

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Quang Bắc

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE TRÊN CƠ SỞ
CeO₂ VÀ ỨNG DỤNG CHỐNG TIA UV CỦA LỚP PHỦ
POLYURETHANE**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ

Hà Nội - 2024

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Quang Bắc

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE TRÊN CƠ SỞ
CeO₂ VÀ ỨNG DỤNG CHỐNG TIA UV CỦA LỚP PHỦ
POLYURETHANE

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ

Mã số: 9 44 01 03

Xác nhận của Học viện

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

Khoa học và Công nghệ

(Ký, ghi rõ họ tên)

(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Đào Ngọc Nhiệm GS.TS. Trần Đại Lâm

Hà Nội - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "**Tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ và ứng dụng chống tia UV của lớp phủ polyurethane**" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2024

Tác giả luận án

Nguyễn Quang Bắc

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến hai thầy hướng dẫn PGS.TS. **Đào Ngọc Nhiệm** và GS.TS. **Trần Đại Lâm** đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận án. Tôi cũng muốn cảm ơn hai thầy về những ý kiến của đóng góp cả về khoa học cũng như trong cuộc sống suốt quá trình làm nghiên cứu sinh. Hai thầy đã chỉ ra các nhược điểm của tôi, từ đó tôi đã phát triển hiểu biết nghiên cứu tốt hơn. Bên cạnh đó, hai thầy luôn tạo được nguồn cảm hứng cũng như sự yêu thích nghiên cứu khoa học phục vụ đời sống trong tôi. PGS.TS. **Đào Ngọc Nhiệm** cũng đã giúp tôi cấu trúc và tổng hợp tài liệu kết quả cho luận án này.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Khoa học vật liệu, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi muốn dành lời cảm ơn đặc biệt đến Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF) với các học bổng mã số: VINIF.2021.TS.101, VINIF.2022.TS010, VINIF.2023.TS.008. Việc giành được học bổng trong quá trình làm nghiên cứu sinh vừa là niềm tự hào của các nhân tôi, vừa là nguồn động viên tinh thần tuyệt vời cho tôi tiếp tục nỗ lực học tập.

Cảm ơn tất cả bạn bè của tôi, Mạnh, Duy, Vũ Dũng, Diệu Linh, Duy Linh, Kiên, Thảo, Tài, Năng và nhiều người khác nữa, vì những cuộc trò chuyện phiếm và những khoảnh khắc tuyệt vời trong cuộc sống. Xin chân thành cảm ơn các anh, chị cùng các bạn đồng nghiệp của phòng Vật liệu vô Cơ – Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi muốn tỏ sự biết ơn sâu sắc đến cha mẹ vì tình yêu vô điều kiện của họ. Cảm ơn bố mẹ đã luôn quan tâm và động viên con. Cảm ơn em gái Linh vì luôn chăm sóc hỏi thăm tôi. Tôi muốn dành lời cảm ơn đặc biệt đến người vợ tuyệt vời của tôi, Phương Mai, vì tình yêu không ngừng của cô ấy dành cho tôi. Cô ấy luôn lắng nghe, kiên nhẫn động viên và chia sẻ với tôi mỗi ngày. Cảm ơn con trai, Ken, con luôn là niềm hạnh phúc cũng là động lực cho bố cố gắng mỗi ngày.

Hà Nội, ngày tháng năm 2024
Tác giả luận án

Nguyễn Quang Bắc

MỤC LỤC

MỤC LỤC	I
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, VIẾT TẮT	IV
DANH MỤC BẢNG	VI
DANH MỤC HÌNH	VII
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN	4
1.1. Giới thiệu chung về ứng dụng vật liệu nano cho lớp phủ polyurethane.....	4
1.2. Cấu trúc và tính chất của polyurethane.....	6
1.3. Các phương pháp tổng hợp PU.....	9
1.3.1. Phương pháp tổng hợp PU một bước	10
1.3.2. Phương pháp tổng hợp PU hai bước	10
1.4. Tăng cường tính kháng tia UV cho polyurethane bằng các chất phụ gia.....	12
1.4.1. Nguyên tắc chung để tăng cường kháng tia UV.....	12
1.4.2. Tăng cường khả năng kháng tia UV cho lớp phủ PU bằng nano vô cơ.....	14
1.5. Vật liệu nano trên cơ sở CeO ₂ ứng dụng trong lớp phủ polyurethane	16
1.5.1. Giới thiệu chung về vật liệu nano CeO ₂	16
1.5.2. Ứng dụng của nano CeO ₂	17
1.5.3. Tổng hợp vật liệu nano trên cơ sở CeO ₂	21
1.6. Phương pháp phân tán vật liệu nanocomposite trong nền polyurthane.....	23
1.6.1. Phân tán vật liệu nano bằng phương pháp xử lý nóng chảy.....	24
1.6.2. Phân tán vật liệu nano bằng phương pháp pha trộn dung dịch	24
1.6.3. Phân tán vật liệu nano bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ	25
Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	27
2.1. Hóa chất và thiết bị	27
2.1.1. Hóa chất.....	27
2.1.2. Thiết bị và dụng cụ.....	27
2.2. Tổng hợp vật liệu.....	27

2.2.1. Tổng hợp vật liệu nano nano CeO ₂ , nano Fe ₂ O ₃ , nano SiO ₂	27
2.2.2. Tổng hợp vật liệu CeO ₂ -SiO ₂	29
2.2.3. Tổng hợp vật liệu CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	29
2.2.4. Phân tán vật liệu nano vào lớp phủ polyurethane.....	30
2.3. Các phương pháp phân tích cấu trúc của vật liệu	33
2.3.1. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA)	33
2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	34
2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM, TEM).....	35
2.3.4. Phương pháp phổ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis, UV-Vis-DR).....	36
2.3.5. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)	36
2.3.6. Các phương pháp phân tích tính chất của lớp phủ	37
2.3.7. Thí nghiệm thử nghiệm gia tốc thời tiết trong tủ QUV.....	39
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	41
3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu nano CeO ₂ , nano Fe ₂ O ₃ , nano SiO ₂	41
3.1.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano CeO ₂	41
3.1.2. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano Fe ₂ O ₃	47
3.1.3. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano SiO ₂	49
3.2. Đặc trưng cấu trúc và hình của vật liệu nanocomposite CeO ₂ -SiO ₂	53
3.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nanocomposite CeO ₂ -SiO ₂	53
3.2.2. Phân tích FT-IR, ảnh SEM và EDX của nanocomposite CeO ₂ -SiO ₂	55
3.3. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu nanocomposite CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	58
3.3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	58
3.3.2. Phổ FT-IR của hạt nano CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	59
3.3.3. Phân tích TEM và EDX của hạt nano CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	60
3.4. Ảnh hưởng của vật liệu nano đến cơ tính lớp phủ polyurethane.....	61
3.4.1 Khả năng phân tán vật liệu nano CeO ₂ , nano Fe ₂ O ₃ , nano SiO ₂ trong PU	61

3.4.2. Khả năng phân tán vật liệu nanocomposites trong lớp phủ PU	63
3.5. Ảnh hưởng của vật liệu nano CeO ₂ đến khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU	66
3.6. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite CeO ₂ -SiO ₂ khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU	69
3.6.1. Phổ UV-Vis của lớp phủ PU-CS	69
3.6.2. Phổ FT-IR và quá trình của lớp phủ PU-CS trong 700h chiếu tia UV...70	
3.6.3. Độ lệch màu và độ lệch bóng của lớp phủ PU-CS trong 700 giờ chiếu sáng tia UV	75
3.7. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ đến khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU	78
3.7.1. Ảnh hưởng của vật liệu CFS đến liên kết của lớp phủ PU	78
3.7.2. Phổ FT-IR và quá trình của lớp phủ PU-CFS trong 700h chiếu tia UV 80	
3.7.3. Độ lệch màu và độ lệch bóng của lớp phủ PU-CFS trong 700 giờ chiếu sáng tia UV	83
3.8. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO ₂ đến độ ổn định nhiệt của lớp phủ PU.....	87
KẾT LUẬN	91
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	92
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	93
PHỤ LỤC	i

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
PU	Polyurethane	
UV	Ultraviolet	Tia cực tím
VOC	Volatile organic compounds	Hợp chất dễ bay hơi
SEM	Scanning electron microscopy	Hiển vi điện tử quét
TEM	transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Nhiệt vi sai quét
TGA-DTA	Differential Thermal analysis	Phân tích nhiệt vi sai
EDX	X-ray energy dispersion	Tán xạ tia X
UV-Vis	Ultraviolet - Visible	Tử ngoại - Khả kiến
UV/Vis-DR	Ultraviolet/Visible - Diffuse Reflectance	Tử ngoại - Khả kiến - Phản xạ khuếch tán
ATR	Attenuated Total Reflectance	Phản xạ toàn phần suy giảm
FT-IR	Fourier transform infrared	Phổ hồng ngoại
JIS	Japanese Industrial Standard	Tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản
HES	Honda Engineering Standard	Tiêu chuẩn kỹ thuật Honda
R•, RO•, HO•, ROO•		Các gốc tự do
CNT	Carbon nanotube	Ống nano các bon
MWCNT	Multiwall carbon nanotube	Ống nano các bon đa tường
GO	Graphene oxide	Graphen oxit
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	
PVA	Polyvinyl alcohol	

NP, NC	Nanoparticles, nanocomposites	
PANI	Polyaniline	
λ_{\max}		Bước sóng hấp thụ cực đại
d_{hkl}		
FWHM	Full width at half maximum	Bề rộng một nửa chiều cao peak
$h\nu$		Bức xạ ánh sáng
h^+		Lỗ trống
e^-		Điện tử
h^+/e^-		Cặp điện tử lỗ trống
	Gloss	Độ lệch bóng
ΔE		Độ lệch màu
2θ		Góc nhiễu xạ
CS-NC		Vật liệu nanocomposites CeO ₂ -SiO ₂
CS550, CS650, CS750, CS850		Vật liệu CS-NC được nung ở các nhiệt độ 550, 650, 750, 850 °C
CFS-NC		Vật liệu nanocomposites CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂
CFS550, CFS650, CFS750, CFS850		Vật liệu CFS-NC được nung ở các nhiệt độ 550, 650, 750, 850 °C
PU-Cex (x=0.1-2.5)		Lớp phủ PU được bổ sung nano CeO ₂ với tỉ trọng x% khối lượng
PU-CSx (x=0.1- 2.5)		Lớp phủ PU được bổ sung nano CS650 với tỉ trọng x% khối lượng
PU-CFSx (x=0.1- 2.5)		Lớp phủ PU được bổ sung nano CFS550 với tỉ trọng x% khối lượng

DANH MỤC BẢNG

Chương 1:

Bảng 1.1. Ưu điểm và nhược điểm của các polyol khác nhau từ các nguồn khác nhau.	8
Bảng 1.2. Công dụng các chất tham gia vào quá trình tổng hợp PU.....	9
Bảng 1.3. Một số vật liệu nano vô cơ và tính chất chức năng của chúng	15
Bảng 1.4. Các phương pháp tổng hợp nano CeO ₂ với các hình thái khác nhau.....	22

Chương 3:

Bảng 3.1. Bảng so sánh kích thước hạt bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau.	44
Bảng 3.2. Kết quả so sánh kích thước hạt theo lý thuyết và thực tế.....	45
Bảng 3.3. So sánh kết quả UV-Vis của vật liệu CeO ₂ với một số nghiên cứu khác trên thế giới.....	46
Bảng 3.4. Độ dày lớp phủ PU-CS sử dụng kỹ thuật siêu âm bằng thiết bị Byko-test 8500 theo tiêu chuẩn DIN.	63
Bảng 3.5. Một số tính chất cơ lý tính của lớp phủ trước và sau khi phân tán CS-NC	65
Bảng 3.6. So sánh với một số vật liệu khác được ứng dụng trong lớp phủ polyme.....	77
Bảng 3.7. Bảng so sánh độ bền nhiệt của các vật liệu nano trên cơ sở CeO ₂	89

DANH MỤC HÌNH

Chương 1:

- Hình 1.1.** Ứng dụng của polyurethane trong các lĩnh vực khác nhau.4
- Hình 1.2.** Phản ứng tổng quát giữa isocyanate và polyol.7
- Hình 1.3.** Cấu trúc phân tử của một số isocyanate thông dụng trong tổng hợp PU.7
- Hình 1.4.** Phương trình chuẩn bị PU bằng phương pháp prepolymer.11
- Hình 1.5.** Nguyên tắc để giảm thiểu sự quang phân hủy bởi tia UV cho lớp phủ PU.12
- Hình 1.6.** (a) Cấu trúc của tinh thể CeO_2 cân bằng hóa học. (b) Cấu trúc tinh thể CeO_2 không cân bằng hóa học và (c) các biểu diễn mặt CeO_2 (100), (110) và (111). Các quả cầu màu đỏ và màu xám tương ứng biểu thị các ion Ce và O.16
- Hình 1.7.** Ảnh TEM và HR-TEM của tinh thể nano CeO_2 được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt: (a và b) các thanh nano; (c và d) khối nano; (e và f) bát diện; (g và h) thanh nano được bao bọc bởi các mặt phẳng (111) và (110).21

Chương 2:

- Hình 2.1.** Quy trình tổng hợp nano CeO_2 sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA.28
- Hình 2.2.** Quy trình tổng hợp nano Fe_2O_3 sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA.28
- Hình 2.3.** Quy trình tổng hợp nano SiO_2 sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA.29
- Hình 2.4.** Sơ đồ phân tán vật liệu nano vào hệ sơn PU.30
- Hình 2.5.** Sơ đồ phân tán vật liệu nano CeO_2 vào hệ sơn PU.31
- Hình 2.6.** Các đường cơ bản trong phân tích nhiệt trọng lượng.34
- Hình 2.7.** Nhiễu xạ tia X trên bề mặt tinh thể34
- Hình 2.8.** Nguyên lý đo độ dày màng bằng phản xạ siêu âm của lớp phủ nhiều lớp theo ISO 2808.37
- Hình 2.9.** Sơ đồ thiết bị đo độ bóng ở các góc khác nhau.38
- Hình 2.10.** Hình ảnh tiêu bản để đánh giá tính chất cơ lý của lớp phủ PU: A) trước khi đánh giá; B) sau khi đánh giá.39

Chương 3:

Hình 3.1. Giảm đồ TG-DTA của mẫu gel khô ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3+\text{PVA}$).	41
Hình 3.2. Hình ảnh mẫu vật liệu nano CeO_2 được tổng hợp với nhiệt độ nung 550°C a) Hình ảnh SEM; b) Hình ảnh TEM.	42
Hình 3.3. Cơ chế hình thành vật liệu nano của phương pháp đốt cháy gel PVA.....	43
Hình 3.4. Phổ XRD của hạt nano CeO_2 tổng hợp ở nhiệt độ nung là 550°C	44
Hình 3.5. Phổ UV-Vis của nano CeO_2 được tổng hợp ở nhiệt độ nung là 550°C . .	45
Hình 3.6. Phổ FT-IR của vật liệu nano CeO_2 được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel với nhiệt độ nung là 550°C	47
Hình 3.7. Giảm đồ TGA-DTA của mẫu gel khô ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3+\text{PVA}$).....	47
Hình 3.8. Hình ảnh SEM của vật liệu nano Fe_2O_3 được tổng hợp ở nhiệt độ nung 400°C với các độ phóng đại khác nhau.....	48
Hình 3.9. Giảm đồ XRD của hạt nano Fe_2O_3 được nung ở nhiệt độ 400°C	49
Hình 3.10. Kết quả phân tích TGA-DTA của mẫu gel khô ($\text{Si}^{4+}+\text{PVA}$)	50
Hình 3.11. Ảnh TEM của vật liệu nano SiO_2 được nung ở nhiệt độ 400°C tại các thang đo khác nhau.....	51
Hình 3.12. Phổ FT-IR của vật liệu nano SiO_2 được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel với nhiệt độ nung là 550°C	51
Hình 3.13. Giảm đồ XRD của vật liệu nano SiO_2 được tổng hợp.....	52
Hình 3.14. Giảm đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu CS-NC ở các nhiệt độ nung khác nhau	53
Hình 3.15. Giảm đồ XRD của CS-NC được nung ở nhiệt độ 750°C và 850°C (CS750, CS850) tại góc quét 2θ từ $20^\circ - 25^\circ$	54
Hình 3.16. Phổ FT-IR của vật liệu nano CS650 được tổng bằng phương pháp đốt cháy gel PVA	55
Hình 3.17. Hình ảnh SEM của vật liệu CS650.....	56
Hình 3.18. Hình ảnh lớp EDS và phân tích thành phần của CS-NC.....	57
Hình 3.19. Giảm đồ nhiễu xạ XRD của hạt nano $\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	58
Hình 3.20. Phổ FT-IR của vật liệu nano CFS550	59
Hình 3.21. Ảnh TEM của hạt nano $\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	60

