

HIỆU LỰC PHÒNG CHỐNG NẤM MỤC VÀ CÔN TRÙNG HẠI GỖ CỦA SƠN PU CÓ PHÂN TÁN NANO TiO_2 , SiO_2 , ZnO, Nanoclay

Bùi Văn Ái, Nguyễn Duy Vượng, Nguyễn Thị Hằng, Lê Ngọc Hoan, Hoàng Thị Tám
Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng - Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

TÓM TẮT

Từ khóa: Bảo quản gỗ,
sơn PU, vật liệu nano

Vật liệu nano được phân tán trong sơn PU nhằm nâng cao hiệu lực bảo vệ gỗ trước các tác nhân gây hại. Gỗ Bồ đề *Styrax tonkinensis* được sơn phủ bằng sơn PU có phân tán các hoạt chất nano được khảo nghiệm đánh giá hiệu lực phòng chống nấm mục *Pleurotus ostreatus* và mối nhà *Coptotermes gestroi*. Kết quả thu được cho thấy sơn PU phân tán nano TiO_2 , ZnO và Nanoclay cho hiệu lực phòng chống mối tốt; sơn PU sau khi phân tán các hoạt chất nano ZnO nồng độ 0,1%, TiO_2 <100nm nồng độ 0,1%, và Nanoclay hydrophilic nồng độ 0,5% cho hiệu lực phòng chống tốt với nấm mục.

Preventive action against rotting fungi and wood boring insects of PU coating enhanced with dispersed nano particles of TiO_2 , SiO_2 , ZnO, Nanoclay

Keywords: Wood
preservation, PU coating,
nanoparticles

Nano particles are dispersed in PU coating material. The wood specimens of *Styrax tonkinensis* were treated by coating layers of nano particles-dispersed PU and subjected to standard test method with the rotting fungi *Pleurotus ostreatus* and the house termite *Coptotermes gestroi*. Resistance was graded according to criteria from the standard test methods. Good - grade resistance was observed with treatments of TiO_2 , ZnO and Nanoclay nanoparticles, against the tested termite. Against *Pleurotus ostreatus*, PU coating enhanced by ZnO 0.1%, TiO_2 (<100nm in size) 0.1% and hydrophilic nanoclay 0.5% were treatments with good - grade resistance.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Màng phủ trang sức bên ngoài cho các sản phẩm đồ gỗ gia dụng hoặc gỗ xây dựng có vai trò quan trọng làm tăng vẻ đẹp thẩm mỹ của sản phẩm, đồng thời có tác dụng bảo vệ gỗ trước các yếu tố ẩm độ, ánh sáng và các sinh vật hại gỗ. Khi sử dụng vật liệu gỗ ngoài trời, gỗ dễ nhanh chóng bị biến đổi màu sắc do quá trình quang hóa và bị mục nát do nấm mục, côn trùng gây ra. Do vậy, chất phủ dùng cho đồ gỗ sử dụng ngoài trời luôn có yêu cầu cao hơn so với đồ gỗ nội thất về khả năng chống lại tác động xấu của quá trình quang hóa và các yếu tố bất lợi khác. Để màng phủ phát huy tác dụng tốt thì việc sử dụng các chất, hay hợp chất hóa học có khả năng hấp phụ tia UV là bắt buộc. Trước đây, các hợp chất hữu cơ tổng hợp như các hợp chất triazole thường hay dùng cho mục đích này, nhưng hiện nay có nhiều các nghiên cứu quan tâm đến việc sử dụng các vật liệu nano, thường là các oxit như TiO₂, ZnO hay nanoclay... để vừa đóng vai trò hấp phụ tia UV vừa giúp bảo vệ cơ tính của màng phủ và có khả năng tăng cường tính chống chịu sinh vật hại gỗ.

