triển trong giai đoạn thế kỷ XX đến nay với nhiều loại sơn khác nhau được sản xuất đi cùng với đó là các công nghệ sản xuất sơn được cải tiến giúp tăng hiệu quả bảo vệ, trang trí đồng thời giảm giá thành và an toàn hơn cho sức khỏe con người. Trong đó hơn 75% sơn hiện nay là sơn gốc nước thay thế cho sơn gốc dầu với nhiều tính năng và chất lượng vượt trội hơn. Các công nghệ sơn hiện nay có thể kể đến như công nghệ đan chéo, công nghệ hybrid hay công nghệ sơn nano đang được ứng dụng và phát triển.

Năm 1996, sản lượng sơn của thế giới vào khoảng 51 tỷ pao, cũng bằng mức của năm 1995. Theo thống kê, châu Âu có sản lượng sơn cao nhất, chiếm 34 % trong tổ số (17,4 tỷ pao). Sau đó là Bắc Mỹ: 28 % và Nhật Bản 9 %. Khoảng 7 % lượng sơn tiêu thụ trên toàn cầu được sử dụng ở các nước công nghiệp nơi mà các quy định bảo vệ môi trường ngày càng trở nên nghiêm ngặt hơn [11].

Trên thế giới trong năm qua, các hoạt động sát nhập và mua lại của các công ty tiếp tục xảy ra. Kỹ thuật sơn dung môi truyền thống hiện chiếm hơn một nửa lượng sơn công nghiệp ở Tây Âu và Bắc Mỹ, và hơn 80 % ở Nhật Bản. Các áp lực về môi trường chưa đủ mạnh để bắt các nhà sản xuất chuyển sang loại sơn bột, sơn nước, sơn dung môi với hàm lượng các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thấp (hoặc không có VOC) hay sơn đóng rắn bằng bức xạ.

Khoảng 400 năm trước, Việt Nam đã biết dùng sơn ta từ cây sơn mọc tự nhiên chế biến thành sơn trang trí và bảo vệ cho chất lượng gỗ của các pho tượng thờ, các tấm hoành phi câu đối “sơn son thiếp vàng”, lớp sơn bảo vệ này chất lượng hầu như không thay đổi sau hàng trăm năm sử dụng, sơn ta đến nay vẫn được coi là nguyên liệu chất lượng cao dùng cho ngành tranh sơn mài được ưa chuộng cả trong và ngoài nước hoặc một số loại dầu béo như: dầu thầu dầu và dầu lai hoặc nhựa thông từ cây thông ba lá mọc tự nhiên tại Việt Nam, từ lâu đã được người dân chế biến thành dầu bóng (clear – varnish) gọi nôm na là “quang dầu” dùng trang trí và bảo vệ cho “nón lá” hoặc “đồ gỗ”, nội ngoại thất.

Tuy nhiên, việc sử dụng sơn nói trên chỉ mang tính chất tự phát từ nhu cầu đời sống thường ngày, đến năm 1913 - 1914 ở Việt Nam mới xuất hiện một xưởng sơn dầu ở Hải Phòng do người Pháp mở nhân hiệu Testudo.

Tiếp sau đó vài năm, hãng sơn Việt Nam đầu tiên “Công ty sơn Nguyễn Sơn Hà” được thành lập và tiếp theo có các hãng sơn ở Hà Nội là Thăng Long, Gecko. Trong đó cần chú ý là loại sơn RESISTANCO của hãng sơn Nguyễn Sơn Hà rất được người tiêu dùng trong và ngoài nước ưa chuộng, đây có thể nói là hãng sơn đầu tiên lớn nhất tại Việt Nam lúc ấy và còn để lại dấu ấn lịch sử tới ngày nay là Công ty cổ phần sơn Hải Phòng phát triển từ mảnh đất mang tên Xí nghiệp sơn Phú Hà (hậu duệ sau này của ông Nguyễn Sơn Hà). Vì vậy có thể nói rằng: ông Nguyễn Sơn Hà chính là ông tổ ngành Sơn Việt Nam.

Ngành công nghiệp sơn Việt Nam có thể lấy điểm khởi đầu phát triển là năm 1914 -1920 với sự xuất hiện của một số xưởng sơn dầu tại Việt Nam, trong đó nổi bật nhất là công ty sơn của ông Nguyễn Sơn Hà – ông tổ ngành sơn Việt Nam. Tuy nhiên do bối cảnh lịch sử xã hội Việt

Nam mãi đến năm 1975 mới thực sự là một quốc gia độc lập và thống nhất lãnh thổ và có đầy đủ điều kiện phát triển kinh tế xã hội và từng bước phát triển ngành sơn Việt Nam.



Hình 3. Ông Nguyễn Sơn Hà hướng dẫn kỹ thuật viên chế tạo sơn
(Nguồn: [8]).

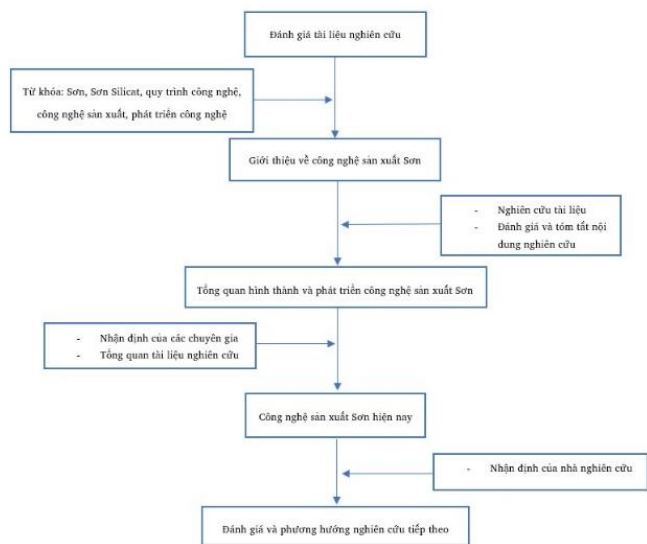
Tại Việt Nam, tuy sơn đã xuất hiện từ rất lâu cùng với sự phát triển đầy hứa hẹn. Tuy nhiên việc nghiên cứu và ứng dụng sơn Silicat còn thừa thớt và chưa có những công hiến cụ thể.

Vào năm 1983, tác giả Nguyễn Văn Phú đã nghiên cứu sơn silicat dùng để trang trí xây dựng và sơn silicat dùng để chịu nhiệt. Có thể nói đây là bước đầu trong việc nghiên cứu của sơn silicat tại thị trường Việt Nam. Tuy nhiên, do giới hạn về công nghệ và khoa học kỹ thuật, các nghiên cứu chưa đưa ra được kết quả rõ ràng cũng như tiềm năng của sơn silicat trong thị trường sơn tại Việt Nam.