Hình 3.22. Phân bố kích thước hạt của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	60
Hình 3.23. Phổ EDX và phân tích thành phần EDX của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	61
Hình 3.24. Ảnh SEM của lớp phủ PU: a) trước khi pha tạp hạt nano; b) với 1% hạt nano CeO_2 ; c) với 1% hạt nano Fe_2O_3 ; d) với 1% hạt nano SiO_2	62
Hình 3.25. Ảnh SEM của (a) lớp phủ PU nguyên bản và (b-e) lớp phủ PU có hàm lượng CS-NC khác nhau.	64
Hình 3.26. Ảnh SEM của lớp phủ PU có hàm lượng CFS-NC khác nhau	66
Hình 3.27. Độ lệch bóng của lớp phủ PU trong tủ gia tốc thời tiết dưới sự chiếu sáng của tia UV trong 700h	67
Hình 3.28. Phổ FT-IR của A) lớp phủ PU0 , B) lớp phủ PU-Ce0.5 , C) lớp phủ PU-Ce0.5 sau 700 giờ chiếu sáng trong điều kiện gia tốc thời tiết	68
Hình 3.29. Độ lệch màu của mẫu PU chứa nano CeO_2 với các nồng độ khác nhau sau 700h trong tủ thời tiết QUV	69
Hình 3.30. Phổ UV- Vis của lớp phủ PU có chứa CS-NCs.	70
Hình 3.31. Phổ FTIR của lớp phủ PU-CS1.0 trong 700 giờ thử nghiệm dưới bức xạ tia UV trong tủ gia tốc thời tiết	71
Hình 3.32. Phổ FT-IR của lớp phủ PU-CS1.0 tại thời điểm trước và sau 700h chiếu sáng tia UV trong tủ gia tốc thời tiết A) dao động đặc trưng cho liên kết NH-H B) dao động đặc trưng cho liên kết C-O	72
Hình 3.33. Cơ chế phân hủy liên kết urethane của lớp phủ PU hình thành khí CO và CO_2	73
Hình 3.34. Quá trình phân hủy lớp phủ PU có chứa vật liệu CS-NC dưới sự chiếu sáng tia UV trong thời gian dài.	74
Hình 3.35. Những thay đổi về a) sự khác biệt về độ lệch màu và b) độ bóng của lớp phủ PU được bổ sung với các tỷ lệ phần trăm nanocomposite khác nhau trong quá trình chiếu tia UV	76
Hình 3.36. Cơ chế chung để cải thiện khả năng chống tia UV khi bổ sung vật liệu CS-NC. A) Lớp phủ PU không có vật liệu nano, B) Lớp phủ PU có sự hiện diện của vật liệu nano	77
Hình 3.37. Phản ứng thứ cấp của nhóm isocyanate trong quá trình đóng rắn	78
Hình 3.38. Phổ FTIR của lớp phủ trắng PU0 và lớp phủ PU-CFS2.0	79

- Hình 3.39.** Một số con đường phân hủy có thể xảy ra trong điều kiện tiếp xúc với tia cực tím kéo dài80
- Hình 3.40.** Sự khác biệt ghi được trong phổ FT-IR của màng trắng **PU0** và màng **PU-CFS1.0** trong quá trình thử nghiệm với tia UV trong tủ gia tốc thời tiết82
- Hình 3.41.** Sự khác biệt về màu sắc và độ bóng của màng PU được phân tán với tỷ lệ hạt nano khác nhau84
- Hình 3.42.** Sự thay đổi góc tiếp xúc với nước (a), độ bóng (b) và màu sắc (c) của màng PU được bổ sung CFS-NC trong quá trình thử nghiệm tia UV trong tủ gia tốc thời tiết86
- Hình 3.43.** Đường cong TGA-DSC của lớp phủ **PU0** và lớp phủ **PU-CFS1.0**88
- Hình 3.44.** Đường cong TGA-DSC của lớp phủ **PU-Ce1.0** và lớp phủ **PU-CS1.0**.90

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Các lớp phủ polyme như polyurethane (PU), polyester đã được sử dụng trong nhiều ứng dụng như giao thông vận tải, nội thất, ô tô và ngành công nghiệp dệt may [1,2]. Đặc biệt gần đây, thị trường PU tăng trưởng mạnh [3], cho thấy sự quan tâm của giới khoa học trong việc phát triển loại vật liệu này. Tuy nhiên, mặc dù có độ bền tương đối cao, lớp phủ PU vẫn bị xuống cấp khi tiếp xúc lâu dài với tia UV, nhiệt độ cao, độ ẩm, oxy và một số chất ô nhiễm [4]. Sự xuống cấp này làm giảm tuổi thọ của lớp phủ, đòi hỏi phải phát triển các phương pháp mới để cải thiện hiệu quả của chúng.

Các chất phụ gia được phân tán vào lớp phủ PU với hàm lượng rất thấp để tránh ảnh hưởng đến các tính chất vốn có của PU. Các chất phụ gia này được thêm vào với mục đích giảm thiểu tối đa hiệu ứng quang phân hủy do tia UV gây nên. Phương pháp đầu tiên dựa trên hệ liên hợp π có trong các chất hữu cơ. Hệ liên hợp này có khả năng hấp thụ các photon UV, chẳng hạn như ureido-pyrimidone và coumarine [5]. Tuy nhiên, hạn chế của các chất phụ gia hữu cơ này là bản thân chúng cũng dễ bị phân hủy khi tiếp xúc với tia UV trong thời gian dài [6]. Bên cạnh đó, một hạn chế khác là do khối lượng phân tử thấp dẫn đến xu hướng tự thoát ra khỏi vật liệu nền. Việc thất thoát này khiến cho cấu trúc của lớp phủ PU thay đổi đồng thời khả năng kháng tia UV cũng kém đi nhanh chóng.

Phương pháp thứ hai sử dụng chất phụ gia vô cơ như các hạt nano CeO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , hoặc graphene. Các vật liệu vô cơ này có các ưu điểm như không bay hơi, không di chuyển, nhẹ, ổn định về nhiệt và hóa học [4]. Trong những vật liệu này, nano CeO_2 đặc biệt được quan tâm vì các tính chất đặc biệt như độ ổn định cao, độ bền cao và không độc hại. Vật liệu này có độ rộng vùng cấm khoảng 3,25 eV, đây là phổ hấp thụ tia UV lớn nhất [7]. Bên cạnh đó, sự tái tổ hợp điện tử lỗ trống diễn ra nhanh chóng làm tăng hiệu quả chống tia UV của hạt CeO_2 [8]. Dao và các cộng sự (2011) chỉ ra rằng, với một lượng tương đối nhỏ hạt nano CeO_2 , đặc tính hấp thụ tia UV của màng epoxy đã được cải thiện đáng kể [9]. Tuy nhiên, các hệ vật liệu nano vô cơ thường có nhược điểm là khó phân tán đều trong màng hữu cơ do khả năng tự kết tụ mạnh khi các hạt có kích thước nhỏ. Do đó, các nỗ lực đã được thực hiện để có được sự phân bố CeO_2 ổn định và đồng đều hơn bằng cách kết hợp với các oxit khác như TiO_2 , SiO_2 . Bên cạnh đó việc bổ sung SiO_2 còn có khả năng bẫy các electron bị kích thích bởi photon UV, chuyển đổi chúng thành nhiệt năng cũng đồng nghĩa với sự phân hủy do tia UV bị ngăn chặn [10].

Chính vì lý do trên tôi thực hiện đề tài luận án: “**Tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ và ứng dụng chống tia UV của lớp phủ polyurethane**” hứa hẹn sẽ mang lại kết quả có tính ứng dụng cao.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Luận án này được thực hiện với các mục tiêu cụ thể sau:

- Tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ bằng phương pháp đốt cháy gel, có kích thước nhỏ hơn 50 nm và cấu trúc ổn định.
- Phân tán vật liệu nanocomposite đã tổng hợp vào lớp phủ polyurethane bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ.
- Đánh giá được cơ tính và khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU trước và sau khi được phân tán các hệ vật liệu nanocomposite khác nhau.

3. Nội dung nghiên cứu

- Thu thập tài liệu về PU cũng như ứng dụng của các vật liệu nano trong việc tăng cường tính chất của lớp phủ.
- Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng cấu trúc hình thái các vật liệu nano bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng polyvinyl alcohol là tiền chất.
- Phân tán và nghiên cứu sự ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ đến độ bền nhiệt và tính chất cơ tính của lớp phủ PU.
- Nghiên cứu sự ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ đến khả năng kháng tia UV dưới sự chiếu sáng của tia UV trong thời gian dài.

Đối tượng nghiên cứu:

Đề tài tập trung vào việc tổng hợp các vật liệu nano (như CeO₂, CeO₂-SiO₂, CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂) bằng phương pháp đốt cháy gel PVA. Nghiên cứu đặc trưng tính chất các hệ vật liệu thu được và tính chất lớp phủ PU trước và sau khi được phân tán các hệ vật liệu nano khác nhau.

Phương pháp nghiên cứu:

Sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại để tổng hợp và xác định đặc trưng của vật liệu như phương pháp PVA, TG-DTA, XRD, SEM, TEM, SEM-EDX, UV-Vis, FT-IR. Đặc biệt, độ bền của lớp phủ PU có chứa vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ trước và sau sự chiếu sáng tia UV và được đánh theo tiêu chuẩn HES D 6501.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Tổng hợp được các vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 với kích thước <50 nm bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

Lớp phủ PU sau khi được phân tán các hệ vật liệu nano có khả năng chống chịu tia UV tốt và có độ chịu thời tiết cao ứng dụng trong sơn phủ.

Góp phần sử dụng hiệu quả nguồn khoáng sản đất hiếm trong nước nói chung và CeO_2 nói riêng làm phụ gia cho ngành sơn phủ công nghiệp.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Đã tổng hợp thành công vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 (CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$) bằng phương pháp đốt cháy gel PVA. Vật liệu nano tổng hợp được có cấu trúc ổn định và kích thước nhỏ hơn 50 nm thích hợp làm nguyên liệu phân tán vào nền PU bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ.

- Đã nghiên cứu đánh giá một số tính chất cơ lý (độ bền, độ bóng, độ lệch màu...) của lớp phủ PU có chứa vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 bằng tiêu chuẩn HES D 6501. Kết quả cho thấy rằng, lớp phủ PU sau khi được phân tán một lượng nhỏ (< 1,0 %) các loại vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 đều có khả năng kháng tia UV vượt trội và độ chống chịu thời tiết cao so với PU.

6. Bố cục của luận án

Bố cục luận án bao gồm 3 chương:

Chương 1: Tổng quan

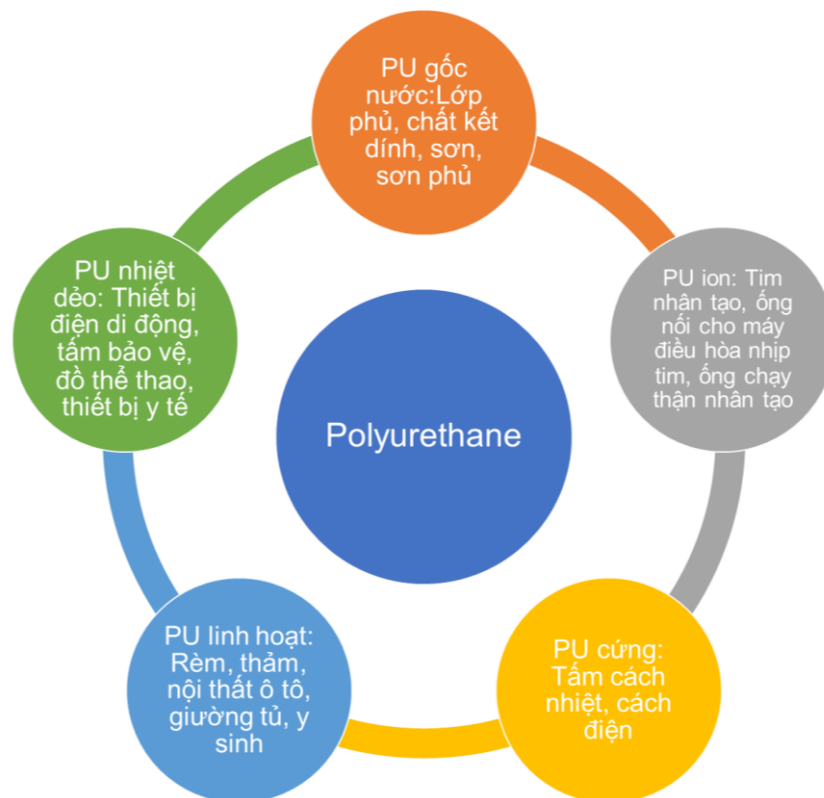
Chương 2: Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Chương 1: TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về ứng dụng vật liệu nano cho lớp phủ polyurethane

Trong những năm gần đây, việc ứng dụng vật liệu nano đã cách mạng hóa nhiều ngành công nghiệp khác nhau, bao gồm cả lĩnh vực sơn phủ [11]. Một lĩnh vực mà vật liệu nano đã cho thấy nhiều hứa hẹn phát triển là ứng dụng cho lớp phủ polyurethane (PU) với đặc tính chống ăn mòn và tăng cường độ bền tia UV [12]. Lớp phủ PU được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, từ ô tô và hàng không vũ trụ đến công nghiệp hàng hải, xây dựng và y tế [11,13]. Ứng dụng của PU có thể được miêu tả ngắn gọn qua **Hình 1.1**.



Hình 1.1. Ứng dụng của polyurethane trong các lĩnh vực khác nhau.

Tuy nhiên, lớp phủ PU truyền thống thường phải đối mặt với những thách thức liên quan đến khả năng chống ăn mòn và chống lại bức xạ UV, dẫn đến sự xuống cấp sớm và giảm tuổi thọ [14,15]. Để khắc phục những hạn chế này, các nhà khoa học đã ứng dụng công nghệ nano để nâng cao tính chất của lớp phủ PU [9,16–18]. Vật liệu nano, với những đặc tính độc đáo và tỷ lệ bề mặt riêng trên thể tích cao, mang đến những cơ hội thú vị để giải quyết những nhược điểm của lớp phủ truyền thống. Bằng cách kết hợp vật liệu nano vào nền PU, các nhà nghiên cứu mong muốn cải thiện khả năng chống ăn mòn, cung cấp khả năng hấp thụ tia UV hiệu quả và nâng cao độ bền tổng thể của lớp phủ.

Một trong những ưu điểm chính của việc sử dụng vật liệu nano trong lớp phủ PU là khả năng tăng cường cơ tính và đồng thời tạo nên một rào chắn tia UV hiệu quả [19,20]. Các hạt nano oxit kim loại như kẽm oxit (ZnO), titan dioxit (TiO₂), silica (SiO₂), ống nano carbon (CNT) và khoáng sét có thể được phân tán trong nền PU, tạo ra một mạng lưới dày đặc chống lại các tác nhân ăn mòn và bức xạ tia UV [20,21]. Những hạt nano này không chỉ cản trở sự khuếch tán của các chất ăn mòn mà còn hấp thụ và phân tán tia UV, làm giảm khả năng phân hủy của tia UV [22]. Hơn nữa, vật liệu nano có thể mang lại các chức năng tăng cường cơ tính cho lớp phủ PU. Điều này đặc biệt quan trọng trong các ứng dụng đòi hỏi khắt khe khi lớp phủ phải tiếp xúc với môi trường khắc nghiệt. Bằng cách biến tính nền PU bằng các loại vật liệu nano khác nhau, lớp phủ có thể chịu được sự mài mòn, độ cứng cao, có khả năng chống trầy xước và độ bám dính cao hơn so với lớp phủ PU ban đầu. Một khía cạnh thú vị khác của vật liệu nano là sự linh hoạt như thay đổi cấu trúc cũng như hình thái học dễ dàng. Thông qua việc điều chỉnh kích thước, hình dạng và thành phần của hạt nano, các nhà nghiên cứu có thể điều chỉnh các đặc tính của lớp phủ theo yêu cầu cụ thể. Ví dụ, việc bổ sung nanoclay giúp tăng cường tính chất nhiệt dẻo của PU trong khi CNT, các hạt nano kim loại có thể cải thiện đặc tính chống mài mòn và tính dẫn điện [23]. Tính linh hoạt này cho phép tùy chỉnh các lớp phủ cho các ứng dụng khác nhau, từ các công trình ngoài khơi đến các thiết bị điện tử. Hơn nữa, việc sử dụng vật liệu nano trong lớp phủ PU mang lại ý nghĩa về mặt môi trường. Điều này được thể hiện qua việc giảm nhu cầu về bảo trì do hiệu suất và độ bền được cải thiện và kéo dài tuổi thọ sử dụng, dẫn đến giảm tiêu thụ vật liệu và tạo ra chất thải ít hơn. Hơn nữa, việc kết hợp các vật liệu nano có thể tạo ra các lớp phủ có hàm lượng hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thấp hơn, góp phần tạo ra ngành công nghiệp sơn xanh hơn và bền vững hơn [24,25].