Selamawit Mamo Fufa (2012) đã nghiên cứu đưa ra hai loại nano TiO₂ và nanoclay vào chất phủ loại Acrylic với hàm lượng 1%, và 0,5% cho mỗi loại. Mẫu được thử độ ổn định với thời tiết trong phòng thí nghiệm với thiết bị gia tốc. Các kết quả thu được cho thấy, sự có mặt của vật liệu nano làm tăng chất lượng của chất phủ trong việc bảo vệ gỗ, và chất lượng màng phủ đạt hiệu quả cao nhất khi sử dụng hỗn hợp cả

02 loại vật liệu. Để cải thiện tính chất cơ vật lý của màng phủ PVA được dùng để tạo ra bề mặt kỵ nước cho gỗ, nano SiO₂ đã được dùng để gia cường cho các tính năng của màng. Các kết quả nghiên cứu về khả năng kỵ nước, khả năng chống mài mòn cho thấy SiO₂ đóng vai trò rất quan trọng (Chengyu Wang, 2013). Vật liệu nano ZnO được nghiên cứu để gia tăng tính chống chầy xước và ma sát cho vật liệu phủ PU, với 5% ZnO, có thể gia cường khả năng chống chầy xước cho chất phủ PU 1 thành phần lên gấp hơn 3 lần so với chất phủ thuần túy (Mahr M.S, 2013). Nano SiO₂ biến tính được phân tán trong chất phủ PU, độ cứng của màng phủ tăng lên đáng kể, tính chất kéo của màng cũng tăng đạt xấp xỉ 70 Mpa so với 45 Mpa của màng không có SiO₂. Kết quả phân tích nhiệt cũng cho thấy silica gia tăng độ bền nhiệt cho vật liệu phủ (Philip D. Evans, 2013).

Như vậy, một số vật liệu nano khi phối hợp với chất phủ đã cải thiện được nhiều tính chất của màng phủ. Với tính năng diệt khuẩn của một số nano ô xít kim loại còn có thể tăng khả năng phòng chống sinh vật hại gỗ cho màng phủ. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu đánh giá hiệu lực phòng chống nấm mục và mối nhả của sơn PU được phối hợp với một số loại vật liệu nano.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Sơn PU (Poly urethan) phân tán các nano TiO₂, SiO₂, ZnO, Nanoclay theo các công thức sau:

Bảng 1. Các công thức sơn PU phân tán nano

TT	Sơn PU phân tán vật liệu nano	Nồng độ vật liệu nano phân tán trong PU (%)
1	PU + nano ZnO	0,1 ; 0,5 ; 1
2	PU + nano SiO ₂	0,5; 1
3	PU + nanoclay biến tính	0,1; 0,5
4	PU + Nanoclay hydrophilic	0,1; 0,5
5	PU +TiO ₂ Rutile 21nm	0,1; 0,5
6	PU +TiO ₂ Rutile <100nm	0,1; 0,5; 1
7	PU+ Nanoclay bt + TiO ₂ Rutile 21nm	0,25 -0,25
8	PU +Nanoclay bt + TiO ₂ Rutile <100nm	0,25 - 0,25; 0,5 - 0,5
9	PU+Nanoclay hydrophilic +TiO ₂ Rutile 21nm	0,25 - 0,25
10	PU+Nanoclay hydrophilic+TiO ₂ Rutile <100nm	0,25 - 0,25
11	PU thuần túy không nano	

- Sinh vật sử dụng trong nghiên cứu:

Chủng nấm mục: *Pleurotus ostreatus*;

Loài mối nhà: *Coptotermes gestroi*.

- Giá thể gỗ: dùng để xử lý sơn PU phục vụ khảo nghiệm: Gỗ Bò đề *Styrax tonkinensis*:

Mẫu gỗ không có mắt, không bị nứt, không bị côn trùng và nấm gây hại trước khi thử nghiệm. Gỗ không được vận chuyển thủy, ngâm nước, xử lý hóa chất hoặc hấp bằng hơi nước.