Năm 2018, Phòng nghiên cứu Vật liệu mới, Phân viện Vật liệu xây dựng miền Nam, aerogel được định nghĩa là một hệ gel khô (không chứa dung môi trong hệ gel) với một lượng lớn lỗ rỗng trong cấu trúc. Aerogel có khối lượng rất nhẹ nên còn được gọi là “khói băng” hay “khói rắn”. Kết hợp với những tính chất của silicat, phòng thí nghiệm đã nghiên cứu được vật liệu silica aerogel. Silica aerogel là vật liệu rắn xốp siêu nhẹ có được từ trạng thái gel tương ứng sau khi thành phần lỏng trong cấu trúc được thay thế bằng một chất khí. Hạt silica aerogel có khả năng cho ánh sáng xuyên qua nhưng vẫn duy trì được đặc tính cách nhiệt. Silica aerogel với thành phần chủ yếu là silica và không khí nên an toàn với sức khỏe con người và thân thiện với môi trường. Trên cơ sở kết quả này, Phân viện đã tiếp tục nghiên cứu và sản xuất thành công sơn cách nhiệt từ silica aerogel. Đây là hệ sơn nước với hàm lượng chất hữu cơ bay hơi (VOC) rất thấp, nên thân thiện với môi trường và an toàn với sức khỏe con người. Ngoài việc cản sự xâm nhập của nhiệt nóng, sơn silica aerogel còn có khả năng cản trở sự thoát nhiệt từ bên trong công trình xây dựng. Vì vậy, loại sơn này phù hợp cho mọi điều kiện khí hậu, đặc biệt cho miền Bắc Việt Nam. Sơn cách nhiệt aerogel giúp giảm nhiệt độ môi trường so với trong nhà tối thiểu 3 °C so với việc không sử dụng sơn cách nhiệt.

Từ năm 2018 đến nay, tại Việt Nam chưa có nghiên cứu nào thêm về tính chất cũng như ứng dụng của sơn silicat. Điều này được xem như là bước hụt lùi trong ngành sơn trong nước. Sơn silicat với các tính chất như chịu nhiệt tốt, giá thành rẻ, có thể làm việc trong nhiều môi trường khắc nghiệt. Việc nghiên cứu và phát triển sơn silicat tại Việt Nam được xem là một cơ hội cũng như là một thách thức đến các nhà khoa học trong nước khi sự phát triển khoa học và kỹ thuật phát triển mạnh, thì việc bảo vệ máy móc và công trình cũng có yêu cầu ngày càng cao.

2. Phương pháp nghiên cứu



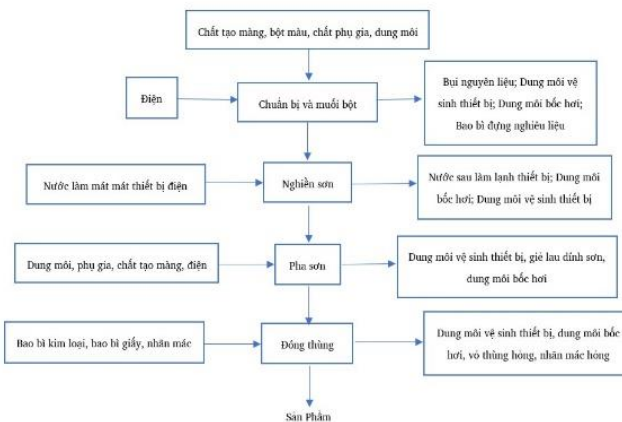
Hình 4. Phương pháp nghiên cứu (Nguồn: Tác giả tổng hợp)

Tác giả sử dụng phương pháp nghiên cứu đánh giá các tài liệu đã có liên quan tới chủ đề nghiên cứu để xây dựng khung lý thuyết và các giả thuyết nghiên cứu chưa được đề cập trước đây, bằng việc quan sát và đọc các tài liệu tham khảo để xây dựng lên khung lý thuyết mới nhằm góp phần lấp đầy các khoảng trống về lý thuyết còn thiếu sót trước đó. Nghiên cứu này sẽ bắt đầu với việc xem xét tài liệu toàn diện tập trung vào các khía cạnh của lĩnh vực đang nghiên cứu với các từ khóa: Sơn, Sơn Silicat, Quy trình công nghệ sản xuất, ... Để đưa ra được các khái niệm mới. Tiếp theo tác giả sử dụng các tài liệu nghiên cứu để đánh giá và tóm tắt nội dung về tổng quan hình thành và phát triển của ngành công nghệ sản xuất Sơn cả trong và ngoài nước. Từ đó tác giả tham khảo các nhận định của các chuyên gia và tổng quan tài liệu nghiên cứu đã có đưa ra được các công nghệ sản xuất hiện nay. Cuối cùng là nhận định của chính tác giả để đưa ra đánh giá nhằm định hình rõ các phương hướng cho nghiên cứu tiếp theo. Nội dung tóm tắt phương pháp nghiên cứu được thể hiện ở Hình 4.

3. Công nghệ sản xuất sơn hiện nay

3.1. Công nghệ sản xuất sơn dung môi hữu cơ

Đây là một sản phẩm đang được sản xuất tại nhiều công ty sơn trong nước với tỷ trọng lớn trong các chủng loại sơn đang được sản xuất.



Hình 5. Sơ đồ công nghệ sản xuất sơn dung môi (Nguồn: [3]).

Các công đoạn sản xuất bao gồm:

Chuẩn bị và muối ỉ: nguyên liệu gồm bột màu, bột độn, chất tạo màng, một số phụ gia như chất khuyết tán, vv..., và dung môi hữu cơ được đưa vào thùng muối có cánh khuấy tốc độ thấp. Các nguyên liệu này được muối ỉ trong thời gian vài giờ để độ thấm ướt chất tạo màng và dung môi, tạo thành dạng hỗn hợp nhão (paste) cho công đoạn tiếp theo. Quá trình này cần sử dụng điện để vận hành thiết bị khuấy hỗn hợp nguyên liệu với tốc độ khuấy thấp. Phát thia trong công đoạn này là hơi dung môi phát tán.