Mặc dù có nhiều ưu điểm nhưng việc ứng dụng vật liệu nano trong lớp phủ PU cũng đặt ra những thách thức. Các hạt nano có xu hướng kết tụ lại với nhau do tỷ lệ diện tích bề mặt/kích thước hạt lớn, sức căng bề mặt cao và tính chất không tương thích với nước hoặc hầu hết các nền polymer. Sự phân tán và tính ổn định của các hạt nano trong nền PU, cũng như khả năng tương thích của chúng với các thành phần lớp phủ khác, cần phải được giải quyết cẩn thận [24]. Để đạt được sự phân tán hiệu quả các hạt nano trong lớp phủ PU, nhiều kỹ thuật khác nhau đã được phát triển. Chúng bao gồm việc sử dụng chất hoạt động bề mặt, trộn năng lượng cao (như siêu âm và trộn cắt cao) và biến đổi bề mặt của hạt nano để cải thiện khả năng tương thích của chúng với nền PU [20,26,27]. Bằng cách tối ưu hóa quá trình phân tán, các nhà nghiên cứu có thể đảm bảo sự phân bố đồng nhất của các hạt nano, tối đa hóa tác dụng có lợi

của chúng đối với các đặc tính của lớp phủ. Tính ổn định của các hạt nano trong lớp phủ PU là một yếu tố quan trọng khác cần cân nhắc. Sự kết tụ hoặc lắng đọng của các hạt nano có thể xảy ra theo thời gian, dẫn đến mất đi các đặc tính mong muốn của chúng. Để giải quyết vấn đề này, các nhà nghiên cứu đã khám phá việc sử dụng các kỹ thuật biến đổi bề mặt để tăng cường tính ổn định của các hạt nano trong nền PU [27]. Biến tính bề mặt có thể liên quan đến việc gắn các nhóm chức năng hoặc chuỗi polymer, ngăn ngừa sự kết tụ và cải thiện độ ổn định của lớp phủ [28]. Ngoài ra, việc lựa chọn các hạt nano thích hợp và nồng độ của chúng cũng có thể đóng một vai trò quan trọng trong việc duy trì khả năng tương thích và đảm bảo hiệu suất tối ưu.

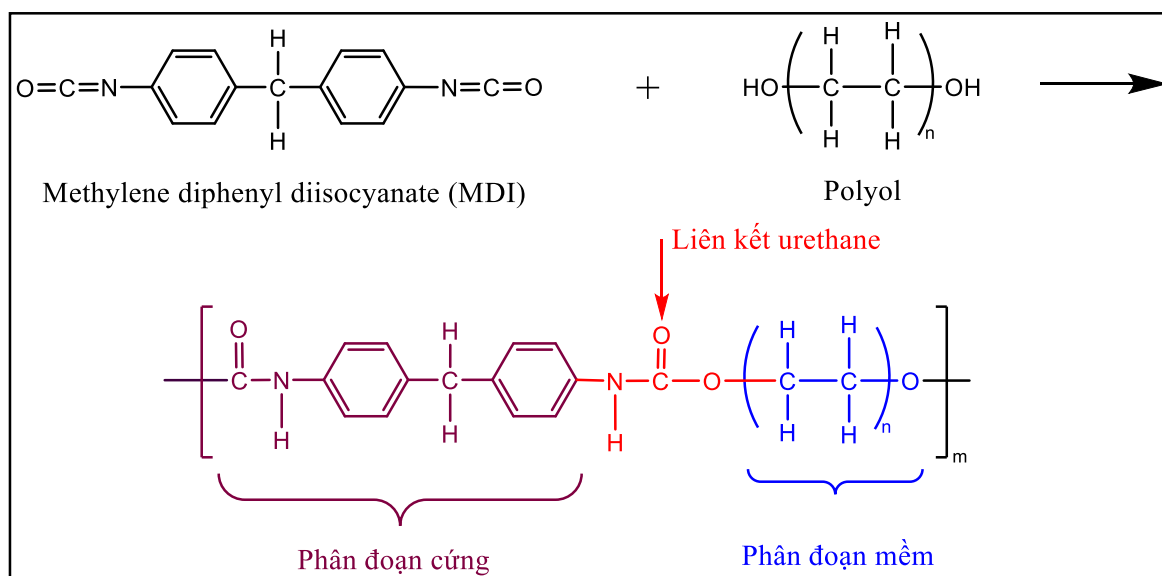
Tóm lại, việc kết hợp các vật liệu nano trong lớp phủ PU sẽ tăng cường được khả năng chống ăn mòn cũng như bền với tia UV. Các hạt nano cung cấp các đặc tính độc đáo có thể cải thiện đáng kể tính chất của lớp phủ PU, bao gồm nâng cao các đặc tính chống ăn mòn chủ động và khả năng tùy chỉnh linh hoạt. Hơn nữa, việc sử dụng vật liệu nano có thể tạo ra lớp phủ bền vững hơn và thân thiện với môi trường hơn. Nghiên cứu trong lĩnh vực này vẫn đang tiếp tục phát triển, mở ra những cơ hội ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, điều quan trọng là phải giải quyết các thách thức liên quan đến sự phân tán, độ ổn định, khả năng tương thích để đảm bảo sử dụng vật liệu nano an toàn và hiệu quả trong lớp phủ PU. Thông qua nghiên cứu và hợp tác liên tục, vật liệu nano có tiềm năng biến đổi ngành công nghiệp sơn, mang lại hiệu suất và độ bền được cải thiện cho các ứng dụng khác nhau.

1.2. Cấu trúc và tính chất của polyurethane

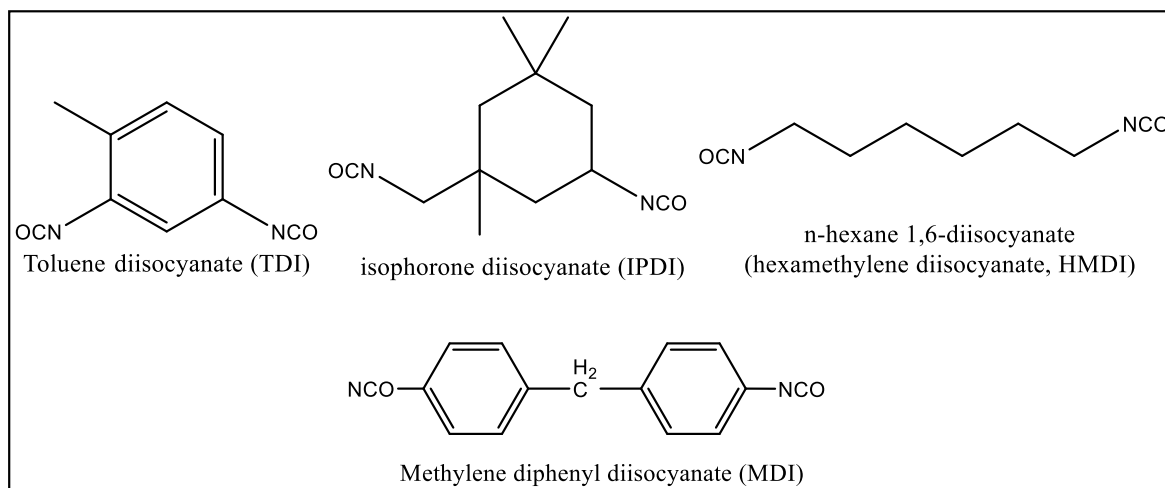
Polyurethane là một loại vật liệu polyme đa dạng, bao gồm nhóm urethane ($-NCO$) trong cấu trúc ($-RNHCOOR'$) của chúng [29]. Nhóm urethane (tức là carbamate) thường được hình thành do phản ứng hóa học giữa nhóm isocyanate ($R-(N=C=O)_{n \geq 2}$) và nhóm hydroxyl ($R'-(OH)_{n \geq 2}$) (như minh họa trong **Hình 1.2**), với việc bổ sung một số chất xúc tác nhất định, chuỗi chất mở rộng và/hoặc chất hoạt động bề mặt [24].

Các nhóm isocyanate về cơ bản rất dễ phản ứng do cấu trúc cộng hưởng của chúng thu hút các electron. Chúng có thể được chuyển đổi thành các nhóm urethane một cách định lượng mà không tạo ra sản phẩm phụ (click chemistry). Một số isocyanate được dùng phổ biến bao gồm các isocyanate thơm, chẳng hạn như toluene diisocyanate (TDI), diphenyl metan diisocyanate (MDI), và isocyanate béo như isophorone diisocyanate (IPDI) và hexamethylene diisocyanate (HMDI). Trong đó, các isocyanate thơm thường phản ứng mạnh hơn so với các gốc no bởi các nhóm hút điện tích làm giảm mật độ electron trên nhóm $-NCO$ (**Hình 1.3**). Trong khi đó, các

nhóm polyol có khả năng kiểm soát khả năng xử lý và tính chất vật lý của PU. Ví dụ, PU cứng được tạo ra từ các polyol trọng lượng phân tử thấp (vài trăm đơn vị), trong khi PU linh hoạt được tạo ra từ các polyol trọng lượng phân tử cao (khoảng mười nghìn đơn vị trở lên) [30]. **Bảng 1.1** so sánh ưu điểm và nhược điểm của các polyol khác nhau từ nhiều nguồn khác nhau [31,32].



Hình 1.2. Phản ứng tổng quát giữa isocyanate và polyol.



Hình 1.3. Cấu trúc phân tử của một số isocyanate thông dụng trong tổng hợp PU.

Các loại isocyanate và polyol có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cuối cùng của sản phẩm PU. PU được mô tả là chứa các phân đoạn cứng và mềm xen kẽ (**Hình 1.2**). Phân đoạn mềm được hình thành bởi các nhóm polyol, trong khi phân đoạn cứng bao gồm các nhóm isocyanate và các phân tử mở rộng chuỗi [32]. Do tính không tương thích nhiệt động của hai phân đoạn này, PU thường có hình thái hai pha. Nhìn chung, phân đoạn cứng chủ yếu ảnh hưởng đến độ cứng và quyết định khả năng bền ở nhiệt độ cao hơn cho PU do khả năng liên kết với tăng lên, trong khi phân đoạn

mềm chủ yếu ảnh hưởng đến độ đàn hồi và hiệu suất nhiệt độ thấp của PU [33]. Các đặc tính của PU có thể dễ dàng điều khiển bằng cách xen kẽ các phân đoạn cứng và mềm khác nhau [32,34].

Bảng 1.1. Ưu điểm và nhược điểm của các polyol khác nhau từ các nguồn khác nhau.

Loại polyol	Ưu điểm	Nhược điểm
Polyether polyols dựa trên propylen oxit và ethylen oxit	Thủy phân ổn định, rẻ, độ nhớt thấp, tính linh hoạt cao	Không ổn định nhiệt, dễ cháy
Polyester polyol béo	Độ oxy hóa ổn định	Độ nhớt, độ thủy phân kém
Polyester polyol thơm	Khả năng chống cháy	Độ nhớt, tính linh hoạt thấp
Polyether polyols dựa trên tetrahydrofuran	Độ thủy phân ổn định	Độ nhớt, giá thành cao
Polycarbonate polyols	Độ thủy phân ổn định, độ oxy hóa ổn định	Độ nhớt, giá thành cao
Acrylic polyols	Độ thủy phân ổn định, độ oxy hóa ổn định	Độ nhớt, giá thành cao, tính linh hoạt thấp
Polybutadiene polyol	Tính linh hoạt ở nhiệt độ thấp, kháng dung môi	Độ nhớt, dễ cháy (trừ khi hydro hóa), giá thành cao

PU là một trong những polyme linh hoạt với nhiều tính chất vật lý và hóa học thú vị. Nó là sự kết hợp độc đáo giữa tính đàn hồi của vật liệu cao su với độ bền và độ dẻo dai của vật liệu kim loại [33]. Ngoài ra, hầu hết các kỹ thuật sản xuất trong lĩnh vực xử lý polyme đều có thể được áp dụng cho PU, điều này góp phần mang lại phạm vi ứng dụng rộng rãi cho PU. Ví dụ, PU được ứng dụng để chế tạo bánh xe và lớp đàn hồi, lớp phủ bề mặt, ống mềm, lớp lót thảm, bao cao su, chất kết dính hiệu suất cao, ống lót hệ thống treo ô tô, ghế xốp có độ đàn hồi cao, miếng đệm xốp vi tế bào, hợp chất bầu điện, sợi tổng hợp và tấm cách nhiệt cứng, v.v. Ngoài ra, PU đã được sử dụng trong ngành thể thao trong nhiều năm. Nhiều ứng dụng thể thao sử dụng chất đàn hồi PU, bao gồm ủng trượt tuyết, vây dành cho ván lướt sóng, kính bảo hộ và giày trượt một hàng. Ngoài ra, kể từ những năm 1970, chất đàn hồi PU được sử dụng trong giày thể thao và chủ yếu được dùng làm vật liệu đế ngoài cho giày bóng bầu dục, bóng đá Mỹ, giày chơi gôn và bóng đá [35].

1.3. Các phương pháp tổng hợp PU

PU có thể được sản xuất bằng nhiều con đường khác nhau [32,36]. Phương pháp quan trọng nhất và hiệu quả nhất là thông qua phản ứng giữa polyol và diisocyanate. Ngoài ra, các chất phụ gia có thể được đưa vào quá trình tổng hợp PU bao gồm chất chống cháy, chất màu, chất liên kết ngang, chất độn, chất tạo xốp và chất hoạt động bề mặt. PU cũng có thể được chế tạo với nhiều đặc tính khác nhau, chẳng hạn như độ cứng và trọng lượng riêng, chỉ bằng cách thay đổi số lượng và loại polyol, isocyanate hoặc chất bổ sung. Các thành phần phổ biến nhất có thể tìm thấy trong PU và công dụng của chúng vào được trình bày trong **Bảng 1.2**.

Bảng 1.2. Công dụng các chất tham gia vào quá trình tổng hợp PU.

Thành phần	Công dụng
Isocyanate	Ảnh hưởng đến khả năng phản ứng và đặc tính đóng rắn của PU
Polyols	Tạo độ linh hoạt, các polyme đàn hồi mềm cao
Xúc tác	Để tăng tốc độ phản ứng giữa isocyanate và polyol và cho phép phản ứng ở nhiệt độ phản ứng thấp hơn
Chất hóa dẻo	Để giảm độ cứng vật liệu
Chất tạo màu	Để sản xuất vật liệu PU có màu, đặc biệt phục vụ mục đích thẩm mỹ
Chất liên kết ngang/chất rộng chuỗi	Để biến đổi cấu trúc của phân tử PU và cung cấp sự hỗ trợ cơ học giúp tăng cường các tính chất vật liệu
Chất hoạt động bề mặt	Để hỗ trợ sản xuất bột PU, giúp kiểm soát sự hình thành bong bóng trong quá trình tổng hợp và kiểm soát cấu trúc tế bào bột
Chất độn	Để giảm thiểu chi phí và cải thiện các đặc tính của vật liệu, chẳng hạn như độ cứng và độ bền kéo; phát triển các tính chất đặc biệt của lớp phủ.

Dựa trên cách thức chuẩn bị tiền chất để tổng hợp PU, phương pháp sản xuất PU có thể được chia làm hai loại là phương pháp một bước (polyaddition method) và

phương pháp hai bước (prepolymer method). Mỗi phương pháp có những ưu nhược điểm riêng và sẽ được bàn luận kĩ hơn ở phần tiếp theo.

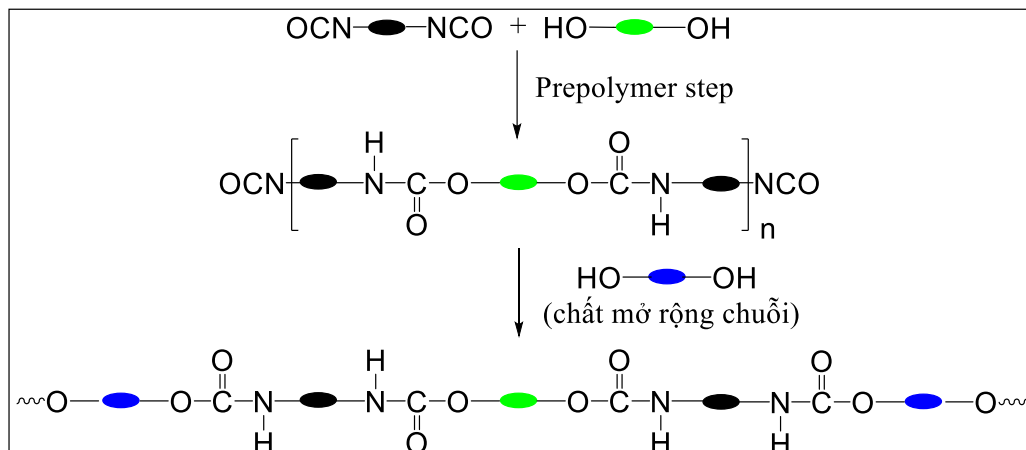
1.3.1. Phương pháp tổng hợp PU một bước

Trong phương pháp một bước (tức là quy trình polyaddition), tất cả các tiền chất bao gồm polyol, diisocyanate và xúc tác được thêm vào cùng một lúc ở giai đoạn trùng hợp ban đầu (**Hình 1.2**). Đây là phương pháp đơn giản nhất để tổng hợp PU, chính vì thế phương pháp này thường rất thiết thực trong sản xuất công nghiệp dựa trên phản ứng đơn giản giữa diisocyanate và polyol. Trong phương pháp này, quá trình trùng hợp diễn ra nhanh chóng, dễ dàng và có thể lặp lại. Tuy nhiên, diisocyanate và polyol thường không phản ứng trực tiếp ở nhiệt độ phòng, quá trình trùng hợp sẽ chỉ diễn ra trên bề mặt tiếp xúc giữa hai chất. Sự không tương thích này dẫn đến sự mất cân bằng hóa học và tính không đồng nhất về cấu trúc trong PU [37,38]. Vì lý do này, phương pháp một bước yêu cầu thiết bị trộn thích hợp để giảm thiểu sự không tương thích. Hơn nữa, nhiệt độ cao hoặc thấp hơn điểm nóng chảy một chút có thể góp phần làm giảm tính không tương thích của PU trong quá trình trộn. Trong quá trình trùng hợp PU, độ ẩm là yếu tố quyết định đến các đặc tính của PU sản phẩm. Về cơ bản, các polyol có tính hút ẩm, độ ẩm trong polyol tạo thành bong bóng nhỏ thông qua phản ứng hóa học với diisocyanate. Hiện tượng này làm suy giảm tính chất PU. Ngoài ra, diisocyanate dư, liên quan chặt chẽ với hàm lượng hơi ẩm, cũng ảnh hưởng đến đặc tính của PU. Do đó, các tiền chất, chẳng hạn như diisocyanate và polyol, cần có phương pháp bảo quản thích hợp để ngăn chặn sự hấp thụ độ ẩm. Tuy nhiên, diisocyanate và polyol vẫn mang lại hiệu suất cao và hiệu quả kinh tế trong việc sản xuất PU nhờ quá trình xử lý dễ dàng. Trong luận án này, phương pháp một bước được sử dụng là kỹ thuật tổng hợp chính để tổng hợp vật liệu PU nanocomposite [32]. Quy trình tổng hợp được thực hiện theo tiêu chuẩn của nhà máy EASON URAI tại Việt Nam cho thấy tính ứng dụng thực tiễn cao của phương pháp này.