- Thiết bị nghiên cứu

Tủ sấy Memmert (Đức) nhiệt độ tối đa 300°C ;

Cân kỹ thuật (Mỹ) thuật 300g, độ chính xác 0,001g ;

Tủ gây nuôi mối và nấm hại gỗ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp xử lý sơn PU-nano lên mẫu gỗ

Mẫu gỗ được gia công với kích thước phù hợp theo các tiêu chuẩn thử nghiệm và được làm nhẵn bề mặt. Phun phủ PU và PU-nano lên bề mặt mẫu 03 lượt, mỗi lượt cách nhau 10 phút. Định lượng phun 180 - 200 ml/m² bề mặt mẫu gỗ.

2.3.2. Phương pháp đánh giá hiệu lực phòng chống mối

Mẫu gỗ được gia công có kích thước (150 × 30 × 10mm ± 1mm) sau đó được sấy ổn định khối lượng ở điều kiện 60°C ± 2°C trong thời gian 3 ngày cho đến khi mẫu ổn định (sai số giữa 2 lần cân không quá 0,02g) thì tiến hành cân xác định khối lượng của mẫu m₀. Giữ ổn định mẫu trong điều kiện phòng 10 ngày. Mẫu gỗ được phun sơn PU theo các công thức khảo nghiệm. Sau khi phun đặt mẫu ổn định trên giá ở điều kiện phòng trong thời gian 1 tháng. Đặt mẫu khảo nghiệm vào môi trường đang có mối hoạt động mạnh, sau thời gian một tháng, gỡ mẫu và đánh giá kết quả khảo nghiệm với điều kiện 70% số mẫu đối chứng bị mối ăn.

Đánh giá hiệu lực phòng mối của các công thức khảo nghiệm căn cứ vào các chỉ số sau: Tỷ lệ % số mẫu có vết mối ăn (X%); Tỷ lệ % số mẫu có vết mối ăn rộng ≥ 1cm² (Y%); Tỷ lệ % số mẫu có vết mối ăn sâu ≥ 1mm (Z%).

Kết quả được quy định: X%, Y%, Z% từ 0 - 30% đạt 3 điểm; >30 - 60% đạt 2 điểm; >60 - 100% đạt 1 điểm. Tổng hợp số điểm của 3 chỉ tiêu trên, nếu công thức nào đạt 3 - 4 điểm là có hiệu lực tốt với mối, đạt 5 - 7 điểm là có hiệu lực trung bình và nếu đạt trên 8 điểm là có hiệu lực kém với mối.

2.2.2. Xác định hiệu lực của gỗ xử lý với nấm mục

Xử lý mẫu gỗ trước khi tâm thuốc

Mẫu gỗ có kích thước (50 × 25 × 15mm ± 1mm) được sấy ổn định ở nhiệt độ 60 ± 2°C trong thời gian 36h, cân xác định khối lượng của mẫu (m₀). Mẫu sau khi ổn định được tiến hành phun phủ bằng các công thức sơn PU phân tán nano, sau khi phun để ổn định mẫu trong thời gian 1 tháng trước khi thử nấm.

Khử trùng mẫu trước khi thử nghiệm

Mẫu trước khi đặt vào bình Colexan phải được hấp khử trùng để hạn chế sự phát triển của các loại vi sinh vật khác.

Nuôi cấy nấm vào bình colexan và phơi nhiễm nấm

Tiến hành gây nuôi nấm mục *Pleurotus ostreatus* trong các bình Colexan. Đặt các mẫu gỗ đã được khử trùng vào các bình colexan và duy trì ở nhiệt độ 25 - 28°C, ẩm độ 70 - 80%, trong thời gian 4 tháng. Định kỳ 2 tuần kiểm tra bằng mắt thường sự phát triển và phá hoại của nấm, loại bỏ các bình bị nhiễm tạp.

Gỡ mẫu sau khi phơi nhiễm nấm

Hết thời gian thử nghiệm, tiến hành gỡ mẫu ra khỏi bình colexan, gạt bỏ sợi nấm trên bề mặt, sấy mẫu ở nhiệt độ 60 ± 2°C trong thời gian

36h và cân xác định khối lượng mẫu sau thử nấm (m_1).