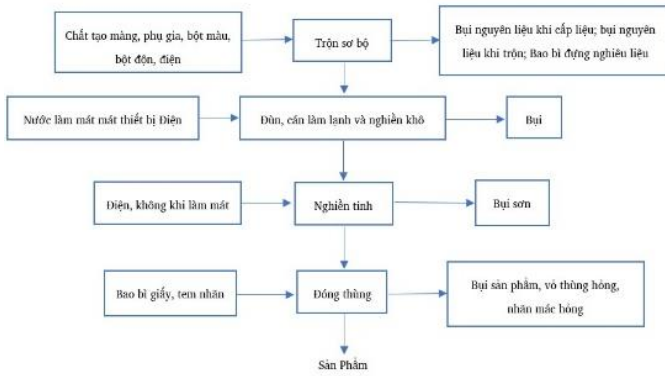
Nghiên: Đây là công đoạn chính trong quá trình sản xuất sơn. Hỗn hợp nhão các nguyên liệu sơn đã được muối ỉ ở trên được chuyển và thiết bị nghiền sơn. Quá trình nghiền là tạo thành một dạng chất lỏng mịn, dàn đều tốt trên bề mặt vật cần sơn. Thời gian nghiền có thể kéo dài phụ thuộc vào loại bột màu, bột độn và yêu cầu về độ mịn của sơn.

Pha sơn: nguyên liệu sơn sau khi đã được nghiền đến độ mịn theo yêu cầu sẽ chuyển sang công đoạn pha sơn. Công đoạn này tạo thành sản phẩm cuối cùng của công nghệ chế biến sơn.

Đóng thùng sản phẩm: Công đoạn này có thể là đóng thùng tự động và đóng thùng thủ công. Các loại bao bì sau khi đã được phun nắp và dán nhãn mác được nạp sơn, đậy kín nắp và đóng vào các thùng các tông, sau đó nhập kho sản phẩm....

3.2. Công nghệ sản xuất sơn bột

Các công đoạn chính trong sản xuất sơn bột với nguyên liệu đầu vào và các phát thải đi kèm được thể hiện Hình 6.



Hình 6. Sơ đồ công nghệ sản xuất Sơn bột
(Nguồn: [3])

Các công đoạn sản xuất bao gồm:

Trộn: Nhựa rắn, bột màu, bột độn, chất đóng rắn và những chất rắn khác được trộn đều trong máy trộn khô cho đến khi được hỗn hợp đồng nhất. Thông số quan trọng trong công đoạn này là thời gian trộn để được hỗn hợp bột khô đồng nhất.

Đùn, cán làm lạnh và nghiền thô: Hỗn hợp bột khô được đưa vào máy đùn. Ở đây nhựa rắn được làm nóng chảy, nhào trộn khuếch tán với bột màu, bột độn, phụ gia vào nhau thành dung dịch đồng nhất và được đùn ra, cán mỏng, làm lạnh thành những tấm dày khoảng 1-2mm, sau đó được nghiền thô.

Nghiền: Hỗn hợp trên được đưa vào máy nghiền búa và nghiền thành những hạt bột có kích thước từ vài micro đến vài chục micro, sau đó phân loại bằng cyclon để loại các hạt quá to hoặc quá nhỏ. Những hạt kích thước quá lớn được đưa vào máy nghiền lại. Hạt nhỏ đưa trở lại quá trình đùn.

Đóng thùng: Hỗn hợp bột đạt kích thước hạt theo yêu cầu được cân và đóng thùng theo yêu cầu. Sản phẩm được đóng vào túi ni lông, buộc kín và đóng vào thùng các tông đã được dán nhãn mác, sau đó nhập kho sản phẩm.

3.3. Công nghệ sản xuất sơn nhũ tương gốc nước

Do yêu cầu của các công trình xây dựng, kiến trúc, sản phẩm sơn nhũ tương gốc nước đang được sử dụng rộng rãi. Ưu điểm của sản phẩm là không có hơi dung môi hữu cơ phát thải làm ô nhiễm môi trường, song trong quá trình sản xuất vẫn có nhiều chất phát thải cần quan tâm xử lý.

Các công đoạn sản xuất bao gồm:

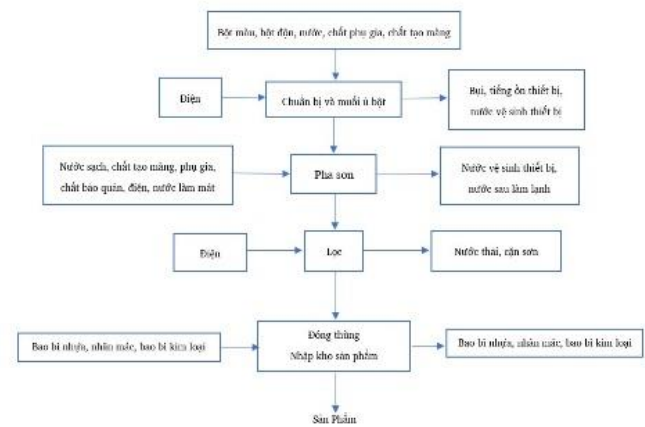
Muối ú: Ở công đoạn này, bột màu (oxit kim loại như oxit titan, thiếc, chì...), bột độn ($CaCO_3$, Silica, đất sét...), phụ gia (chất phân tán, chất hoạt động bề mặt, chất tạo bọt...), một phần chất tạo màng là nhựa latex (vinyl-acrylic, styreneacrylic) và nước sạch được đưa vào thùng muối ú, khuấy nhẹ để hỗn hợp trộn đều và trở nên đồng nhất, ú trong thời gian vài giờ, sau đó mới chuyển sang công đoạn 2.

Pha sơn: Ở công đoạn này, paste sơn được bổ sung thêm đủ lượng chất tạo màng, phụ gia, nước và được khuấy ở thùng khuấy tốc

độ cao. Thùng khuấy sơn được làm lạnh vỏ thùng để giữ cho nhiệt độ hỗn hợp khuấy không bị nóng lên. Khi hỗn hợp khuấy đã đạt được độ khuếch tán đồng đều, độ mịn và độ linh động, sản phẩm cuối cùng sẽ được chuyển sang công đoạn đóng thùng.

Lọc: Công đoạn này được thực hiện để loại bỏ tạp chất. Chất thải của công đoạn này là nước thải và cặn sơn.

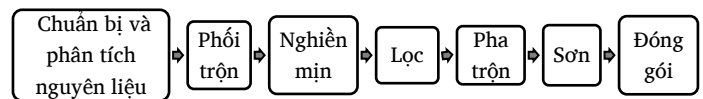
Đóng gói sản phẩm và nhập kho: Bao bì đựng sơn nước thường là bao bì nhựa. Bao bì sau khi in phun nắp và dán nhãn được đóng sơn.