1.3.2. Phương pháp tổng hợp PU hai bước

Trong phương pháp một bước, độ ẩm và diisocyanate dư là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến đặc tính tổng thể của PU thành phẩm. Tuy nhiên, rất khó để ngăn chặn những vấn đề này một cách triệt để vì các monome của PU có tính ưa nước và phản ứng polyme hóa không hoàn toàn. Phương pháp prepolymer có thể được sử dụng để giảm thiểu các nhược điểm của phương pháp tổng hợp một bước [37]. Trong phương pháp này, tiền polyme (prepolymer) được tổng hợp bằng phản ứng hóa học giữa diisocyanate và polyol như **Hình 1.2**. Các prepolymer tổng hợp được thường là chất lỏng hoặc chất rắn có độ nhớt cao ở nhiệt độ phòng, vì chúng có trọng lượng

phân tử cao hơn các monome. Để hoàn thành quá trình trùng hợp của prepolymer, cần có chất mở rộng chuỗi thường là các diol ngắn như 1,4-butanediol hoặc diamine (urê, urethaneurea, amide hoặc ester-amide) để tạo thành các phân đoạn cứng và cũng để tăng trọng lượng phân tử tổng thể của polyme. Các chất mở rộng chuỗi kết thúc quá trình trùng hợp của prepolymer bằng phản ứng hóa học với các nhóm isocyanate ở đầu chuỗi prepolymer (**Hình 1.4**). Vì lý do này, PU tổng hợp từ phương pháp prepolymer ít nhạy cảm với độ ẩm hơn phương pháp một bước vì có ít isocyanate dư hơn. Những thách thức đối với phương pháp prepolymer là chi phí nguyên liệu cao và thiết bị sản xuất phức tạp. Ngoài ra, phương pháp này yêu cầu thiết bị gia nhiệt để làm chảy các tiền chất trước khi cho vào máy trộn. Vì vậy, những ngành đòi hỏi chất lượng PU cao nên cân nhắc sử dụng phương pháp prepolymer. Ở quy mô phòng thí nghiệm, phương pháp này cũng không được khuyến khích bởi các lý do đã được giải thích trước đó [36]. Chính vì vậy, phương pháp một bước được sử dụng trong luận án này để chế tạo vật liệu PU nanocomposite.



Hình 1.4. Phương trình chuẩn bị PU bằng phương pháp prepolymer

Ngoài ra còn có một phương pháp nữa cũng được phát triển gần đây gọi là phương pháp acetone. Trong phương pháp acetone, prepolymer trước tiên được tổng hợp bằng phản ứng của diisocyanate dư và polyol hoặc có thể là diol, sau đó được hòa tan trong acetone hoặc dung môi có nhiệt độ sôi thấp ở nhiệt độ thích hợp, sau đó phản ứng kéo dài chuỗi xảy ra. Các nhóm ưa nước có thể được đưa vào khung PU trong bước prepolymer bằng cách sử dụng diol ưa nước như được mô tả trong phương pháp prepolymer (**Hình 1.4**) hoặc trong bước mở rộng chuỗi bằng cách sử dụng các monome diamine ưa nước kết hợp với các chất mở rộng chuỗi diamine thông thường [39]. Sau khi hoàn thành bước mở rộng chuỗi, PU cuối cùng được phân tán trong nước, sau đó loại bỏ acetone bằng cách chưng cất để thu được PU không có VOC. Cả hai phương pháp (prepolymer và acetone) đều hết sức tiên tiến áp dụng click-

chemistry trong quá trình tổng hợp với nhiều ưu điểm rõ rệt. Chúng cũng sẽ được xem xét để ứng dụng chế tạo lớp phủ vào thực tế trong các nghiên cứu tiếp theo.

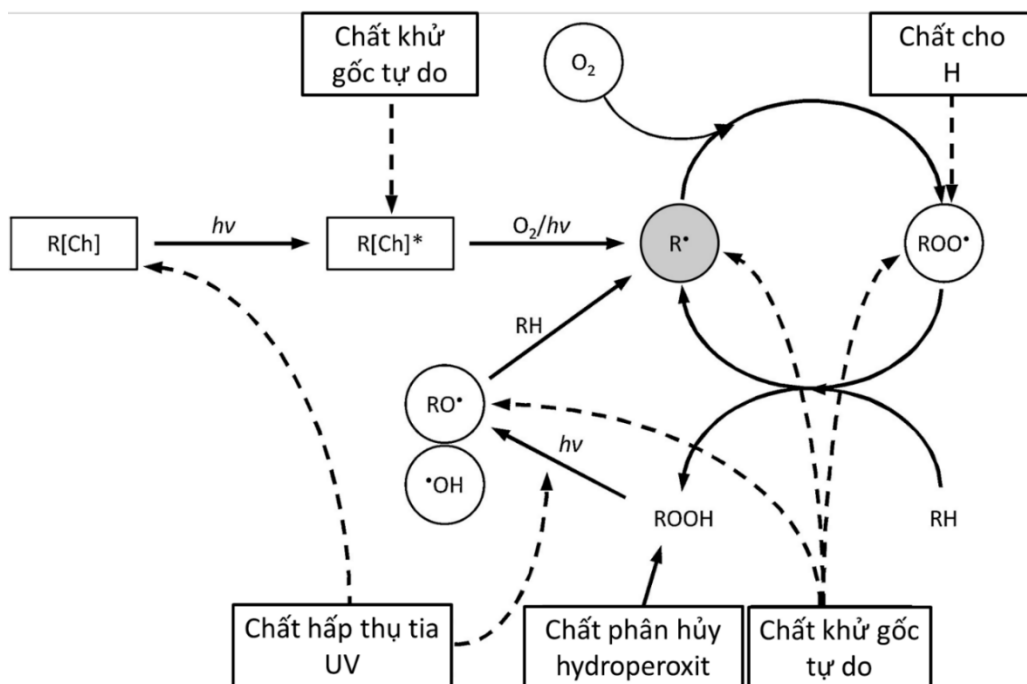
1.4. Tăng cường tính kháng tia UV cho polyurethane bằng các chất phụ gia

1.4.1. Nguyên tắc chung để tăng cường kháng tia UV

Các chất phụ gia (hay các chất ổn định) được biến tính vào lớp phủ PU không chỉ bị giới hạn là các chất vô cơ mà nó còn cả bao gồm các chất hữu cơ với những chức năng đặc biệt giúp kéo dài tuổi thọ của lớp phủ PU dưới ánh sáng UV. Các chất ổn định này được thêm vào lớp phủ PU với hàm lượng rất thấp để tránh ảnh hưởng đến các tính chất vốn có của PU. Bên cạnh đó, các chất phụ gia này được thêm vào với mục đích giảm thiểu tối đa hiệu ứng quang phân hủy do tia UV gây nên. Việc lựa chọn chất phụ gia phù hợp dựa trên ba nguyên tắc [40]:

- Ngăn chặn hoặc sàng lọc bức xạ tới (chất cản quang),
- Sử dụng của các chất phụ gia ưu tiên hấp thụ bức xạ có hại và tiêu tán năng lượng theo cách vô hại (chất hấp thụ tia UV),
- Việc sử dụng các chất phụ gia làm mất hoạt tính của các loại phản ứng hoặc chất trung gian trong polyme khi nó trải qua quá trình quang phân hủy (bao gồm các bẫy gốc tự do như các amin bị cản trở, chất khử như phức chất hữu cơ kim loại và chất phân hủy hydroperoxide).

Các nguyên tắc này được tóm tắt như **Hình 1.5** sau đây.



Hình 1.5. Nguyên tắc để giảm thiểu sự quang phân hủy bởi tia UV cho lớp phủ PU.

Nguyên tắc a), b) dựa trên nguyên lý cơ bản là triệt tiêu nguồn năng lượng do tia UV gây nên. Khi đó, các phản ứng tiếp theo tạo nên gốc tự do sẽ bị giảm thiểu một cách đáng kể. Trong khi các chất cản quang ngăn cản sự tiếp xúc giữa PU và nguồn sáng thì các chất hấp thụ tia UV chuyển hóa với năng lượng tia UV thành dạng vô hại như nhiệt, tránh hoặc giảm sự sản sinh các gốc tự do [41]. Chất hấp thụ UV lý tưởng nên rất ổn định trước ánh sáng và nên có khoảng hấp thụ trên toàn bộ dải tia UV từ 280 nm đến 400 nm. Tuy nhiên, Dobashi và Ohkatsu cũng đã ý kiến rằng các chất hấp thụ UV nên được đánh giá dựa trên cực đại hấp thụ (λ_{\max}) vì quá trình quang phân hủy xảy ra nhanh hơn ở bước sóng UV dài hơn [42]. Một số chất hấp thụ tia UV phổ biến là các chất hữu cơ có hệ nối đôi liên hợp. Tuy nhiên, do khối lượng phân tử nhỏ, chúng dễ bị thoát ra khỏi bề mặt của lớp phủ PU [43]. Nhiều oxit kim loại cũng được biết đến có khả năng hấp thụ tia tử ngoại, trong đó có các kim loại oxit phổ biến như ZnO, TiO₂, CeO₂ và Fe₂O₃ [18,20,44]. Ưu điểm nổi bật của một số hạt nano như ZnO, TiO₂ là chúng có khả năng chống tia UV trong khi vẫn trong suốt và đảm bảo các tính chất cơ lý ban đầu của PU [45]. Sự trong suốt được đạt được vì các hạt này có kích thước rất nhỏ (<100 nm) nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng nhìn thấy (400–800 nm). Do đó, hạt nano vô cơ có thể là chất phụ gia tiềm năng cho lớp phủ PU để giảm thiểu sự quang phân hủy do tia UV gây ra.

Nguyên tắc c) được dựa trên cơ chế ngăn cản sự sản sinh ra gốc tự do. Ức chế sự sản sinh các gốc tự do hoặc bắt các gốc tự do là phương án khả quan để ngăn chặn hiện tượng phân hủy của PU [46,47]. Về nguyên tắc, việc loại bỏ các gốc macroalkyl sơ cấp (R•), sẽ ngay lập tức dừng quá trình tự oxy hóa. Tuy nhiên, vì tốc độ phản ứng của oxy phân tử quá cao ($\sim 10^7\text{--}10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) nên khó có thể tránh được phản ứng này [40]. Chỉ trong điều kiện thiếu oxy, việc sử dụng các chất loại bỏ gốc alkyl mới góp phần đáng kể vào việc ổn định polyme. Sau khi các gốc peroxy được hình thành, các chất phân hủy peroxit, khử gốc tự do chiếm ưu thế, và có hiệu quả trong việc ức chế các phản ứng tiếp theo. Việc loại bỏ trực tiếp các gốc RO• và HO•, vốn có khả năng phản ứng nhanh hơn nhiều so với các gốc peroxy (ROO•) trên thực tế không thể thực hiện được (**Hình 1.5**). Vì lý do này, để tránh chuỗi phản ứng trong quá trình tự oxy hóa, các chất phân hủy hydroperoxide được sử dụng làm chất ổn định, vì các hợp chất này phân hủy hydroperoxide để tạo thành các sản phẩm phản ứng “trơ”. Từ đó có thể kết luận rằng, việc kết hợp chất hấp thụ tia UV và thêm chất chống oxy hóa để bắt các gốc tự do và ngăn chặn phản ứng oxi hóa của các liên kết urethan là cách hiệu quả nhất để kéo dài tuổi thọ cho lớp phủ PU.

1.4.2. Tăng cường khả năng kháng tia UV cho lớp phủ PU bằng nano vô cơ

Các chất hấp thụ tia UV hữu cơ thường không ổn định và giá thành cao. Một hạn chế khác của chúng trong việc bảo vệ lâu dài các polyme có liên quan đến khối lượng phân tử thấp (tức là chúng thường dễ bay hơi), khiến chúng có xu hướng thoát ra khỏi vật liệu nền [43]. Sự bay hơi này khiến cho cấu trúc của lớp phủ thay đổi đồng thời khả năng kháng tia UV cũng kém đi nhanh chóng. Những yếu tố này làm cho chất hấp thụ tia UV hữu cơ hoạt động kém hơn nhiều so với chất hấp thụ tia UV vô cơ.

Các oxit vô cơ không bay hơi, không di chuyển, nhẹ, ổn định về nhiệt và hóa học. Vì vậy, chúng ít bị giảm trọng lượng trong điều kiện sử dụng khắc nghiệt [47]. Hơn nữa, trong khi các chất hấp thụ UV hữu cơ có đỉnh hấp thụ nhất định trong phạm vi hẹp thì các chất hấp thụ UV vô cơ cho thấy độ hấp thụ tương đối rộng (đến gần các bước sóng khả kiến, ~ 400 nm) [48]. Do đó, chất phụ gia vô cơ thường cung cấp khả năng chống tia UV tốt hơn chất phụ gia hữu cơ. Ví dụ, Allen và cộng sự chỉ ra rằng trong khi các chất hữu cơ dựa trên cấu trúc của benzophenone và benzotriazole có khả năng hấp thụ tia UV có bước sóng dưới 350 nm, thì các hạt nano TiO₂ rutile có cường độ hấp thụ mạnh hơn và do đó kháng tia UV hiệu quả cho lớp phủ PU [49]. Bằng cách sử dụng lý thuyết vùng rắn (the solid band theory), các chất bán dẫn như ZnO và TiO₂ sẽ được giải thích tại sao chúng lại có khả năng hấp thụ bức xạ UV [50]. ZnO có năng lượng vùng cấm 3,37 eV và năng lượng kích thích lớn 60 meV [51]. Do đó, nó có thể hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng tia UV của quang phổ mặt trời (<400 nm). TiO₂ cũng có hiệu quả trong việc hấp thụ tia UV vì nó có vùng cấm tương tự (3,23 eV đối với rutile và 3,57 eV đối với anatase) [52]. Sự chênh lệch độ rộng vùng cấm của các oxit vô cơ có thể bị ảnh hưởng đôi chút bởi kích thước hạt hoặc cấu trúc [53]. Cơ chế tán xạ và phản xạ chỉ có ý nghĩa trong vùng quang phổ nơi oxit vô cơ có độ hấp thụ yếu hoặc không có sự hấp thụ. TiO₂ (đặc biệt là anatase) có chỉ số khúc xạ cao hơn hầu hết các chất bán dẫn khác, có thể làm tăng sự góp phần ổn định từ cơ chế tán xạ UV [50]. Việc kết hợp các hạt nano vào lớp phủ PU mang lại những cải tiến đầy hứa hẹn về đặc tính và các chức năng độc đáo cho lớp phủ không chỉ riêng về tính chất kháng tia UV. **Bảng 1.3** tóm tắt một số tính chất có thể thu được từ việc sử dụng các hạt nano vô cơ trong lớp phủ polyme [15]. Tuy nhiên, các yếu tố và thông số chính như kích thước hạt nano, diện tích bề mặt riêng, hàm lượng, phương pháp phân tán, biến tính bề mặt, sự phân bố, các chất phụ gia phải được xem xét kỹ lưỡng dựa trên các đặc tính chính của PU.