Đánh giá hiệu lực của thuốc bảo quản gỗ

- Tính hao hụt khối lượng của mẫu theo công thức:

$$H = \frac{(m_0 - m_1) \times 100}{m_0}$$

Trong đó: H: Tỷ lệ phần trăm hao hụt khối lượng của mỗi mẫu (%);

m_0 : Khối lượng của mẫu trước khi thử nấm (g);

m_1 : Khối lượng của mẫu sau khi thử nấm (g);

- Đánh giá hiệu lực phòng chống nấm mục: dựa vào hao hụt khối lượng của mẫu theo bảng sau:

Hao hụt khối lượng của mẫu thử (%)	Hiệu lực
0 < H ≤ 5	Tốt
5 < H ≤ 10	Khá
10 < H ≤ 20	Trung bình
H > 20	Kém

Tính hợp lệ của số liệu

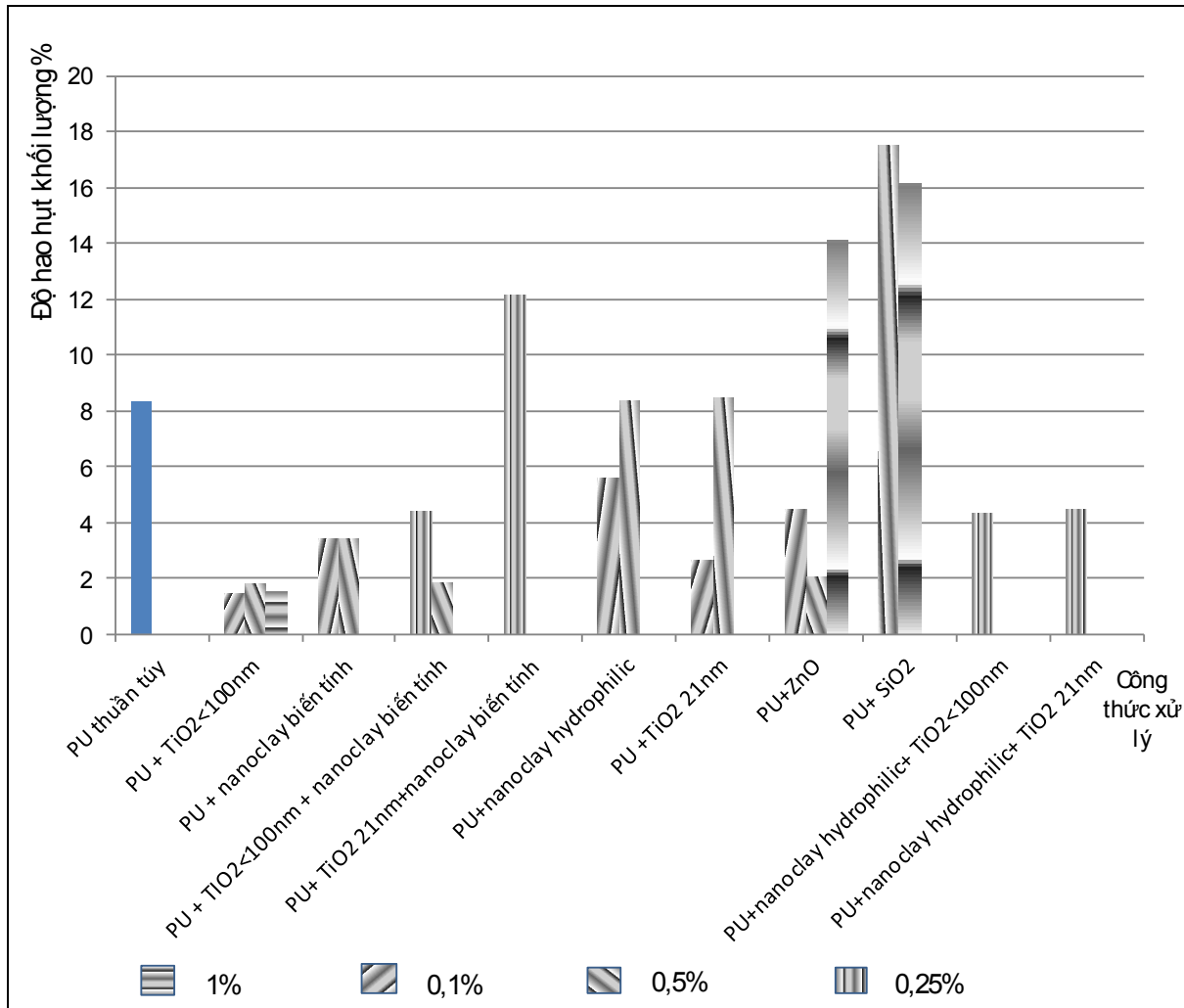
Tính hợp lệ của số liệu thử nấm mục được đánh giá qua mẫu đối chứng là mẫu gỗ Bò đề không tẩm thuốc, hao hụt khối lượng của mẫu đối chứng phải đạt từ 20% trở lên.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu lực phòng chống mối của các mẫu gỗ phủ mặt bằng PU có phân tán nano