Hình 7. Sơ đồ công nghệ sản xuất Sơn nhũ tương gốc nước
(Nguồn: [3])

3.4. Công nghệ sản xuất sơn Silicat

Quy trình công nghệ sản xuất Sơn Silicat được tích hợp đầy đủ các bước từ khâu chuẩn bị cho đến phối trộn rồi nghiền mịn qua một lớp lọc rồi tiến hành pha trộn kết thúc là sản phẩm sơn Silicat và đóng gói. Quy trình được thực hiện đầy đủ và chặt chẽ với nhiều bước công đoạn so với những quy trình công nghệ ở trên, điều đó cũng cho thấy chất lượng sản phẩm Sơn Silicat được tạo ra đạt hiệu quả để cung ứng cho thị trường tại Việt Nam.



Hình 8. Sơ đồ đơn giản công nghệ sản xuất Sơn Silicat
(Nguồn: Tác giả tổng hợp).

Các công đoạn sản xuất bao gồm:

Chuẩn bị và phân tích nguyên liệu: trước khi đưa các nguyên liệu vào sử dụng phải kiểm tra chất lượng, cân đong đúng theo yêu cầu thành phần của sơn.

Phối trộn: giai đoạn này nhằm kết hợp các thành phần có trong sơn như bột độn với dung dịch chất tạo màng. Khi phối trộn chất lỏng và chất rắn người ta cho chất rắn vào chất lỏng kèm theo khuấy trộn. Nếu phải đưa một lượng nhỏ cấu tử nào đó (khối lượng 1% so với tổng

khối lượng các cấu tử) thường người ta không đưa trực tiếp vào mà lấy một phần hỗn hợp các cấu tử đó trộn đều với cấu tử này tạo hỗn hợp trung gian, sau đó phối trộn lại thành một khối lớn. Đối với các cấu tử có khả năng bị bốc hơi, bị biến đổi hóa học, ở công đoạn sau thì được hòa tan hoặc phân tán sơ bộ trong một phần dung môi và chỉ đưa phần này vào công đoạn sơn bán thành phẩm (sơn trước khi đóng hộp). Để thực hiện quá trình phối trộn có thể sử dụng máy khuấy hoặc tay. Trong thực tế không đưa hoàn toàn chất tạo màng vào ở giai đoạn phối trộn mà chỉ đưa một phần để đạt đến độ đặc thích hợp với từng phương pháp nghiền.

Nghiền mịn: đây là công đoạn tạo độ phân tán đồng nhất cho dung dịch sơn. Máy nghiền có thể dùng máy nghiền ba trục hoặc nghiền bi (chủ yếu là máy nghiền bi). Hiệu quả của quá trình nghiền phụ thuộc vào vận tốc quay, độ nhớt, kích thước và tỷ trọng của bi.

Lọc: trong giai đoạn này những phần tử có kích thước lớn như các hạt bột màu chưa bị nghiền nhỏ, những mảnh vỡ của bi, các chất rắn lạ có thể rơi vào được tách ra khỏi dung dịch sơn. Để tăng năng suất, thường lọc dưới áp suất. Lưới lọc có thể là vải hoặc lưới kim loại.

Pha trộn: một số phần để lại như dung môi, chất tạo màng được đưa vào ở công đoạn này để dung dịch sơn đạt được thành phần thiết kế, độ nhớt phù hợp với quá trình thi công. Ngoài ra công đoạn này còn chính là giai đoạn pha màu để đạt được màu sắc như yêu cầu. Việc pha trộn những hợp phần còn lại vào hỗn hợp được thực hiện chủ yếu nhờ khuấy trộn.

Kiểm tra chất lượng: tiến hành kiểm tra lần cuối các thông số kỹ thuật cần thiết trước khi đóng gói sản phẩm nhằm đảm bảo an toàn về chất lượng cho sản phẩm khi đưa ra thị trường.

Công nghệ sản xuất Sơn Silicat là một quá trình công nghệ sản xuất qua nhiều bước công đoạn thực hiện để tạo ra thành phẩm sơn Silicat. Sơn silicat có đặc điểm nổi bật là nguồn VOCs giảm (hữu cơ dễ bay hơi hợp chất) và ít độc và mùi hơn, sơn vô cơ trong nước là sự lựa chọn tốt nhất và các ngành công nghiệp xây dựng đang rất quan tâm đến việc phát triển các sản phẩm để làm sạch và khử ô nhiễm bề mặt, có thể được làm sạch bằng một lượng mưa đơn giản bằng cách sử dụng tiến bộ của công nghệ nano [6, 23].

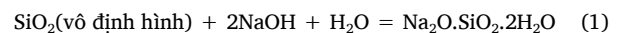
Hiện nay có rất nhiều các nghiên cứu về sơn phủ vô cơ trên thế giới và có một vài thành tựu của sơn phủ vô cơ. Các nhà khoa học đã điều chế được lớp phủ silicate, lớp phủ này được phủ lên hợp kim γ -TiAl. Lớp phủ này đã cải thiện đáng kể khả năng chống oxy hóa cửa hợp kim, các lớp phủ có khả năng chống sốc nhiệt, một lớp Al_2O_3 nhỏ và liên tục được tạo thành dưới lớp phủ, lớp Al_2O_3 này cũng góp phần chống ăn mòn cho hợp kim [4].

Các lớp phủ bề mặt dựa trên chất kết dính vô cơ được sử dụng thành công trong việc chống ăn mòn của các vật liệu thép. Chất kết dính gốc silicat đã chứng minh được sự vượt trội so với gốc kiềm trong việc chống ăn mòn kim loại [6, 19, 23]. Các lớp phủ silicat có khả năng chịu nhiệt lên tới 400 °C khi mà hầu hết các màng phủ hữu cơ đều thất bại.

Chất kết dính natri polysilicat có thể sản xuất các chất phủ chống nước cao. Có thể dùng cho sơn phủ bên ngoài các tòa nhà giúp tăng cường khả năng bám dính, chống thấm ẩm [14].

Chất độn Aluminium silicat với các ứng dụng liên quan đến hấp phụ, làm mềm nước, xúc tác và gia cố cơ được ứng dụng vào sản xuất sơn vô cơ [14, 20]. Aluminium có tính trơ, thu được từ nguồn gốc tự nhiên có dạng phiến mỏng kích thước 0,5-50 μm , sau khi tinh chế từ nước áp lực cao, nghiền mịn và phân loại thành các loại bột độn có tác dụng chống lắng, làm mờ làm đục cho nước sơn, sơn mờ trang trí.