Bảng 1.3. Một số vật liệu nano vô cơ và tính chất chức năng của chúng

Đặc tính thu được	Vật liệu nano vô cơ
Độ bền cơ tính, chống trầy xước	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂
Kháng khuẩn	CuO, TiO ₂ , ZnO
Lọc khí	Nanoclays, graphene
Chống ăn mòn	Nanoclays, graphene, CeO ₂
Tính dẫn điện	CNT, graphene, SnO ₂
Chống cháy	Nanoclays, graphene
Chịu nhiệt	Nanoclay, CNTs, ZrO ₂
Kháng tia UV	TiO ₂ , ZnO, BaSO ₄ , CeO ₂ , graphene
Chống va đập	SiO ₂ , TiO ₂ , CaSiO ₃ , Al ₂ O ₃ , CNTs, nanoclay

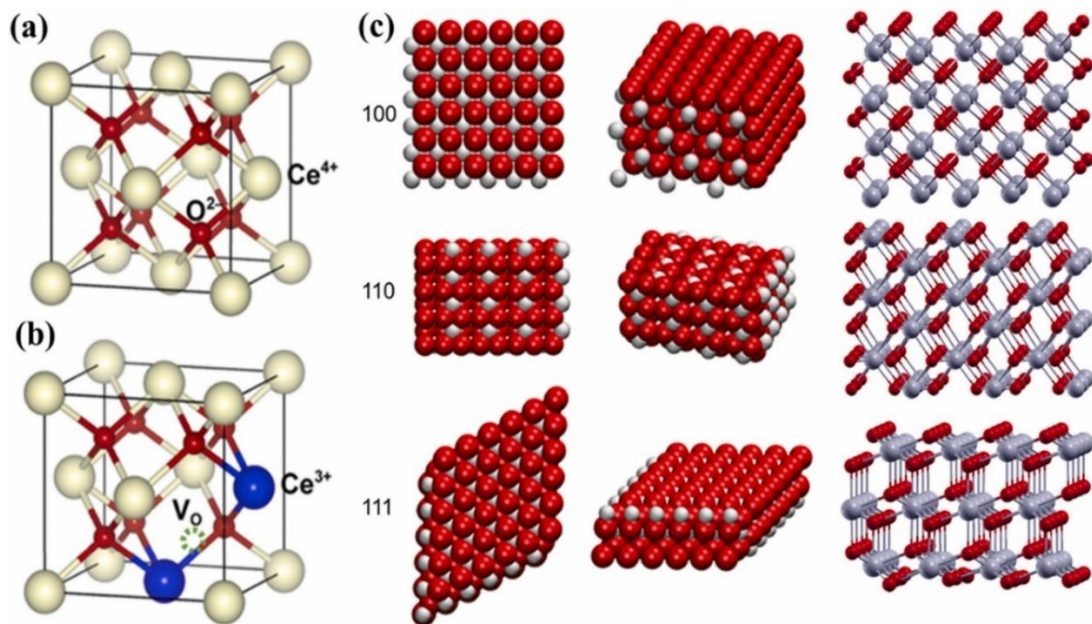
Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng các chất hấp thụ tia UV vô cơ có kích thước hạt nhỏ hơn và tỉ lệ khối lượng cao hơn trong polyme có thể dẫn đến khả năng hấp thụ tia UV tốt hơn [49,54]. Về tỉ lệ khối lượng, nếu có quá ít hạt phụ gia thì khoảng cách giữa các hạt quá lớn làm giảm khả năng hấp thụ tia UV. Tuy nhiên, lượng quá lớn cũng có thể sẽ dẫn đến hiệu suất thấp do hiệu ứng tụ kết tụ giữa các hạt nano, khiến các hạt cản trở hiệu suất tán xạ của nhau. Về kích thước hạt, Goh và cộng sự đã chỉ ra rằng độ hấp thụ tia cực tím của các hạt ZnO tăng khi kích thước của chúng tăng lên trong khoảng 15–40 nm. Các hạt lớn hơn 70 nm trở nên mờ đục trước bức xạ UV [53]. Đối với các hạt lớn hơn 70 nm, độ hấp thụ giảm khi kích thước tăng do mật độ hạt giảm [53].

Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, nano vô cơ có cường độ tán xạ yếu hơn nhiều so với sắc tố của chúng, đặc biệt đối với ánh sáng khả kiến [50]. Do đó, các chất phụ gia nano vô cơ không có tác động bất lợi đến độ trong suốt của nền polyme [20,45,54]. Hơn nữa, vật liệu composite được hình thành bằng cách phân tán các hạt nano vô cơ vào nền polyme có thể cải thiện khả năng chịu nhiệt và tính chất cơ học [28,55]. Trong số các loại vật liệu nano, CeO₂ là một vật liệu tiềm năng bởi nó sở hữu nhiều tính chất rất ưu việt như độ tinh thấp, giá rẻ, và độ ổn định hóa học cao. Các đặc trưng và tính chất của vật liệu nano CeO₂ sẽ được bàn luận kĩ hơn ở phần sau.

1.5. Vật liệu nano trên cơ sở CeO₂ ứng dụng trong lớp phủ polyurethane

1.5.1. Giới thiệu chung về vật liệu nano CeO₂

Nano-ceria (CeO₂) đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà khoa học do các tính chất đặc biệt của nó như kích thước, hình dạng và bề mặt cũng như các tính chất phụ thuộc vào hướng. CeO₂ đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng khác nhau, chẳng hạn như xúc tác, pin nhiên liệu [56], pin mặt trời [57], xúc tác chuyển hóa khí metan [58] và đặc biệt trong lĩnh vực quang xúc tác [59]. Điều này là do các đặc tính ưu việt của CeO₂ như độc tính thấp, giá rẻ, khả năng lưu trữ oxy mạnh, độ ổn định hóa học cao và cặp oxy hóa khử Ce³⁺/Ce⁴⁺ ổn định, có thể có lợi cho việc hình thành các chỗ trống oxy dồi dào trong CeO₂ [60].



Hình 1.6. (a) Cấu trúc của tinh thể CeO₂ cân bằng hóa học. (b) Cấu trúc tinh thể CeO₂ không cân bằng hóa học [61] và (c) các biểu diễn mặt CeO₂ (100), (110) và (111). Các quả cầu màu đỏ và màu xám tương ứng biểu thị các ion O và Ce [62].

Các tính chất của CeO₂ có được liên quan đến cấu trúc tinh thể fluorit ($Fm\bar{3}m$) ổn định của nó. Các nguyên tử Ce được sắp xếp thành một mạng lập phương tâm mặt (fcc), chiếm các vị trí 4a Wyckoff của nhóm không gian $Fm\bar{3}m$, và các anion oxy lấp đầy tám vị trí tứ diện 8c [63]. Một lượng đáng kể các khiếm khuyết có thể tồn tại trong CeO₂ mà không cần có tạp chất bên ngoài (tự pha tạp) dẫn đến sự khử một phần Ce⁴⁺ thành Ce³⁺. Điều đó có nghĩa là vật liệu này có công thức chung là CeO_{2-x} trong đó x là lượng oxy không cân bằng hóa học (**Hình 1.6**) [64,65]. Nói chung, CeO₂ có khả năng lưu trữ oxy cao, độ dẫn điện cao đối với các ion oxy và sự chuyển đổi dễ dàng giữa trạng thái oxy hóa Ce³⁺ và Ce⁴⁺ ở nhiệt độ thấp [66,67]. Hơn nữa, sự kết hợp các chất pha tạp có thể ảnh hưởng đến tính chất của CeO₂. Cụ thể, các cation có

kích thước tương tự Ce^{4+} nhưng có hóa trị khác sẽ được bù bằng sự hình thành các khiếm khuyết. Ví dụ: khi các cation hóa trị ba là chất pha tạp (Do), một chỗ trống oxy bên ngoài được hình thành cho hai nguyên tử tạp chất để bù cho điện tích dương bị thiếu và phép đo lượng hóa học có thể là $\text{Ce}_{1-x}\text{Do}_x\text{O}_{2-x/2}$ [66]. Để nâng cao hơn tính chất của chất xúc tác của CeO_2 , nhiều yếu tố như hình thái, phương pháp điều chế, chất mang và hiệu ứng pha tạp đã được nghiên cứu.

Như được miêu tả trên **Hình 1.6**, các tinh thể nano CeO_2 có bề mặt với ba mặt phẳng mạng hằng số thấp điển hình (mặt (100), (110) và (111)). Bằng các phép tính toán DFT ban đầu, Mullins đã chỉ ra rằng năng lượng bề mặt và năng lượng hình thành chỗ trống oxy của từng bề mặt có chỉ số thấp có sự khác biệt rõ rệt [68]. Cụ thể hơn, độ ổn định sự hình thành chỗ trống oxy, theo tính toán lý thuyết, tuân theo quy luật CeO_2 (111) > CeO_2 (100) > CeO_2 (110). Điều này cũng có nghĩa là ba mặt phản ứng theo thứ tự ngược lại. Chính vì lẽ đó mà hiệu suất của các chất xúc tác không đồng nhất giữa các mặt và có thể được thay đổi mạnh mẽ nhờ các kỹ thuật ở cấp độ nano nhằm thay đổi về hình dạng, kích thước và bề mặt tiếp xúc giữa các thành phần khác nhau. Khi đó, với các cấu trúc khác biệt có thể làm thay đổi khả năng phản ứng của các ion $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ và thay đổi tính chất giải phóng và hấp thụ oxy của CeO_2 . Ví dụ như, hình thái học có thể làm thay đổi đáng kể hiệu suất của chất xúc tác trong nhiều phản ứng khác nhau, chẳng hạn như quá trình oxy hóa NO_x , CO, VOC và bồ hóng [62].

1.5.2. Ứng dụng của nano CeO_2

1.5.2.1. Tình hình nghiên cứu ngoài nước.

CeO_2 được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm chất xúc tác, chất hấp thụ tia cực tím, chất điện phân, chất chống oxy hóa, lớp phủ bảo vệ cũng như cảm biến oxy [69]. Tuy nhiên, hiệu suất quang xúc tác của nano CeO_2 chủ yếu bị giới hạn ở vùng UV thay vì bức xạ ánh sáng vùng khả kiến (Vis) do độ rộng vùng cấm lớn (3,25 eV). Bên cạnh đó, sự tái hợp nhanh chóng của các cặp electron/lỗ trống (h^+/e^-) làm hạn chế khả năng ứng dụng của chúng. Các nghiên cứu theo hướng quang xúc tác này thường cố gắng chuyển hoạt tính quang xúc tác của nano CeO_2 sang vùng Vis [64]. Ví dụ như sử dụng các kỹ thuật tổng hợp vật liệu khác nhau nhằm làm giảm năng lượng vùng cấm của CeO_2 [70,71] hoặc thay đổi hình thái, cấu trúc thông qua việc pha tạp với các thành phần khác nhau (kim loại, phi kim) vào trúc tinh thể của CeO_2 [72,73]. Ngoài khả năng quang xúc tác, vật liệu nano CeO_2 còn được sử dụng với mục đích tăng cường độ bền cho các lớp phủ polyme như khả năng chống

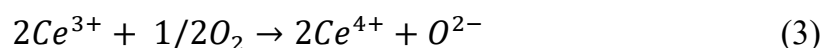
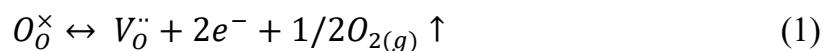
mài mòn, khả năng chống ăn mòn trong môi trường axit [74]. Đặc biệt là khả năng kháng tia UV hay chống chịu thời tiết.

a) Tăng cường độ bền của lớp phủ bằng vật liệu nano trên cơ sở CeO₂

Ngoài khả năng hấp thụ quang, nano CeO₂ cũng được ghi nhận là có tác dụng tăng cường tính chất cơ lý tính, bảo vệ ăn mòn trong điều kiện khắc nghiệt cho lớp phủ PU [75]. Sasikumar và cộng sự báo cáo rằng nanocomposite PANI/CeO₂ với cấu trúc lõi-vỏ là chất ức chế ăn mòn cho thép nhẹ trong điều kiện axit [74]. Schem và cộng sự nhận thấy rằng hàm lượng hạt nano CeO₂ ở mức tương đối cao (20% trọng lượng) trong lớp phủ có thể làm giảm hiệu quả tốc độ ăn mòn ở vết xước nhân tạo và hàm lượng CeO₂ tương đối thấp có thể ngăn chặn sự ăn mòn nói chung [76]. Sababi và cộng sự nhận thấy rằng việc bổ sung 3% trọng lượng hạt nano CeO₂ vào lớp phủ polyester acrylate mang lại hiệu quả bảo vệ ưu việt, cải thiện đặc tính và độ ổn định của lớp phủ và cung cấp khả năng chống ăn mòn tích cực cho thép cacbon [77]. Li và cộng sự đã báo cáo rằng, hiệu suất chống ăn mòn của lớp phủ nanocomposite chứa 1,0% trọng lượng PANI có thể được cải thiện đáng kể bằng cách bổ sung 1,0% trọng lượng nano CeO₂ [78].

b) Tăng cường khả năng kháng tia UV bằng vật liệu nano trên cơ sở CeO₂

CeO₂ có đỉnh hấp thụ quang ở khoảng 370 nm (vùng UV), tương tự như nano-TiO₂. Hai oxit này đều là chất bán dẫn với độ rộng vùng cấm là khoảng 3,0–3,25 eV và thể hiện cơ chế hấp thụ tia UV. Sự hấp thụ photon có năng lượng cao hơn năng lượng vùng cấm sẽ tạo ra cặp electron-lỗ trống (h⁺/e⁻). Trong trường hợp TiO₂, các lỗ trống và electron này di chuyển lên bề mặt của các hạt nano (thay vì tái hợp với nhau bên trong các hạt). Khi h⁺/e⁻ trên bề mặt, chúng có thể phản ứng với oxy, nước hoặc hydroxyl để tạo thành các gốc tự do. Các gốc tự do này là các gốc oxy hóa và có thể gây ra sự phân hủy các phân tử hữu cơ, đặc biệt là các polyme, làm trầm trọng thêm quá trình quang phân hủy của lớp phủ. Ngược lại, CeO₂ hấp thụ tia UV mà không hoạt động quang phân hủy lớp phủ [48]. Điều này có được là do sự tái hợp rất nhanh của h⁺/e⁻ bên trong tinh thể CeO₂ trước khi chúng có thể di chuyển lên bề mặt (do khuyết tật tinh thể, phản ứng oxy hóa khử). Vì vậy, không có sự tạo ra thêm các gốc tự do. Cơ chế được thể hiện thông qua phương trình phản ứng (1)-(3), đối với bản thân bên trong tinh thể, phương trình (4)-(6) là khi có sự kích thích của photon [79].





Trong đó, O_{O}^{\times} là nguyên tử oxy trong tinh thể CeO_2 , V_{O}^{\bullet} là lỗ trống oxy, $h\nu$ là photon ánh sáng kích thích, h^+/e^- là cặp điện tử lỗ trống sinh ra do ánh sáng kích thích. Trên thực tế phản ứng số (2), (3), (5), (6) xảy ra tương đối nhanh nên photon ánh sáng kích thích được chuyển sang dạng năng lượng nhiệt. Do sự kết hợp của hiện tượng này, CeO_2 không thể hiện bất kỳ hiện tượng quang phân hủy nào trong lớp phủ từ đó giúp kéo dài tuổi thọ lớp phủ lên nhiều lần. Bên cạnh đó, CeO_2 còn thể hiện đặc tính trong suốt trong phổ khả kiến cao hơn từ 400 đến 800 nm so với TiO_2 . Qua các giải thích ở trên, chúng ta cũng có thể hiểu được rằng vì sao nano CeO_2 lại được sử dụng làm chất bổ sung với mục đích tăng cường khả năng kháng tia UV (hay khả năng chống chịu thời tiết) cho các lớp phủ polyme trong rất nhiều nghiên cứu gần đây.

1.5.2.2. Tình hình nghiên cứu trong nước về vật liệu nano trên cơ sở CeO_2

Vật liệu đất hiếm nói chung và vật liệu CeO_2 nói riêng không còn xa lạ gì đối với các nhà nghiên cứu trong nước. Loại vật liệu này đã được các nhóm nghiên cứu mạnh thuộc Đại học Quốc gia Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam quan tâm từ rất lâu. Vật liệu nano trên cơ sở CeO_2 được ứng dụng với nhiều mục đích khác nhau như làm vật liệu xúc tác xử lý các chất hữu cơ độc hại, các chất ô nhiễm trong nước, khí thải. Ví dụ như nhóm nghiên cứu TS. Phạm Tiến Đức đã ứng dụng vật liệu $CeO_2@SiO_2$ trong xử lý các chất kháng sinh, metyl xanh [80]. Đặc biệt, nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Đào Ngọc Nhiệm đã nghiên cứu tổng hợp các vật liệu như nano CeO_2 , $La_2O_3-CeO_2$, $CeO_2-Fe_2O_3$, $CeO_2-Al_2O_3$, $CuO-CeO_2$ và ứng dụng chúng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xử lý chất ô nhiễm [81–83], xử lý khí, oxy hóa khí [84,85].

Các nghiên cứu ứng dụng CeO_2 cho lớp phủ polyme còn tương đối hạn chế. Cho đến những năm gần đây các nghiên cứu sử dụng vật liệu nano trên cơ sở CeO_2 làm chất phụ gia cho các lớp phủ polyme mới được quan tâm nhiều [86,87]. Như nhóm nghiên cứu PGS.TS. Đào Ngọc Nhiệm đã ứng dụng các loại vật liệu như CeO_2-TiO_2 , CeO_2 ứng dụng trong các lớp phủ epoxy, PU [9,18]. Nhóm nghiên cứu GS.TS. Trần Đại Lâm đã ứng dụng vật liệu $SiO_2@Ce$ để chống ăn mòn cho thép hiệu quả [87]. Kết quả cho thấy rằng, chỉ cần một lượng nhỏ vật liệu nano được phân tán vào các lớp phủ, hiệu quả bảo vệ của lớp phủ khỏi các tác nhân ăn mòn hay tia UV đều tăng lên rõ rệt.

Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây đều chỉ ra rằng việc sử dụng nano CeO₂ tồn tại một số vấn đề như xu hướng kết tụ mạnh do kích thước hạt tương đối nhỏ. Do đó, khả năng tái sử dụng sẽ giảm rõ rệt đối với ứng dụng làm xúc tác và gây khó khăn trong việc phân tán vào nền polyme đối với ứng dụng làm chất phụ gia. Ngoài ra, khả năng quang xúc tác mạnh mẽ của CeO₂ khi có mặt của độ ẩm ngoài trời trong thời gian dài sẽ là nguyên nhân dẫn đến sự xuống cấp của polyme (phương trình (7)-(8)). Các lỗ trống h^+ sẽ phản ứng với hơi ẩm và sinh ra gốc tự do. Thêm vào đó, CeO₂ tương đối đắt đỏ so với một số loại vật liệu khác.



Do đó, việc phát triển các hệ vật liệu trên cơ sở CeO₂ cho lớp phủ PU là điều cần thiết. Việc này sẽ giải quyết các hạn chế của CeO₂ thông qua kết hợp các vật liệu có hoạt động xúc tác thấp hơn, phát triển vật liệu có hiệu quả cao hơn trong môi trường khắc nghiệt và rẻ hơn. Ngoài ra, điều này còn giúp phát triển các vật liệu phù hợp cho các ứng dụng đặc thù. Bằng cách đa dạng hóa sự chọn lọc đối với vật liệu dùng trong lớp phủ PU, các nhà sản xuất có thể thiết kế sản phẩm riêng cho phù hợp với nhu cầu của các ngành công nghiệp và môi trường khác nhau.

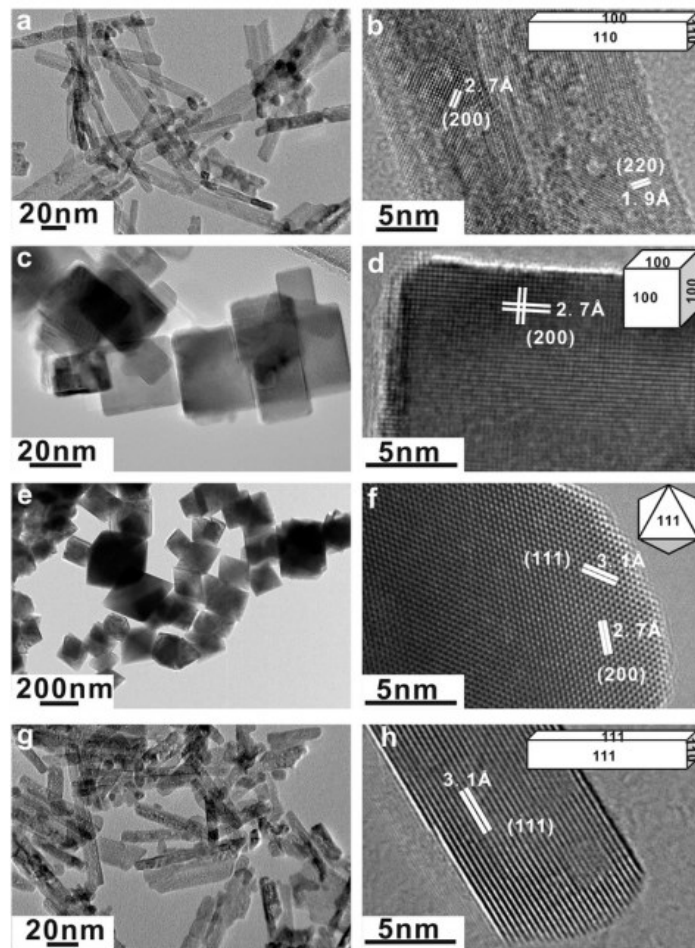
Một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng nhất bao gồm việc sử dụng vật liệu nền SiO₂, với các tính chất như độ bền hóa học cao và chi phí rất thấp. Không những thế việc sử dụng SiO₂ còn mang lại các hiệu ứng tuyệt vời khác như khả năng tăng độ bền cơ lý tính [55,88], khả năng kỵ nước cho bề mặt lớp phủ [89]. Ngoài ra, tinh thể SiO₂ cũng có chứa các lỗ trống có thể nhốt giữ các electron sinh ra giúp giảm sự ảnh hưởng của tia UV [10,90]. Tuy nhiên, điểm yếu của hạt nano nói chung là phân tán kém trong nền polyme và kém dần theo sự giảm kích thước hạt. Các nghiên cứu trước đây đều cố gắng biến tính bề mặt của SiO₂ nhằm tăng cường khả năng phân tán của SiO₂. Có nhiều báo cáo đã chỉ ra rằng sự kết hợp giữa CeO₂, SiO₂ làm tăng khả năng phân tán trong nền polyme. Như nhóm Ye và cộng sự đã đính CeO₂ lên bề mặt hạt nano SiO₂ nhằm tăng cường khả năng phân tán cũng từ đó tăng cường khả năng kháng tia UV của lớp phủ fluorinated polyacrylate [91]. Hay như nhóm Xuwen và cộng sự, Wang và cộng sự đã tổng hợp CeO₂@SiO₂ với cấu trúc lõi vỏ nhằm tăng khả năng phân tán cũng như khả năng chống mài mòn cho polyme [92,93]. Tuy nhiên vật liệu thu được kích thước có thể lên tới 360 nm [91], điều này có thể làm lớp phủ bị thay đổi màu sắc nhiều.

Ngoài ra, Fe₂O₃ cũng là một loại vật liệu rẻ tiền, bền, thân thiện với môi trường đã được sử dụng để tăng cường độ bền nhiệt cho nhiều loại polyme khác nhau [94,95].

Thêm vào đó, việc sử dụng Fe_2O_3 còn mang lại các tính chất có lợi khác như độ chịu mài mòn, độ bám dính cho lớp phủ polyme [96]. Palimi và cộng sự đã báo cáo rằng việc xử lý bề mặt bằng silan của nano- Fe_2O_3 đã dẫn đến sự cải thiện đáng kể về tính chất cơ học của lớp phủ PU. Sự cải thiện rõ rệt nhất khi nano- Fe_2O_3 được biến tính với 3g silan/5g hạt nano [96]. Bên cạnh đó, việc chuyển hóa qua lại giữa $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng giúp tăng cường lỗ trống oxy giúp bẫy các electron trong quá trình quang sinh của CeO_2 được hiệu quả hơn [97]. Qua đó gián tiếp tăng cường hiệu quả kháng tia UV cho lớp phủ PU có chứa CeO_2 .

Qua đó cho thấy, các nhà khoa học đang tích cực tìm kiếm các lựa chọn thay thế hiệu quả và bền vững cho CeO_2 để đáp ứng nhu cầu đang tăng của thị trường. Chính vì lẽ đó, việc kết hợp giữa CeO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 có thể mang lại những hiệu ứng cộng hợp từ ưu điểm của chúng. Vật liệu được tạo thành có sự phân tán tốt hơn, hiệu ứng kháng tia UV tốt hơn đồng thời tính chất cơ lý tính cũng được cải thiện.

1.5.3. Tổng hợp vật liệu nano trên cơ sở CeO_2



Hình 1.7. Ảnh TEM và HR-TEM của tinh thể nano CeO_2 được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt: (a và b) các thanh nano; (c và d) khối nano; (e và f) bát diện; (g và h) thanh nano được bao bọc bởi các mặt phẳng (111) và (110) [98].

Nhiều phương pháp khác nhau đã được tiến hành để tổng hợp các CeO₂ bao gồm thủy phân, lắng đọng nhiệt, sol-gel, tổng hợp hóa âm, thủy nhiệt và dung môi [64]. Vấn đề mấu chốt là việc điều khiển hình thái hạt cho phép chọn lọc các mặt có khả năng phản ứng cao hơn, làm giàu và điều chỉnh các vị trí tâm hoạt động. Sự kết hợp bề mặt tối ưu và vùng hoạt động xúc tác này cải thiện đáng kể độ ổn định, độ chọn lọc và khả năng hoạt động của CeO₂. Do tiếp xúc có chọn lọc các mặt cần thiết, các hạt nano có hình thái dị hướng ở cấp độ nano có tác động đáng kể đến hiệu suất của phản ứng [99]. Do đó, hiệu quả xúc tác của CeO₂ có liên quan chặt chẽ đến hình thái của nó. Các cấu trúc nano-ceria, chẳng hạn như hạt nano (NP), dây nano, ống nano (**Hình 1.7**), đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau bao gồm kết tủa, nhiệt phân phun, phản ứng thủy nhiệt, nhiệt dung môi [100,101].

Bảng 1.4 đưa ra một số ví dụ về phương pháp tổng hợp và hình dạng cũng như ứng dụng của nano CeO₂ thu được.

Bảng 1.4. Các phương pháp tổng hợp nano CeO₂ với các hình thái khác nhau.

Hình thái	Phương pháp tổng hợp	Phản ứng	Tài liệu tham khảo
NPs	Kết tủa	Phân hủy phenol	[102]
Nano đĩa	Hóa ướt thông thường	Phân hủy thuốc nhuộm	[103]
Nano ống	Thủy nhiệt	Phân hủy Rhodamine B	[104]
Nano thanh, Nano dây	Lắng đọng điện hóa	Phân hủy methyl da cam	[105]
Dạng hoa	Thủy nhiệt	Hấp thụ As và Cr	[106]
Dạng san hô	Tự phản ứng sử dụng amino axit làm khung	–	[107]
Khối rỗng	Phương pháp solvothermal	Phân hủy acetaldehyde	[108]
Khối rỗng	Phương pháp sol-gel	Phân hủy Rhodamine B	[100]

Nano CeO₂ có thể được tổng hợp bằng nhiều con đường khác nhau tùy vào mục đích của nghiên cứu. Với mỗi loại cấu trúc, nano CeO₂ cũng thể hiện khả năng xúc tác khác nhau. Chính vì đó, việc lựa chọn phương pháp phù hợp là hết sức cần thiết. Trong luận văn này, vật liệu nano trên cơ sở CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel bởi một số đặc tính ưu việt như dễ dàng tổng hợp đi từ những tiền

chất rẻ tiền, không cần sử dụng các chất hoạt động bề mặt cũng như điều kiện phản ứng đơn giản. Bên cạnh đó, với hình dạng cầu nhỏ thì các CeO₂ NPs giúp tăng cường hiệu quả kháng tia UV và dễ dàng phân tán trong nền PU hơn. Tuy nhiên, các phương pháp tổng hợp khác vẫn được đề cập đến trong chương này để có cái nhìn tổng quát hơn về các phương pháp tổng hợp vật liệu nano.

1.6. Phương pháp phân tán vật liệu nanocomposite trong nền polyurthane

Một trong những điểm quan trọng nhất trong quá trình thiết kế và chuẩn bị vật liệu nanocomposite dựa trên nền PU là đạt được sự phân tán đồng đều, đồng nhất của các hạt nano trong lớp phủ PU cuối cùng. Người ta biết rằng các hạt nano có xu hướng dễ dàng kết tụ trong môi trường nước hoặc ma trận polymer do tỷ lệ diện tích bề mặt/kích thước hạt lớn, sức căng bề mặt cao và tính chất không tương thích với nước hoặc hầu hết các nền polyme. Các phương pháp điển hình như trộn cơ học, siêu âm, quy trình tạo gel, phân tán có chất hoạt động bề mặt hỗ trợ hoặc biến đổi bề mặt của hạt nano có thể được sử dụng để đạt được độ phân tán thích hợp. Có thể thực hiện việc kết hợp tại chỗ các hạt nano vào PU bằng cách thêm chúng vào hỗn hợp phản ứng trong các giai đoạn tổng hợp khác nhau như trộn trước với isocyanate hoặc polyol trước khi tổng hợp hoặc đưa vào prepolymer trong quá trình tổng hợp prepolymer, hòa tan prepolymer, mở rộng chuỗi, hoặc bước phân tán [24]. Việc sử dụng các hạt nano được chức năng hóa phù hợp có thể cho phép chúng liên kết cộng hóa trị với khung PU để thu được lớp phủ nanocomposite loại nhựa nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn (liên kết ngang) tùy thuộc vào mức độ của hạt nano và thành phần hóa học của PU [109]. Việc kết hợp các hạt nano trước bước phân tán cũng có thể đạt được hiệu quả [24]. Tuy nhiên, điều quan trọng là phải đảm bảo rằng các hạt nano có độ ẩm tối thiểu. Ngoài ra, diện tích bề mặt, kích thước và chức năng bề mặt của hạt nano phải phù hợp để có thể duy trì sự ổn định của nền PU trong quá trình tạo lớp phủ. Chỉ khi sự kết hợp giữa PU và vật liệu ổn định trong lớp phủ thì các đặc tính vượt trội và các chức năng mới được hình thành [110]. Cần có sự so sánh các tính chất đặc trưng với lớp phủ đối chứng (lớp phủ PU không biến tính, trước khi kết hợp hạt nano) để cho thấy sự khác biệt về tính chất của vật liệu mới thu được.

Để thu được vật liệu nanocomposite polyme với các đặc tính được cải thiện hơn so với polyme gốc, rất nhiều nỗ lực đã được thực hiện để tìm phương pháp điều chế phù hợp vì chúng có thể ảnh hưởng lớn đến trạng thái phân tán của vật liệu nano trong nền polyme. Trên thực tế, có ba phương pháp được sử dụng để phân tán vật liệu nanocomposite vào nền polyme bao gồm phương pháp xử lý nóng chảy, phương pháp pha trộn dung dịch và phương pháp trùng hợp tại chỗ.

1.6.1. Phân tán vật liệu nano bằng phương pháp xử lý nóng chảy

Phương pháp xử lý nóng chảy này được áp dụng rộng rãi cho nhiều loại polyme thương mại, từ polyme có độ phân cực cao đến phân cực nhẹ (ethylene terephthalate) và polystyrene (về cơ bản là không phân cực). Trong quá trình xử lý nóng chảy, lực khuấy cao sẽ đẩy nhanh quá trình phân tán vật liệu nano dưới nhiệt độ cao trên điểm nóng chảy của polyme. Ví dụ, trong công trình của Krause, vật liệu tổng hợp polyamid (PA)/MWCNTs được điều chế thông qua phương pháp xử lý nóng chảy quy mô nhỏ với các điều kiện khác nhau, chẳng hạn như thời gian trộn, tốc độ quay và nhiệt độ xử lý [111]. Người ta nhận thấy rằng độ phân tán của MWCNT của vật liệu thay đổi đáng kể với các điều kiện trộn khác nhau. Thời gian trộn lâu, tốc độ quay thấp và nhiệt độ xử lý cao được chứng minh là điều kiện tốt nhất, dẫn đến điện trở suất tối thiểu của vật liệu với 5% trọng lượng PA/MWCNTs. Phương pháp xử lý nóng chảy cũng phù hợp để phân tán SiO₂, nanoclay vào nền PU. Phương pháp này khá phổ biến trong lĩnh vực công nghiệp vì thân thiện với môi trường và tiết kiệm do không sử dụng dung môi. Tuy nhiên, người ta nhận thấy rằng quá trình nấu chảy không hiệu quả lắm trong việc phân tán vật liệu nano carbon trong nền polyme. Ngoài ra, nó bị giới hạn ở hàm lượng tải thấp của vật liệu nano. Thêm vào đó, các điều kiện xử lý nóng chảy phải được nghiên cứu để đạt được độ phân tán và tính chất tối ưu cho mỗi loại vật liệu nano.

1.6.2. Phân tán vật liệu nano bằng phương pháp pha trộn dung dịch

Về mặt phân tán đồng nhất các vật liệu nano trong nền polyme, phương pháp trộn dung dịch được chứng minh là rất hiệu quả. Trước hết, vật liệu nano cần được phân tán trong một dung môi nhất định trước khi trộn với dung dịch polyme, độ hòa tan và độ ổn định của vật liệu nano trong dung môi có tầm quan trọng rất lớn. Chính vì vậy, chức năng hóa bề mặt của vật liệu nano (cộng hóa trị hoặc không cộng hóa trị) đã trở thành một con đường đầy hứa hẹn để tạo ra sự phân tán đồng nhất. Ví dụ như, GO có tính ưa nước cao và có thể dễ dàng phân tán trong nước và tạo thành huyền phù keo ổn định. Do đó, GO là vật liệu nano hấp dẫn với các polyme tan trong nước như PVA và chitosan. Ví dụ, Liang và cộng sự đã điều chế vật liệu tổng hợp GO/PVA bằng phương pháp trộn dung dịch đơn giản với nước dùng làm dung môi [112]. Các tấm GO được quan sát thấy phân tán mịn trong nền PVA và sự truyền ứng suất hiệu quả được tìm thấy giữa GO và PVA. Tính chất cơ học của vật liệu tổng hợp GO/PVA đã được cải thiện đáng kể, với độ bền kéo tăng 76% (từ 49,9 lên 87,6 MPa) và tăng 62% (từ 2,13 lên 3,45 GPa) trong mô đun Young với hàm lượng của GO chỉ 0,7% khối lượng. GO cũng được phân tán vào nền PU theo phương pháp này với việc sử dụng dimethyl furan làm dung môi. Sau khi được hòa tan với sự hỗ trợ của rung

siêu âm, lớp phủ thu được bằng phương pháp phủ nhúng hoặc phủ quay và làm bay hơi dung môi. Tuy nhiên, phương pháp pha trộn dung dịch này cần sử dụng lượng dung môi lớn cho phương pháp này dẫn đến giá thành cao và tác động tiêu cực đến môi trường, không thuận lợi cho việc sản xuất quy mô công nghiệp.