Bảng 2. Hiệu lực phòng chống mối *C. gestroi* của các mẫu gỗ

Công thức khảo nghiệm	Đánh giá hiệu lực phòng chống mối với mẫu khảo nghiệm							Kết luận
	X (%)	Điểm	Y (%)	Điểm	Z (%)	Điểm	Tổng điểm	
Đối chứng (mẫu không phủ)	0	3	0	3	0	3	9	Kém
PU thuần túy	50	2	58	2	67	1	5	T.bình
PU + TiO ₂ <100nm 1%	100	1	100	1	100	1	1	Tốt
PU + TiO ₂ <100nm 0,5%	100	1	100	1	100	1	1	Tốt
PU + TiO ₂ <100nm 0,1%	100	1	100	1	100	1	1	Tốt
PU + 0,1% nanoclay biến tính	100	1	100	1	100	1	3	Tốt
PU + 0,5% nanoclay biến tính	83	1	92	1	92	1	1	Tốt
PU + TiO ₂ 0,25% <100nm + clay biến tính 0,25%	50	2	67	1	100	1	4	Tốt
PU+ TiO ₂ 0,5% <100nm +clay biến tính 0,5%	100	1	100	1	100	1	1	Tốt
PU +TiO ₂ Rutile 21nm (0,25 +0,25)%+Nanoclaybt	33	2	50	2	50	2	6	T.bình
PU + Clay hydrophilic + TiO ₂ Rutile <100nm (0,25 +0,25)%	50	2	83	1	100	1	4	Tốt
PU + clay hydrophilic + TiO ₂ Rutile 21nm (0,25+0,25)%	83	1	83	1	83	1	3	Tốt
PU +0,1% TiO ₂ Rutile 21nm	100	1	100	1	100	1	1	Tốt
PU +0,5% TiO ₂ Rutile 21nm	0	3	50	2	100	1	6	T.bình
PU + 0,1% clay hydrophilic	67	1	67	1	67	1	1	Tốt
PU + 0,5% clay hydrophilic	60	1	60	1	60	1	1	T.bình
PU +0,1% ZnO	67	1	50	2	67	1	4	Tốt
PU + 0,5% ZnO	100	1	100	1	100	1	1	Tốt
PU +1% ZnO	0	3	0	3	67	1	7	T.bình
PU +0,5% SiO ₂	0	3	0	3	0	3	9	Kém
PU +1% SiO ₂	0	3	8	3	8	3	9	Kém



Đồ thị 1. Tỷ lệ phần trăm hao hụt khối lượng của mẫu gỗ phủ mặt bằng PU có phân tán hạt nano thử với môi

Nhận xét

Số liệu bảng 2 và đồ thị 1 cho thấy toàn bộ mẫu đối chứng gỗ Bò đề bị môi phá hoại, các vết môi ăn ở gỗ Bò đề lớn hơn 1cm² và sâu hơn 1mm, đáp ứng đủ điều kiện cần thiết để cuộc khảo nghiệm được cho là thành công.