Sơn silicat kềm vô cơ được sử dụng như sơn hai thành phần chống ăn mòn cho bề mặt kim loại [1, 2]. Các nghiên cứu sản xuất dung dịch silicat từ tro trấu cũng đang được các nhà khoa học quan tâm, vì nó có thể tận dụng tro trấu từ quá trình sản xuất lương thực qua đó có thể giảm giá thành sản phẩm cũng như bảo vệ môi trường. Có rất nhiều công trình nghiên cứu chế tạo chất hoạt hoá silicat từ dung dịch NaOH và các phế thải chứa nhiều oxit silic vô định hình như silica fume và tro trấu. Silica fume là phế thải của quá trình sản xuất silic hoặc hợp kim ferrosilic, còn tro trấu là sản phẩm thu được sau khi đốt trấu. Sự hình thành chất hoạt hoá silicat từ các nguyên liệu này có thể được biểu diễn bằng phương trình phản ứng [15]:



Bên cạnh đó, tro trấu cũng được một số nghiên cứu làm thành phần nguyên liệu để sản xuất silic nguyên chất [9, 10], là thành phần chính trong chất kết dính kiềm hoạt hóa [5, 16, 19, 20], và gần đây làm thành phần nguyên liệu sản xuất thủy tinh lỏng [15, 22].

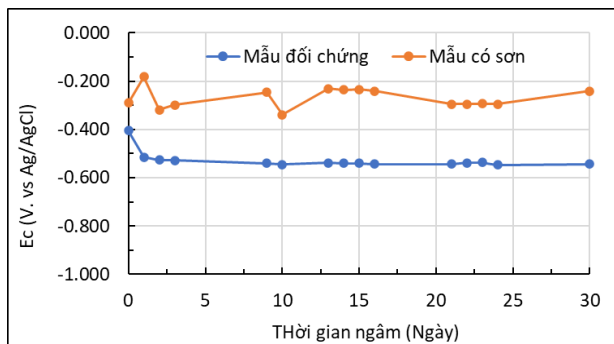
Các lớp phủ chức năng là vô cùng quan trọng đối với ngành công nghiệp và xã hội nói chung. Các lớp phủ hoạt động như các chất bảo vệ vật lý và hóa học và cung cấp một số đặc tính hoàn toàn mới đối với lớp nền được phủ. Theo đó, một ngành công nghiệp trị giá hàng tỷ đô la tồn tại trong lịch sử dựa trên các polyme hữu cơ, cùng với các chất polyme vô cơ như silica hoặc alumin [12, 20, 21]. Thật vậy, mục đích của việc sử dụng lớp phủ lai dựa trên silica là các lớp phủ đa chức năng đang được ứng dụng trong các lĩnh vực từ bảo vệ di sản văn hóa đến bảo vệ máy bay. Các lớp phủ này được quan tâm đặc biệt vì các đặc tính của chúng, các lớp phủ trung gian hoặc ganosilica thu được trong điều kiện pha lỏng của quá trình sol-gel vô cơ [10, 23]. Mặc dù độc tính của nó, chất gây ung thư Cr (VI) không may vẫn còn là một thành phần thiết yếu trong ngành công nghiệp hoàn thiện kim loại để kiểm soát ăn mòn.

Do đó, sự thay thế của nó bằng sol-gel lai pha tạp lớp phủ cũng mang lại lợi ích môi trường to lớn. Các giống lai Epoxysilica nổi tiếng với khả năng chống mài mòn và giãn nở nhiệt thấp do sự hiện diện của các miền liên tục có cấu trúc nano đang được ứng dụng để sản xuất sơn chống ăn mòn.

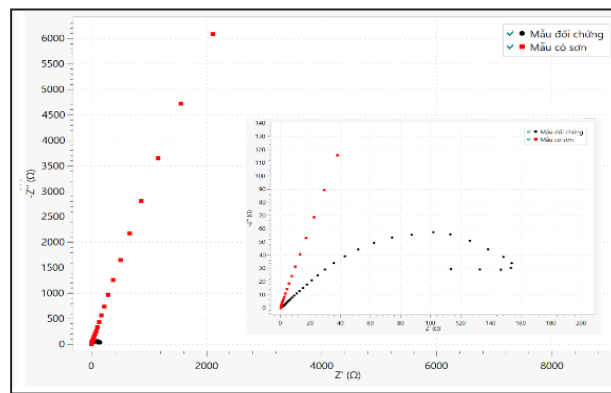
Thành phẩm Sơn Silicat thông qua quy trình công nghệ sản xuất Sơn đã đạt được một số hiệu quả nhất định sau đây:

- Có khả năng chịu mặn, chịu ăn mòn trong môi trường axit và bazơ:

Để đánh giá khả năng chịu ăn mòn trong môi trường theo thời gian, các mẫu thép tráng và thép có sơn được tiến hành đo điện thế ăn mòn theo thời gian 1 tháng. Kết quả được trình bày như đồ thị Hình 9.



Hình 9. Sự phụ thuộc điện thế ăn mòn của các mẫu trong dung dịch NaCl 3,5 % theo thời gian
(Nguồn: Theo bảng sáng chế số: 35602).



Hình 10. Phổ Nyquist của mẫu đối chứng và mẫu được sơn phủ một lớp sơn trong môi trường NaCl 3,5%
(Nguồn: Theo bảng sáng chế số: 35602).

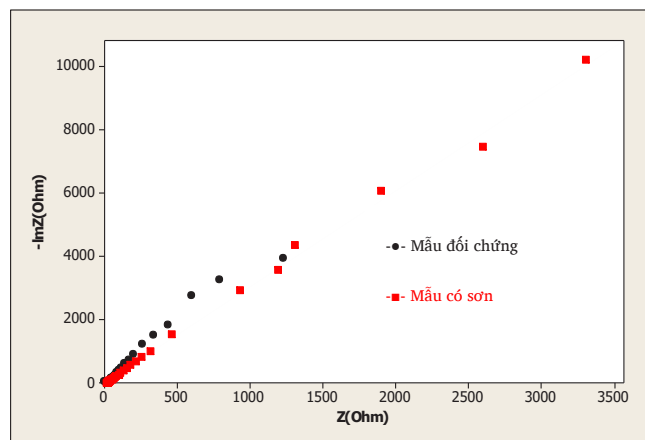
Hình 9 cho thấy, điện thế ăn mòn mạch hở trong thời gian thử nghiệm 30 ngày của cả hai mẫu rất ổn định theo thời gian. Điện thế ăn mòn của mẫu thép có sơn dương hơn khoảng 150 – 250 mV so với thép không sơn. Theo giản đồ E-pH của sắt thì với giá trị điện thế đo được của mẫu sắt có sơn trong môi trường NaCl 3,5 %, bề mặt thép sẽ hình thành các oxit sắt (III), ngăn cản quá trình ăn mòn thép. Điều đó chứng tỏ lớp sơn hoạt động ổn định, hiệu quả trong khoảng thời gian khảo sát.