1.6.3. Phân tán vật liệu nano bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ

Phương pháp trùng hợp tại chỗ được cho là có thể áp dụng để chế tạo vật liệu polyme có hàm lượng vật liệu nano cao, chẳng hạn như tổng hợp polypropylene, epoxy [54,113]. Phương pháp này thường liên quan đến việc trộn vật liệu nano với monome, prepolymer hoặc dung dịch của chúng để vật liệu nano tham gia vào quá trình trùng hợp polyme. Các liên kết cộng hóa trị thường được tạo ra giữa vật liệu nano và nền polyme trong phương pháp này, tạo ra các tương tác bề mặt mạnh mẽ giữa chúng. Ngoài ra, do độ nhớt của dung dịch monome hoặc monome thấp nên dễ dàng thu được sự phân tán vật liệu nano đồng nhất hơn so với phương pháp trộn dung dịch đã được bàn luận ở trên. Tuy nhiên, việc phân tán vật liệu nano trước quá trình trùng hợp polyme có thể có tác động bất lợi đến quá trình tổng hợp, dẫn đến giảm trọng lượng phân tử của chuỗi polyme hoặc làm chậm quá trình đóng rắn của isocyanate. Vì vậy, phương pháp này đòi hỏi điều kiện tổng hợp rất nghiêm ngặt. Để hình thành các liên kết cộng hóa trị với nền polyme, các vật liệu nano thường được chức năng hóa trước khi trộn. Ví dụ, Tseng và cộng sự đã báo cáo các vật liệu tổng hợp MWCNT/epoxy được điều chế thông qua phương pháp trùng hợp liên tục [114]. Các MWCNT được chức năng hóa bằng maleic anhydrit (MA), chất này được chứng minh là dính trên bề mặt của chúng. Do phản ứng giữa các MWCNT@MA và chất đóng rắn diamine, các MWCNT@MA được liên kết cộng hóa trị với nền epoxy. MWCNTs/epoxy composite cuối cùng đã thể hiện những cải tiến lớn về cả tính chất cơ học và tính dẫn điện. Chỉ với 1% trọng lượng của các MWCNT@MA, độ bền kéo và mô đun của hỗn hợp đã tăng lần lượt hơn 50% và 100%. Ngoài ra, độ dẫn điện của hỗn hợp với 1% trọng lượng MWCNT@MA đã tăng lên $2,6 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$, cao hơn hai lần so với epoxy nguyên bản [114]. Hầu hết các loại vật liệu nano đều có thể được phân tán vào nền polyme bằng phương pháp này ví dụ như GO, nano TiO₂, nano CeO₂. Với việc hỗ trợ của thiết bị nghiền, các hạt nano được phân tán rất đồng đều trong monome. Bên cạnh đó, phương pháp này không sử dụng nhiều dung môi nên có thể áp dụng ở quy mô công nghiệp dễ dàng. Do tính ưu việt của phương pháp này nên nó được lựa chọn làm phương thức tổng hợp lớp phủ PU trong luận án này. Chi tiết cách thức phân tán vật liệu vào nền PU được trình bày trong Chương 2.

Trên cơ sở phân tích tài liệu tổng quan về phụ gia vô cơ cho lớp phủ PU và kế thừa các kết quả nghiên cứu trước đây của tập thể, tác giả sẽ tập trung vào một số nội dung chính sau:

- Nghiên cứu xây dựng quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.
- Nghiên cứu biến tính vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 vào lớp phủ PU và đánh giá đặc trưng, tính chất của lớp phủ PU tổng hợp được.

Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Tất cả các hóa chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu trong luận án này bao gồm polyvinyl alcohol (PVA, $M=145000 \text{ g.mol}^{-1}$, 99%, Merck), xeri(III) nitrat hexahydrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck), tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99%, Merck), sắt(III) nitrat nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck), dung dịch amoni hydroxit 25% (NH_4OH , Merck) và axit axetic (CH_3COOH , 99%, Merck). Hóa chất được sử dụng để chuẩn bị màng polyurethane là diisocyanate (Desmodur® Z 4470 MPA/X), hai polyol acrylic (Acrylic AC-3252 và Olester AO-529), và các dung môi hữu cơ khác. Chúng được sản xuất theo chất lượng công nghiệp từ các nguồn thương mại, chẳng hạn như BASF Việt Nam, TOP Solvent Việt Nam, Evonik Singapore, Covestro Hồng Kông và Hunan Chemical China. Tất cả các hóa chất đều được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

2.1.2. Thiết bị và dụng cụ

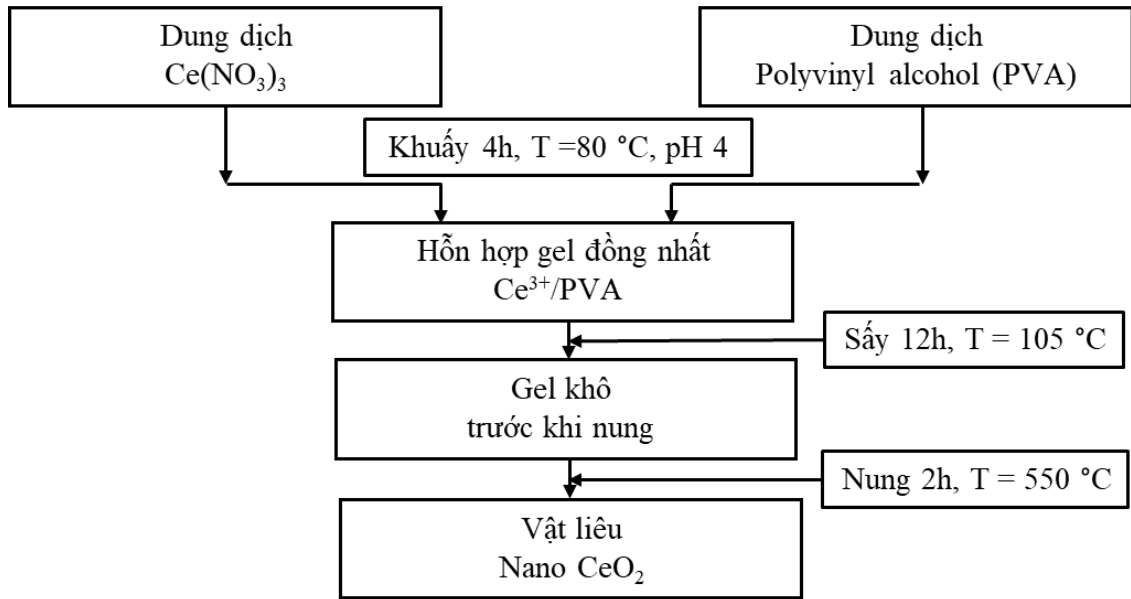
Thiết bị được sử dụng trong luận án này bao gồm: Lò nung Nabertherm 30-3000 °C (Đức), tủ sấy Memmert UN110 (Đức), tủ hút ATV-FH1200 (Việt Nam), cân điện tử 10^{-4} Ohaus PRseries (Mỹ), máy khuấy từ gia nhiệt IKA Ceramag Midi (Hà Lan), nhiệt kế thủy ngân, máy khuấy Hidrolen 1300 rpm (Nhật). Máy đo pH SevenCompact™ pH/Ion Meters (S220, METTLER TOLEDO®, Mỹ). Các dụng cụ bao gồm: Cốc chịu nhiệt 50-500 mL, bình định mức 10-1000 mL, pipette.

Các thí nghiệm tổng hợp vật liệu nano được thực hiện tại Phòng Vật liệu vô cơ, Viện khoa học vật liệu. Trong khi đó, các thí nghiệm về phân tán vật liệu nano vào nền PU và xác định các đặc trưng tính chất của lớp phủ như cơ lý tính, độ bóng, độ lệch màu được thực hiện tại nhà máy EASON URAI Việt Nam. Ngoài ra thí nghiệm về gia tốc thời tiết trong tủ thời tiết QUV với mục đích kiểm chứng khả năng chống chịu của lớp phủ PU cũng được thực hiện tại nhà máy này.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu nano CeO_2 , nano Fe_2O_3 , nano SiO_2

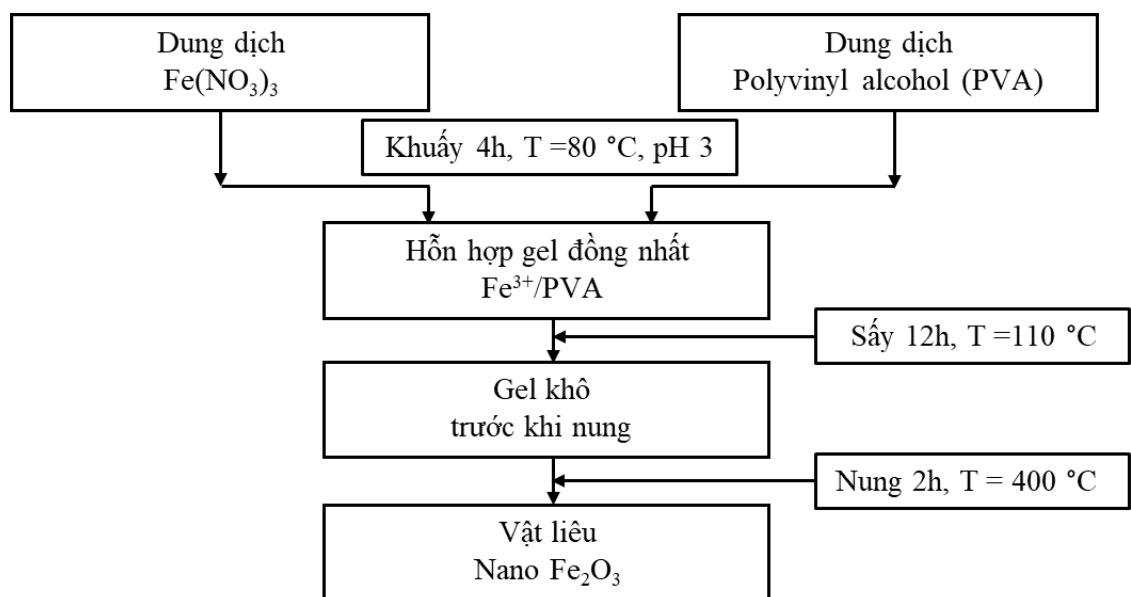
Hạt nano CeO_2 được tổng hợp bằng phương pháp đốt gel sử dụng PVA làm tiền chất và $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ bởi tính chất ưu việt của nó như phương pháp chuẩn đơn giản, vật liệu tổng hợp được có kích thước ổn định, thời gian tổng hợp tương đối ngắn. Quy trình chi tiết đã được mô tả ở một số nghiên cứu của Dao và cộng sự công bố trước đó [9] và được tóm tắt theo **Hình 2.1**.



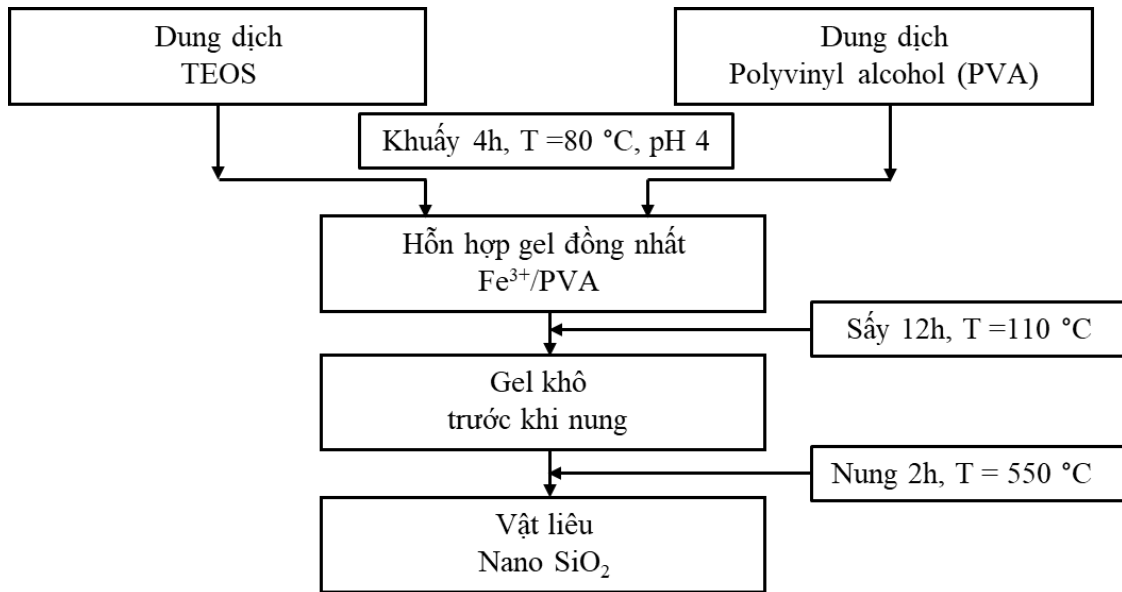
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp nano CeO₂ sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA.

Điều kiện cụ thể cho các bước thí nghiệm được thực hiện như sau:

- Cân 8,68 g Ce(NO₃)₃.6H₂O được thêm vào 52,8 ml dung dịch PVA 5,0%. Độ pH được điều chỉnh đến 4,0 bằng cách thêm dung dịch HNO₃ 0.1M và NH₄OH 25%. Hỗn hợp được khuấy ở 80 °C trong 4 giờ cho đến khi tạo thành gel đồng nhất.
- Hỗn hợp thu được được làm khô ở nhiệt độ 110 °C trong 12h để loại bỏ nước thu được gel khô trước khi đem nung.
- Gel khô được nung trong 2h, nhiệt độ nung 550 °C để thu được nano CeO₂.
- Sau đó, phân tán vật liệu nano CeO₂ thu được vào nền PU bằng phương pháp trùng hợp liên tục.



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp nano Fe₂O₃ sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA.



Hình 2.3. Quy trình tổng hợp nano SiO₂ sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA.

Tương tự như quy trình tổng hợp nano CeO₂, các hạt nano Fe₂O₃, và nano SiO₂ trong luận án này cũng được tổng hợp từ phương pháp đốt cháy gel với các bước thực hiện tương tự và điều kiện phản ứng được thể hiện như trên **Hình 2.2** và **Hình 2.3**. Đối với hạt nano Fe₂O₃, 8,08 g Fe(NO₃)₃.9H₂O và pH 3 được áp dụng. Trong khi đó, 186 ml TEOS và pH 4 được sử dụng để tổng hợp hạt nano SiO₂.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu CeO₂-SiO₂

Vật liệu CeO₂-SiO₂ (CS-NC) cũng được tổng hợp bằng phương pháp đốt gel. Quy trình tổng hợp được miêu tả như sau: 0,434 g Ce(NO₃)₃.6H₂O và 0,208 g Si(OC₂H₅)₄ (tỷ lệ mol 1:1) được thêm vào 55,8 ml dung dịch PVA 5,0%. Độ pH được điều chỉnh đến 4,0 bằng cách thêm dung dịch CH₃COOH 1M và NH₄OH 25%. Hỗn hợp này được khuấy ở 80 °C trong 4 giờ cho đến khi tạo thành gel đồng nhất. Gel được sấy khô ở 105 °C trong 8 giờ trước khi được nung ở 550 °C, 650 °C, 750 °C và 850 °C trong 2 giờ để khảo sát sự hình thành pha vật liệu CS-NC từ đó làm cơ sở để lựa chọn điều kiện tổng hợp tối ưu cho vật liệu.

Từ kết quả thu được, vật liệu thu được ở nhiệt độ nung 650 °C (CS650) được lựa chọn sử dụng để nghiên cứu khả năng tăng cường tính chất chống chịu thời tiết của lớp phủ PU.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂

2.2.3.1. Tổng hợp hạt SiO₂

Dung dịch PVA 5% được chuẩn bị bằng cách pha 0,558 g PVA vào 10,6 g nước (10,6 ml). Thêm vào dung dịch này 186 ml Si(OC₂H₅)₄, khuấy liên tục bằng

khuấy từ. Độ pH của dung dịch được điều chỉnh thành 4,0 bằng cách thêm dung dịch CH_3COOH 1M và dung dịch NH_4OH 25%. Hỗn hợp này được khuấy ở 80°C trong 4 giờ cho đến khi tạo thành gel trong suốt. Gel được sấy khô ở 110°C trong 12 giờ trước khi nung ở 550°C trong 2 giờ (**Hình 2.3**).