Với công thức mẫu xử lý sơn PU đơn thuần đã bước đầu có hiệu lực phòng chống môi, song đối chiếu với các chỉ tiêu đánh giá mới chỉ đạt ở mức trung bình, mức độ hao hụt khối lượng ở mức 8,38%.

Với các công thức xử lý sơn phủ bằng sơn PU có phân tán các hoạt chất nano, kết quả thu được tại bảng 1 cho thấy: các công thức sơn

PU phân tán TiO₂ <100nm ở cả 3 mức nồng độ 0,1%; 0,5%, 1%; PU phân tán nanoclay biến tính ở các nồng độ 0,1%; 0,5% và các công thức sơn PU phân tán kết hợp giữa TiO₂ <100nm với nanoclay biến tính đều cho hiệu lực phòng chống môi tốt; mức độ hao hụt khối lượng của mẫu đều nhỏ hơn 5%. Tuy nhiên khi phân tán kết hợp các nanoclay biến tính và TiO₂ Rutile 21nm vào trong sơn với lượng 0,25% thì hiệu lực phòng môi của sơn lại giảm xuống mức trung bình, các mẫu bị môi ăn rộng và sâu tăng lên và mức độ hao hụt của mẫu cũng tăng lên tới 12,17%.

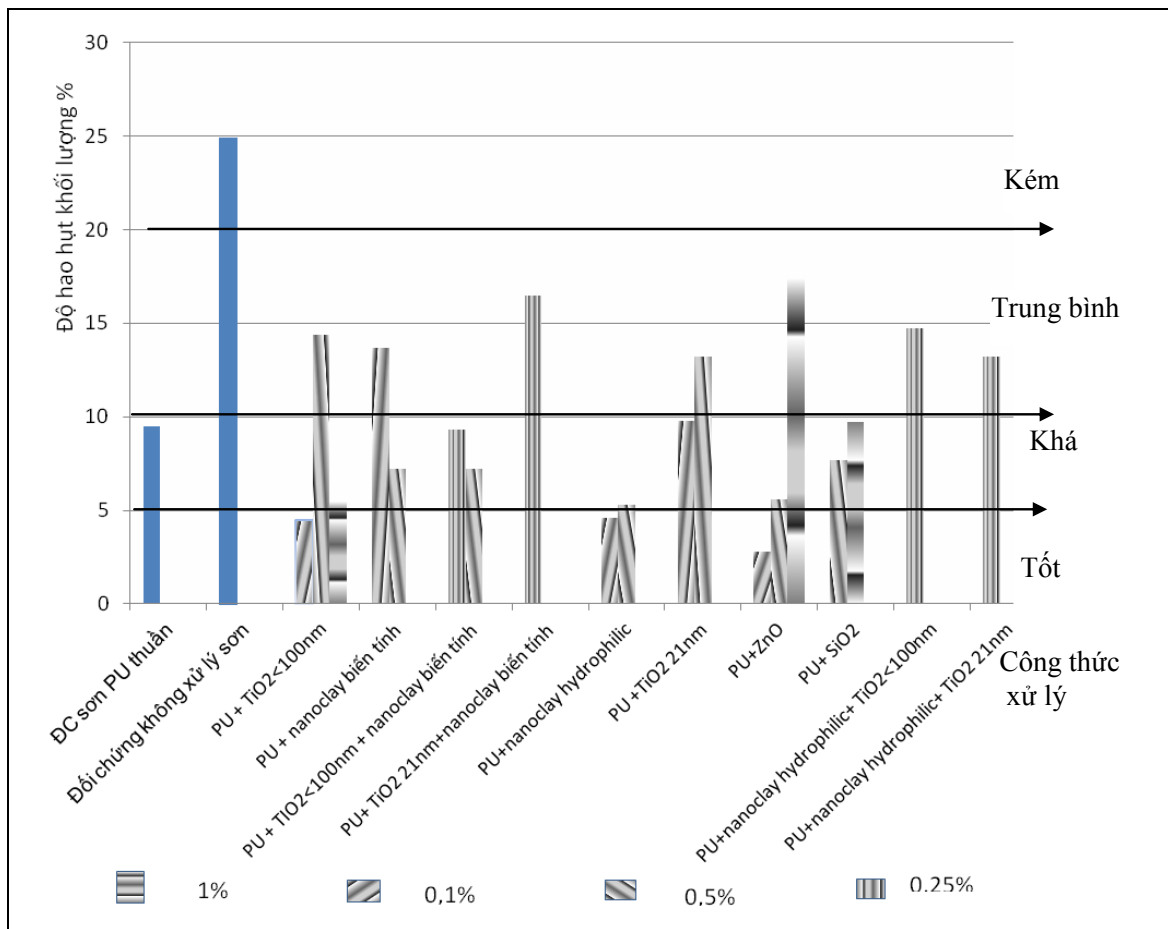
Các công thức phun PU phân tán TiO₂ Rutile và nanoclay hydrophilic ở các cấp nồng độ 0,1% cho kết quả hiệu lực phòng chống mối tốt, tuy nhiên khi tăng nồng độ phân tán cả 2 vật liệu nano vào sơn lên mức 0,5% thì hiệu lực đều giảm đi, mức độ hao hụt khối lượng tăng từ 2,76% và 5,62% lên trên 8%. Mặc dù vậy khi phân tán đồng thời TiO₂ Rutile <100nm; TiO₂ Rutile 21nm và nanoclay hydrophilic ở lượng 0,25% lại thu được kết quả hiệu lực phòng chống mối tốt, mức độ hao hụt khối lượng chỉ nhỏ hơn 5%.