Ngoài ra, để đánh giá khả năng chịu mặn, chịu ăn mòn axit và bazơ của sơn, thực hiện phép đo tổng trở điện hóa các mẫu thép không sơn (mẫu đối chứng) và các mẫu thép có sơn lần lượt trong ba môi trường: NaCl 3,5 %, HCl 0,1M, KOH 0,1M. Phép đo được thực hiện trên hệ đo điện hóa Autolab 3.0 với hệ đo 3 điện cực. Điện cực so sánh là điện cực bạc clorua bão hòa. Điện cực đối là lưới Pt. Điện cực làm việc là bề mặt thép khi không và khi có sơn (phần không làm việc được phủ epoxy). Các thông số đo: Tổng trở được đo tại điện thế ăn mòn mạch hở; khoảng tần số từ 10.000 kHz đến 10 mHz; biên độ điện thế xoay chiều 10 mV.

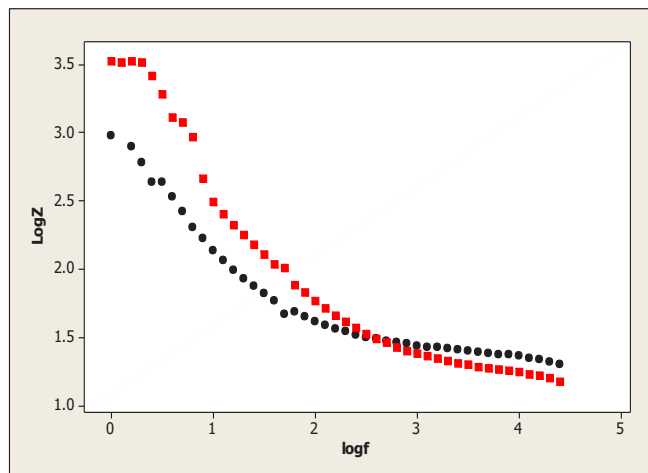
Kết quả phổ tổng trở của thép không sơn và thép có sơn trong môi trường NaCl 3,5 % được trình bày trên Hình 10.

Từ hình 10 cho thấy, phổ tổng trở của nền thép và mẫu có sơn đều gồm 1 bán cung. Quá trình ăn mòn thép ứng bị khống chế động học bởi quá trình chuyển điện tích (hay là quá trình trao đổi electron của các phân tử tích điện trên bề mặt điện cực diễn ra chậm nhất). Còn với mẫu có sơn, phổ chỉ gồm một bán cung có đường kính lớn hơn rất nhiều so với nền thép, chứng tỏ lớp sơn phủ đang bảo vệ rất tốt nền thép và chưa có quá trình ăn mòn nền thép xảy ra ở thời điểm đánh giá.

Hình 11 và 12 tương ứng là phổ Nyquist và phổ Bode của các mẫu nghiên cứu trong KOH 0,1M. Phổ Nyquist của mẫu thép có sơn có dạng gần như đường thẳng, chứng tỏ giá trị điện trở R_{ct} rất lớn, lớn hơn rất nhiều so với mẫu đối chứng. Từ cả hai phổ đều cho thấy, tổng trở của mẫu khi có sơn lớn hơn rất nhiều so với khi không sơn. Giá trị này lớn hơn so với trong dung dịch KCl có cùng nồng độ.

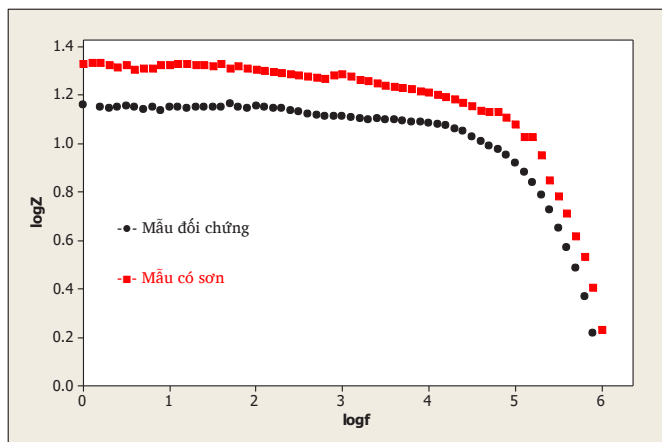


Hình 11. Phổ Nyquist của hai mẫu trong môi trường KOH 0,1M
(Nguồn: Theo bảng sáng chế số: 35602).



Hình 12. Phổ Bode của hai mẫu trong môi trường KOH 0,1M
(Nguồn: Theo bảng sáng chế số: 35602).

Phổ tổng trở của thép khi không có và khi có sơn trong môi trường HCl 0,1M được trình bày trên phổ Bode Hình 13. Kết quả cũng cho thấy, tổng trở của mẫu có sơn lớn hơn so với khi không sơn.

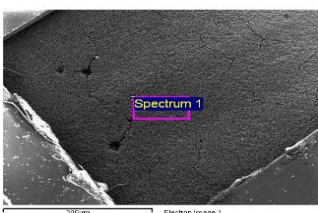


Hình 13. Phổ Bode của hai mẫu trong môi trường HCl 0,1M
(Nguồn: Theo bằng sáng chế số: 35602).

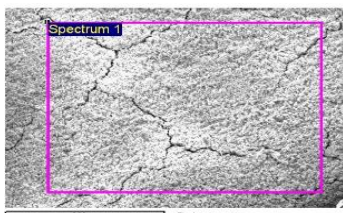
Như vậy, trong cả ba môi trường khảo sát, tổng trở của của mẫu có sơn đều lớn hơn nhiều so với không sơn. Điều này chứng tỏ lớp sơn phủ đã làm giảm khả năng dẫn điện của vật liệu, ngăn cản sự xâm nhập của tác nhân ăn mòn từ môi trường đến nền thép, vì vậy mà tăng khả năng chống ăn mòn nền thép.