Mẫu được sơn phủ các công thức sơn PU phân tán nano ZnO với các hàm lượng 0,1% và 0,5% cũng cho kết quả tốt về hiệu lực song khi tăng nồng độ ZnO phân tán lên 1% thì hiệu lực chỉ đạt mức trung bình. Cũng

tương tự với các công thức xử lý PU phân tán SiO₂ ở tất cả các nồng độ xử lý đều đạt hiệu lực kém, thậm chí mức độ hao hụt khối lượng còn cao hơn so với mẫu xử lý sơn đơn thuần.

Như vậy có thể thấy ở các công thức khi có sự kết hợp giữa sơn PU và các hạt nano TiO₂, ZnO và Nanoclay phân tán đều có khả năng phòng chống mối tốt ở một số cấp nồng độ, đây là kết quả bước đầu, là cơ sở quan trọng cho các kết quả nghiên cứu tiếp theo trong việc nghiên cứu tạo ra loại sơn phủ mới có hiệu lực phòng chống mối cho gỗ.

3.2. Kết quả khảo nghiệm lực kháng nấm mục của gỗ phủ mặt PU có phân tán vật liệu nano



Đồ thị 2: Tỷ lệ phần trăm hao hụt khối lượng của mẫu gỗ phủ mặt bằng PU có phân tán hạt nano thử với nấm mục

Nhận xét: Hao hụt khối lượng của mẫu đối chứng đạt trên 20%, đảm bảo điều kiện hợp lệ của khảo nghiệm.

Kết quả thử với nấm mục tại đồ thị 2 của gỗ Bò đề sơn phủ PU có chứa hạt nano cho thấy:

Các công thức sơn PU có chứa hạt nano TiO₂ có hiệu lực phòng chống nấm mục từ trung bình đến tốt. Công thức sơn PU có chứa hạt nano TiO₂ <100nm nồng độ 0,1% cho hiệu lực tốt, các công thức còn lại chỉ đạt hiệu lực khá và trung bình. Công thức sơn PU có chứa hạt ZnO cho kết quả về hiệu lực phòng chống nấm mục tỷ lệ nghịch với nồng độ hạt nano phân tán: nồng độ 0,1% cho hiệu lực tốt, nồng độ 0,5% đạt mức khá và chỉ đạt mức trung bình ở nồng độ 1%.

Các công thức sơn PU có chứa hạt nanoclay biến tính ở nồng độ 0,5% cho hiệu lực khá và hiệu lực trung bình ở nồng độ 0,1%. Tương tự với công thức sơn PU có chứa hạt nanoclay hydrophilic, ở nồng độ 0,5% đạt hiệu lực tốt và nồng độ 0,1% đạt hiệu lực khá

Các công thức sơn PU đơn thuần và sơn PU có chứa hạt nano Silic đều cho kết quả hiệu lực khá. Với các công thức sơn PU phân tán kết hợp nanoclay biến tính và TiO₂ <100nm cho hiệu lực khá nhưng khi sơn PU phân tán kết hợp giữa nanoclay biến tính hoặc kết hợp

nanoclay hydrophilic và TiO₂ 21nm thì kết quả chỉ đạt hiệu lực trung bình.

Như vậy, sơn PU được phân tán một số vật liệu nano với cấp nồng độ và kích thước hạt nhất định đã làm tăng hiệu quả bảo quản gỗ chống lại nấm mục hại gỗ so với sử dụng sơn PU đơn thuần. Có 3 công thức nổi trội hơn cả là: sơn PU có chứa hạt nano TiO₂ nồng độ 0,1%, kích thước hạt <100nm; sơn PU có chứa hạt ZnO, nồng độ 0,1%; sơn PU có chứa hạt nanoclay hydrophilic nồng độ 0,5%. Các công thức này đạt hiệu lực tốt phòng chống nấm mục.

IV. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu thu được có thể rút ra một số kết luận sau:

+ Hiệu lực phòng chống côn trùng: 03 loại gồm PU phối hợp với nano TiO₂, ZnO và Nanoclay thể hiện hiệu lực phòng chống môi tốt, còn lại SiO₂ không có hiệu lực ngăn cản môi gây hại.

+ Hiệu lực phòng chống nấm mục: sơn PU có chứa hạt nano TiO₂ nồng độ 0,1%, kích thước hạt <100nm; nano ZnO, nồng độ 0,1%; nanoclay hydrophilic nồng độ 0,5% đạt hiệu lực tốt phòng chống nấm mục, các công thức còn lại hầu hết đạt hiệu lực khá.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao Quốc An, 2013. Nghiên cứu ứng dụng vật liệu nano để nâng cao chất lượng ván lạng. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ (2012 - 2013)- Bộ Nông nghiệp & PTNT.
2. Nguyễn Thị Bích Ngọc, 2013. Nghiên cứu xử lý gỗ rừng trồng bằng hợp chất vô cơ nhằm nâng cao độ bền tự nhiên, độ ổn định kích thước và khả năng chống cháy. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ (2010 - 2012), Bộ Nông nghiệp & PTNT.
3. Nguyễn Phan Thiết, 2013. Nghiên cứu nâng cao chất lượng ván sàn từ gỗ Keo lai và Mỡ bằng kỹ thuật xử lý nano SiO₂, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Thành phố, Sở Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

4. Vu Manh Tuong, 2015. Fabrican of wood -nano composite to enhancing the water and UV light resistance of Acacia hybrid wood, Workshop Proceedings “ Vietnam Forestry university - International Academy of wood science cooperation for development”, Ha Noi.
5. Carol A. Lausen, 2010. Weatherability and leach resistance of wood imprenated with nano-zinc oxide, *nanoscale research letter*, Vol 5, pp: 1464 - 1467.
6. Giovanni De Filpo, 2013. Preventing fungal growth in wood by titandium dioxide nanoparticles, *International Biodetioration & Biodegradation*, Vol 85, pp: 217 - 222.
7. Hao-Jie Song, 2010. A study of the tribological behavior of nano - ZnO - filled polyurethane composite coatings, *Wear*, Vol 269, pp: 79 - 85

Người thẩm định: PGS.TS. Nguyễn Thị Bích Ngọc