- Có khả năng chịu nhiệt độ cao:

Tác giả suy nghĩ rằng: các đơn sơn silicat muốn trở thành chịu nhiệt thì các hợp chất đó phải chịu nhiệt. Yếu tố cơ bản làm sơn silicat chịu nhiệt là polyme vô cơ hệ Al-O-Si tạo thành và các hợp phần khô. Khi ta nung các sơn đơn silicat trên 1 nhiệt độ nào đó thì nó có thể có sự thay đổi cấu trúc nội tại của các hợp chất. Nếu sự thay đổi này không ảnh hưởng đến cấu trúc màng polime thì màng sơn silicat là chịu nhiệt. Như vậy không chỉ có một mình polyme hệ Al-O-Si mới làm cho sơn silicat chịu nhiệt, mà có thể có nhiều hợp chất làm cho sơn silicat chịu nhiệt. Nhóm nghiên cứu cho rằng: kẽm oxit, bột talc, bột sắt oxit, natrisilicflorua xung quanh hiệu ứng tỏa nhiệt của nó, đều góp phần làm sơn silicat chịu nhiệt. Ảnh SEM của mẫu trước và sau khi nung tại 800 °C được trình bày trên Hình 14 và 15.



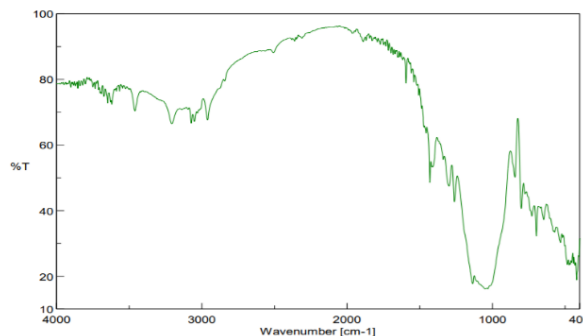
Hình 15. Bề mặt sơn sau khi nung 800°C.



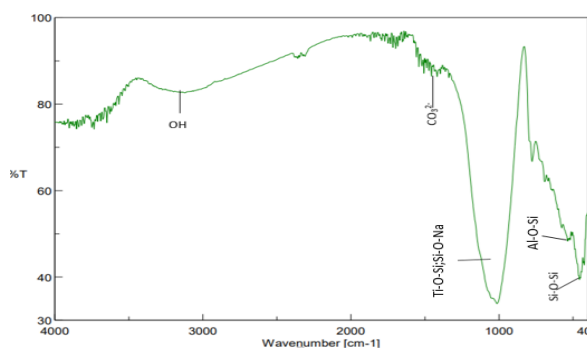
Hình 14. Bề mặt sơn trước khi nung.

(Nguồn: Theo bằng sáng chế số: 35602)

Từ ảnh SEM cho thấy bề mặt mẫu sơn trên thép sau nung ở 800 °C, trên bề mặt xuất hiện một số vết nứt. Như vậy sơn silicat theo cấp phối này chịu được nhiệt độ tối đa 800 °C. Tuy nhiên bề mặt nhìn bằng mắt thường vẫn không thấy sự thay đổi và bề mặt chưa thấy dấu hiệu bị rạn, nứt.



Hình 16. Phổ FTIR của mẫu khi chưa nung
(Nguồn: Theo bằng sáng chế số: 35602).



Hình 17. Phổ FTIR của mẫu sau khi nung tại 800°C
(Nguồn: Theo bằng sáng chế số: 35602).

Để khảo sát sự tương tác và có mặt của polyme trong sơn, quang phổ FT-IR đã được sử dụng và thể hiện trong Hình 16 và Hình 17. Một dải yếu và rộng khoảng 3400 cm⁻¹ đến 3724cm⁻¹ được quan sát do sự rung động kéo dài O-H do nước tích tụ trên bề mặt sơn [11, 19, 20]. Trong cả 2 trường hợp, đỉnh mạnh và tương đối rộng có tâm ở 1045 cm⁻¹, 1043 cm⁻¹ được quan sát thấy. Dải này có thể được gán cho sự kéo dài không đối xứng của Si – O – Si được chồng lên với các dao động dải Si – O – Na bắt nguồn từ hợp phần khô tương tác với chất kết dính Natri silicat, tương ứng [12, 19, 21]. Chúng ta cũng có thể thấy rằng tại các đỉnh 900 cm⁻¹ được cho là dao động uốn của liên kết Si-O-Al [18]. Tại đỉnh 558 cm⁻¹ được cho là giao động kéo dài Si-O-Al trong mẫu sơn, tín hiệu này được hình thành là do sự thay thế Al cho Si trong cấu trúc mullite[17, 20, 23]. Trong cả hai trường hợp trước và sau khi nung, một số điểm chung các tính năng được quan sát có thể được xác định là chất kéo dài canxi cacbonat (CaCO₃), cho thấy hấp thụ mạnh vào khoảng 1400–1427 cm⁻¹ (kéo giãn không đối xứng của CO₃²⁻) và 872 cm⁻¹ (nằm ngoài mặt phẳng sự uốn cong của CO₃²⁻) và một đỉnh tương đối yếu ở 712 cm⁻¹ do sự uốn cong trong mặt phẳng của CO₃²⁻. Một đặc điểm chung khác là sự hiện diện của dải hấp thụ rộng ở 500–700 cm⁻¹, đang phát sinh từ dao động kéo dài Ti-O-Ti của các chất màu TiO₂. Ngoài các dải thông thường này, có sự xuất hiện đáng kể của các dải hấp thụ khác trong trường hợp sơn nhựa thông được tạo ra từ các chất kết dính hữu cơ. Một loạt các

đỉnh khác biệt ở 2962, 2928, và một vai ở 2870 cm^{-1} có thể được gán cho dao động kéo căng C-H của acrylic trong khi đỉnh mạnh ở 1747 cm^{-1} có thể được xác định là dao động kéo giãn cacbonyl (C = O), là dải hấp thụ đặc trưng của nhóm C=O trong phụ gia hữu cơ [13, 22, 23]. Các đỉnh khác ở 1027–1116 cm^{-1} có thể là do sự kéo dài không đối xứng C–O–C chồng lên Si–O–Si rung động kéo dài không đối xứng, và sự khác biệt lớn nhất giữa sơn silicate và sơn vô cơ khác là dao động của nhóm Ti-O-Si ở 1073,2 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ khi nhiệt độ tăng cao, các pha rắn phản ứng với nhau và các liên kết mới được hình thành.

4. Kết luận và kiến nghị phương hướng cho nghiên cứu tiếp theo

Từ việc xây dựng các khung lý thuyết mới đã cho chúng ta thấy rõ và hiểu sâu hơn về tiềm năng phát triển Sơn Silicat và quy trình công nghệ sản xuất Sơn Silicat từ trong nước và ngoài nước. Trong nghiên cứu của bài báo này đã đưa ra được khái niệm rõ ràng cho người đọc và các nhà nghiên cứu khác về Sơn Silicat và quy trình công nghệ sản xuất Sơn Silicat. Chỉ rõ ra được quy trình để sản xuất sơn và lịch sử hình thành sơn từ những năm trước đây, để qua đó nhằm phát triển ngành sơn nhất là Sơn Silicat trong tương lai gần. Đưa ra được một số kết quả đánh giá và tính chất vượt trội về mặt kỹ thuật của Sơn Silicat nổi bật như chịu nhiệt độ cao, chịu mặn, chịu ăn mòn trong môi trường axit và bazơ đã minh chứng được quy trình công nghệ sản xuất Sơn Silicat đạt nhiều bước tiến vượt bậc so với các công nghệ sản xuất Sơn hiện nay. Trong những hướng nghiên cứu tiếp theo tác giả sẽ đưa ra các khía cạnh về phương pháp đánh giá hiệu quả kinh tế cho quy trình công nghệ sản xuất Sơn Silicat là một hướng nghiên cứu hoàn toàn mới mẻ cho Sơn Silicat để đánh giá sự phát triển về lâu dài cho Sơn Silicat một trong những loại sơn được chế tạo hoàn toàn từ vật liệu sẵn có ở Việt Nam. Từ đó nghiên cứu tiếp theo sẽ tiếp cận cho người đọc và các nhà nghiên cứu thấy rõ được sự tác động kinh tế của Sơn Silicat tới thị trường sơn để nhằm góp phần thúc đẩy nền kinh tế nước nhà.

Tài liệu tham khảo

- [1]. A.C. Lopes, P. Martins, S. Lanceros-Mendez (2014), *Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends*, Progress in surface science 89, 239-277.
- [2]. Bo Zhang, Gouyue Xu, Chuyan Liu, Shujuan Tan, Chen Xu, Yanting Zhang, Jianchao Zhang (2018), *Low infrared emissivity of the $\text{Cr}_{39}\text{Ni}_7\text{C}/\text{inorganic silicate coatings with excellent heat-resistant}$* , Infrared Physics & Technology, vol 92, 234-239.
- [3]. Bộ Công Thương (2009), *Tài liệu hướng dẫn Sản xuất sạch hơn*, Ngành: Sản xuất sơn.
- [4]. Cheng Wang, Wen Wang, Shenglong Zhu, Fuhui Wang (2013), "*Oxidation inhibition of $\gamma\text{-TiAl}$ alloy at 900 °C by inorganic silicate composite coatings*", Corrosion Science, Vol 76, pages 284-291.
- [5]. Dephan, S. & Chindaprasirt, P. (2009), *Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer*. International Journal Miner Metall Materials, Vol. 16(6), Page 720–726.
- [6]. Geeta Parashar, Deepak Srivastava, Pramod Kumar (2001), "*Ethyl silicate binders for high performance coatings*". Progress in Organic Coatings 42 (2001) 1–14.
- [7]. Lương Ngọc (2016), *10 bức tranh hàng động thời tiền sử nổi tiếng nhất thế giới*, Tạp chí: Khoa học phát triển.
- [8]. Lê Chi (2019), *Nguyễn Sơn Hà – ‘ông tổ’ ngành sơn Việt Nam và chuyện hiến nhân kim cương, hiến 10,5kg vàng*, Tạp chí điện tử đầu tư tài chính.
- [9]. Maohong Li, Yuanxiao Hong, Hong Yu, Shuxin Qu, Ping Wang (2019), *A novel high solar reflective coating based on potassium silicate for track slab in high-speed railway*, Construction and building materials, vol 225, 900-908.
- [10]. Mario Pagliaro, Rosaria Ciriminna (2009), "*Silica-based hybrid coatings*", Journal of Materials Chemistry, Vol 19, pages 3116-3126.
- [11]. Lê Nguyễn Minh Thư, Lê Hà Như Thảo, "Xây dựng chương trình đào tạo - phát triển nguồn nhân lực cho mô hình doanh nghiệp nhỏ và vừa," 2012. Báo cáo Hội nghị Sinh viên Nghiên cứu Khoa học lần thứ 8 Đại học Đà Nẵng
- [12]. NEWARK, NJ, 2020. *Waterborne Coatings Market by Application (Industrial and Architectural), Resin Type (Polyester, Acrylic, Alkyd, Polyurethane, Epoxy, PTFE, PVDC, PVDF), Region, Global Industry Analysis, Market Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2020 to 2027*, <https://www.fiormarkets.com/report/waterborne-coatings-market-by-application-industrial-and-architectural-418014.html>, 11/4/2021.
- [13]. Mario Pagliaro, Rosaria Ciriminna (2009), "*Silica-based hybrid coatings*", Journal of Materials Chemistry, Vol 19, pages 3116-3126.
- [14]. Valentina Ivanovna Loganina, Svetlana Nikolaevna Kislitsyna, Yerkebulan Bisengalievich Mazhitov (2018), *Development of sol-silicate composition for decoration of building walls, case studies in construction materials*, Case Studies in Construction Materials, Volume 9 (2018) e00173.
- [15]. Wang, H. P., Lin, H. S., Huang, Y. J., Li, M. C. & Tsaur, L. K. (1998). *Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash*. Journal Hazard Materials, Vol. 58(1-3), Page 147-152.
- [16]. Xiaoyu, M., Bing, Z., Wei, G., Yuning, Q., Lili, W., Zichen, W. & Yanhao, Z. (2012). *A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash*. Powder Technology, Vol. 217, Page 497-501.
- [17]. J. Pinkas (2005), "*Chemistry of silicates and aluminosilicates*", Ceram. Silik, 49, pp. 287–298.
- [18]. K. Nakamoto (1997), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, New York.
- [19]. Le, C.M. and T.-H. Le (2021), *The Study's Chemical Interaction of the Sodium Silicate Solution with Extender Pigments to Investigate High Heat Resistance Silicate Coating*. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021. 2021: p. 5510193.
- [20]. Le, M.-C., et al. (2021), *Synthesizing and evaluating the photocatalytic and antibacterial ability of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposite for silicate coating*. 2021. 9: p. 738969.
- [21]. Thanh Tung, M.H., et al. (2022), *Construction of Ag decorated on $\text{InVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for novel photocatalytic degradation of residual antibiotics*. Journal of Solid State Chemistry, 2022. 305: p. 122643.
- [22]. Nguyen, T.T., et al. (2022), *Development of Nb–NiMoO₄/g-C₃N₄ direct Z scheme heterojunctions for effective photocatalytic conversion of carbon dioxide to valuable products*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2022. 26: p. 100641
- [23]. Tran Thi, V.H., et al. (2019), *Synergistic Adsorption and Photocatalytic Activity under Visible Irradiation Using Ag-ZnO/GO Nanoparticles Derived at Low Temperature*. Journal of Chemistry, 2019. 2019: p. 2979517.