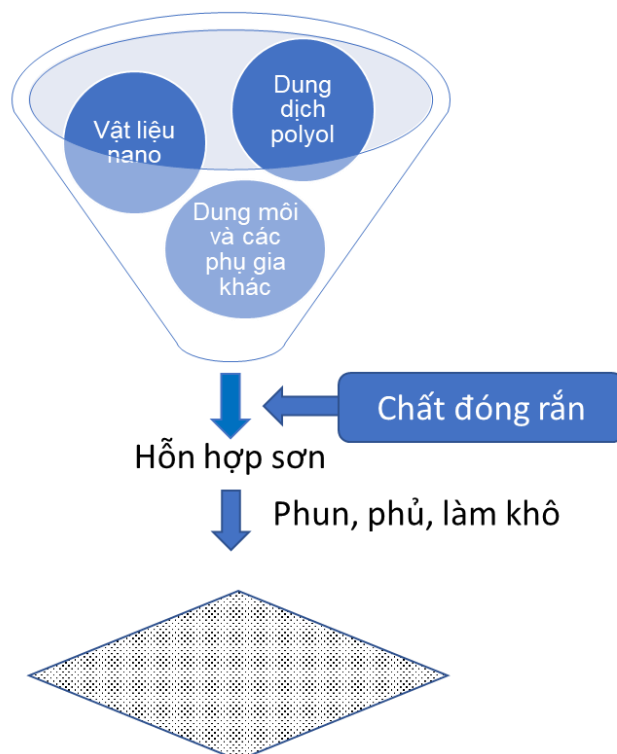
2.2.3.2 Chế tạo hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$

0,434 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol 1:1) được thêm vào 55,8 ml dung dịch PVA 5,0%. Độ pH 4,0 của dung dịch được điều chỉnh bằng cách thêm dung dịch CH_3COOH 1M và dung dịch NH_4OH 25%. Sau đó bổ sung thêm 2,99 g hạt SiO_2 đã được tổng hợp từ bước trước. Hỗn hợp này được khuấy ở 80°C trong 4 giờ cho đến khi tạo thành gel đồng nhất. Gel được sấy khô ở 105°C trong 8 giờ trước khi nung ở 550°C , 650°C , 750°C và 850°C trong 2 giờ để khảo sát sự hình thành pha vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ (CFS-NC) từ đó làm cơ sở để lựa chọn điều kiện tổng hợp tối ưu cho vật liệu CFS-NC.

Cuối cùng, nhiệt độ nung 550°C là nhiệt độ được lựa chọn để tổng hợp vật liệu CFS-NC. Bột nano thu được sau quá trình tổng hợp được nghiền mịn, vật liệu thu được có kích thước dưới 50 nm.

2.2.4. Phân tán vật liệu nano vào lớp phủ polyurethane

Quy trình phân tán vật liệu nano vào hệ sơn PU được thể hiện một cách ngắn gọn như trên **Hình 2.4**.

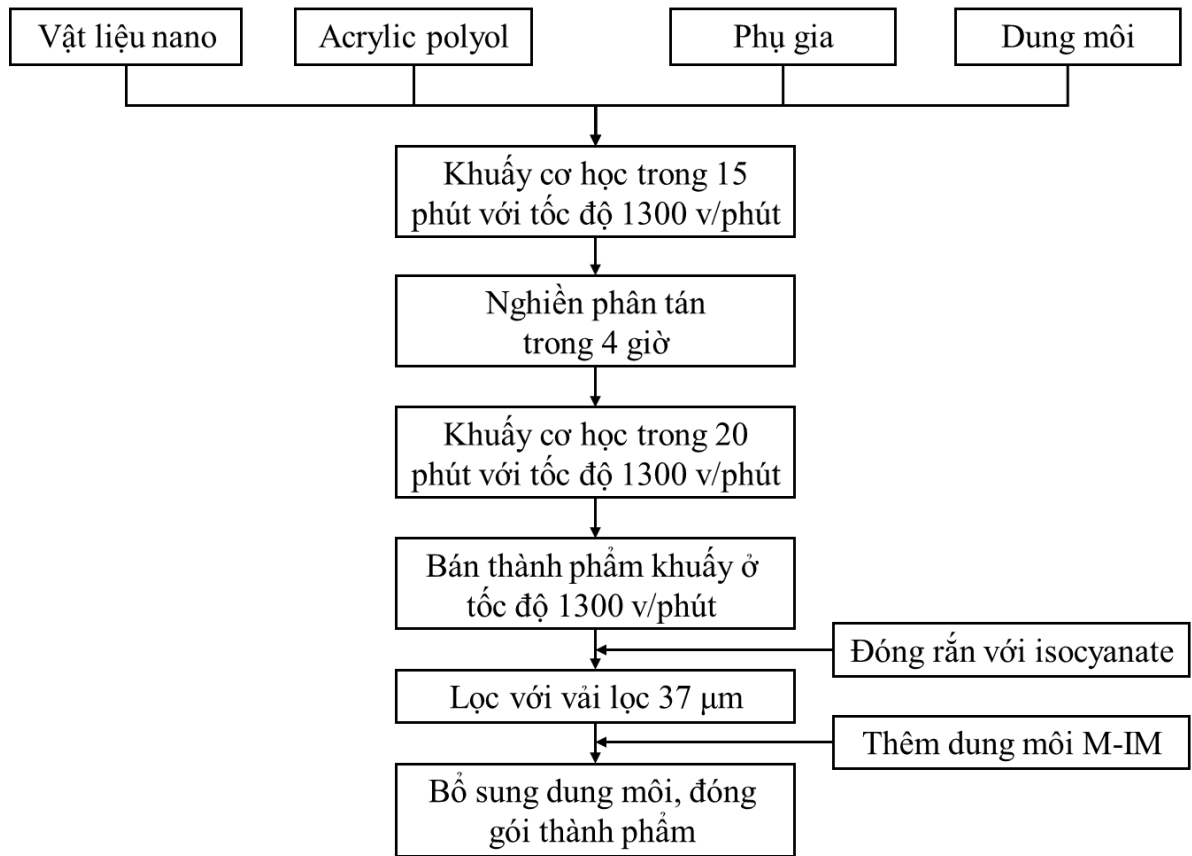


Hình 2.4. Sơ đồ phân tán vật liệu nano vào hệ sơn PU.

Cân một lượng tương ứng các hạt nano CeO_2 , nano SiO_2 , hoặc nano Fe_2O_3 đã được tổng hợp ở phần trước. Sau đó phân tán trong acrylic polyol, dung môi và chất phụ gia hỗ trợ nghiền. Sau khi khuấy cơ học trong 15 phút, hỗn hợp được nghiền tám vòng (30 phút.vòng⁻¹). Khi hỗn hợp được đưa vào huyền phù, hỗn hợp được lọc qua bộ lọc 37 μm và điều chỉnh bằng dung môi đến 100 g. Sau đó, sơn gốc được trộn với chất đóng rắn isocyanate và dung môi trong 30 phút bổ sung, độ nhớt của hỗn hợp đạt được là $12,5 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Hỗn hợp được phun bằng súng sơn IWATA W71 lên cellophane để kiểm tra các tính chất cơ học và khả năng kháng tia UV.

2.2.4.1. Phân tán vật liệu nano CeO_2 vào lớp phủ polyurethane

Phân tán vật liệu nano CeO_2 vào hệ sơn PU được trình bày như sau:



Hình 2.5. Sơ đồ phân tán vật liệu nano CeO_2 vào hệ sơn PU.

Quy trình phân tán vật liệu nano CeO_2 vào hệ sơn polyurethan được thể hiện như trên **Hình 2.5**. Cụ thể hơn, cân một lượng bột nano CeO_2 khuấy đều trong 60 g nhựa acrylic polyol, thêm 27 g dung môi M-IM (**Bảng 2.1**), 1g phụ gia trợ nghiền. Khuấy đều học hỗn hợp trong 15 phút với tốc độ 1300 vòng.phút⁻¹. Sau đó đem hỗn hợp vào trong máy nghiền, hỗn hợp được nghiền 8 lượt (30 phút.vòng⁻¹) ở tốc độ 1300 vòng.phút⁻¹. Sau khi khuấy đều, hỗn hợp được kiểm tra cấp hạt bằng thước gạt. Nếu chỉ số đọc được nhỏ hơn 5 μm có nghĩa là mẫu bán thành phẩm đã xong. Bơm

toàn bộ paste ra thùng đựng và khuấy đều đồng thời bổ xung dung môi M-IM sao cho hỗn hợp đủ 100%, kiểm tra lại thông số hàm rắn, điều chỉnh bằng dung môi cho đến khi đạt tiêu chuẩn, lọc qua vải lọc 37 μm và đóng thùng. Các khối lượng khác nhau của vật liệu nano CeO_2 với cùng dung môi và các thành phần khác, tương ứng là 0,1 wt%; 0,2 wt%; 0,3 wt%; 0,4 wt%; 0,5 wt%; 1,0 wt%; 1,5 wt%; và 2,5 wt% (kí hiệu mẫu tương ứng với hàm lượng nano CeO_2 là **PU-Ce0.1**, **PU-Ce0.2**, **PU-Ce0.3**, **PU-Ce0.4**, **PU-Ce0.5**, **PU-Ce1.0**, **PU-Ce1.5**, và **PU-Ce2.5**).

2.2.4.2. Phân tán vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ vào lớp phủ polyurethane

Tương tự như vậy, quy trình phân tán vật liệu composite CS-NC (hoặc CFS-NC) vào PU cũng được thực hiện tương tự. 100 g hỗn hợp một được chuẩn bị theo quy trình như sau. Một polyol (Acrylic AC-3252; 30,0 wt%), một chất phụ gia (amit axit béo cao phân tử; 0,4 wt%) và hỗn hợp các dung môi (15,0 wt%; bao gồm xylene, Topsol A100/A150, Shellsol A100/A150, cyclohexanone, propylene glycol methyl ether acetate, butyl carbitol và diethylene glycol butylether) đã được thêm vào bình (các hóa chất đã sử dụng được tóm tắt trong **Bảng 2.1**). Hỗn hợp được khuấy ở tốc độ 1300 vòng.phút⁻¹ để đạt được độ đồng nhất. Sau đó, tốc độ khuấy giảm xuống còn 500 vòng.phút⁻¹. Một lượng CS-NC (hoặc CFS-NC) thích hợp được thêm vào. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy liên tục trong 4 giờ tiếp theo ở tốc độ 500 vòng.phút⁻¹. Sản phẩm sau đó được lọc qua rây có kích thước lỗ 37 μm .

Một hỗn hợp gồm hai polyol (AC-3252; 38,5 wt% và Olester AO-529; 40,5 wt%) được cho vào bình. Hỗn hợp được khuấy ở tốc độ 1200 vòng.phút⁻¹ trong 20 phút. Sau đó, chất phụ gia (2-dimethylamino ethyl methacrylate; 0,035 wt%) và chất xúc tác (dibutyltin dilaurate; 0,010 wt%) được thêm vào. Sau đó, 16,5 % trọng lượng hỗn hợp dung môi (Solveso, propylene glycol metylete axetat và bisphenol A diglycidyl ete) và 4,46% trọng lượng hỗn hợp bột được chuẩn bị từ bước trước được thêm vào. Tiếp theo, isocyanate (Desmodur[®] Z4470MPA/X; 20,0 g) và hỗn hợp dung môi (xylene, Topsol A150, Shellsol A150, butyl acetate) được thêm vào, sau đó khuấy cho đến khi hỗn hợp đồng nhất có độ nhớt 12,5 m².s đã thu được. Hỗn hợp này được phun lên các tấm ABS bằng súng sơn ô tô, được ủ 15 phút trước khi sấy khô ở 80 ° C trong 30 phút để tạo thành các màng tương ứng có độ dày 24,5 ± 0,9 μm (**Bảng 3.4**).

Theo đó, các nồng độ nanocomposite được lựa chọn như sau: Đối với CS-NC, 0%; 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1,0%; 1,5% và 2,0% khối lượng vật liệu được sử dụng tương ứng với kí hiệu mẫu là **PU0**, **PU-CS0.1**, **PU-CS0.25**, **PU-CS0.5**, **PU-**

CS0.75, PU-CS1.0, PU-CS1.5 và PU-CS2.0. Đối với CFS-NC, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 1,5% và 2,0% khối lượng được phân tán vào nền PU tương ứng kí hiệu mẫu là **PU-CFS0.1, PU-CFS0.25, PU-CFS0.5, PU-CFS1.0, PU-CS1.5 và PU-CS2.0.**

Bảng 2.1. Hỗn hợp dung môi được sử dụng trong việc phân tán vật liệu nano

Tên hóa chất	Hàm lượng (%)
Xylene	10,00
Topsol A100, Shellsol A100	20,00
Topsol A150, Shellsol A150	20,00
MIBK	10,00
DIBK	5,00
PMA	30,00
Butyl carbital	5,00

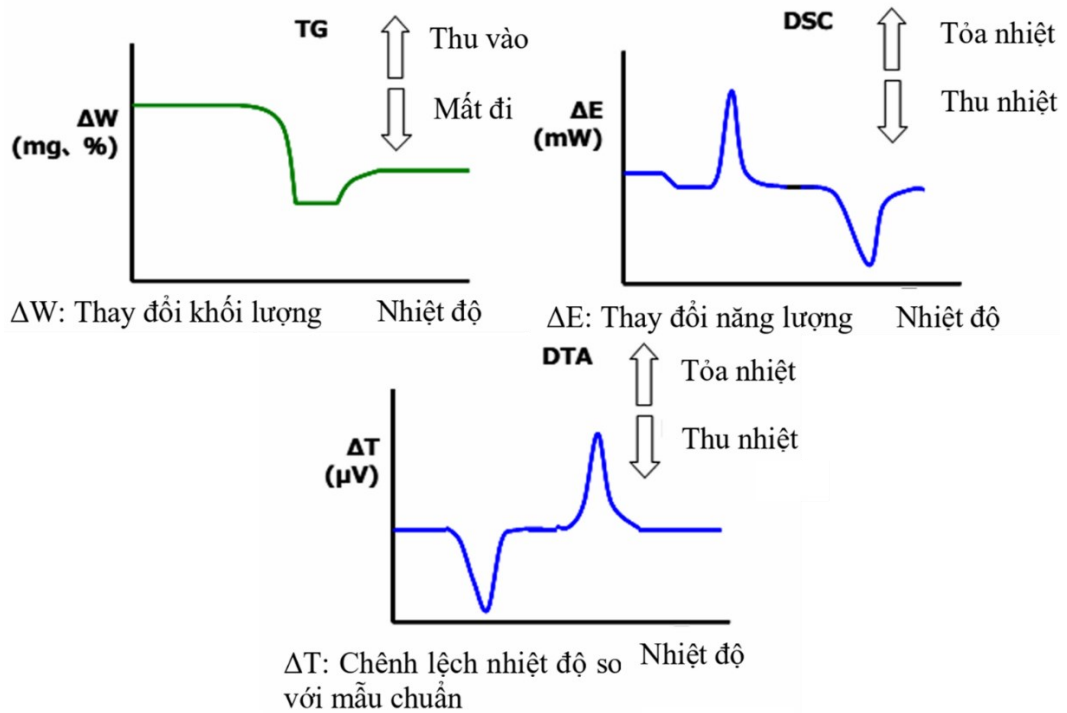
2.3. Các phương pháp phân tích cấu trúc của vật liệu

2.3.1. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA)

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là một kỹ thuật hữu ích để nghiên cứu các tính chất nhiệt và thành phần của vật liệu bằng cách ghi lại sự thay đổi khối lượng của mẫu vật liệu khi được nung nóng hoặc làm lạnh theo một chương trình nhiệt độ được kiểm soát. Các đỉnh và đáy trong đường cong tương ứng với các sự kiện như phân hủy, bay hơi hoặc oxy hóa của mẫu. **Hình 2.6** mô phỏng một số đường cơ bản được sử dụng trong phân tích nhiệt trọng lượng. Như có thể thấy rằng bên cạnh đường TG, thường có các phép phân tích khác đi cùng giúp chúng ta hiểu rõ hơn về các hiệu ứng nhiệt của vật liệu được phân tích như đường nhiệt vi sai (DTA) hoặc đường nhiệt vi sai quét (DSC). TGA-DTA cung cấp thông tin chi tiết về chuyển pha, động học phân hủy và độ ổn định nhiệt trong khi TGA-DSC hoạt động dựa trên nguyên tắc đo lường đồng thời, ghi lại cả sự thay đổi trọng lượng và dòng nhiệt trong quá trình đốt nóng có kiểm soát.

Trong luận án này, phân tích nhiệt trọng lượng thường được dùng để nghiên cứu sự thay đổi pha của vật liệu trong quá trình nung. Từ đó để lựa chọn nhiệt độ nung tối ưu cho quá trình tổng hợp vật liệu. Gel khô thu được từ **mục 2.2** được mang phân tích TGA-DTA bằng thiết bị Labsys Evo (Pháp) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trong khi đó, đối với lớp phủ **PU0**,

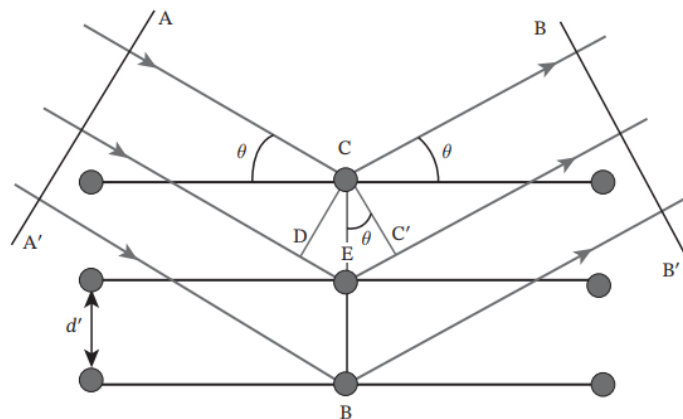
PU-CFS2.0 được nghiên cứu độ bền nhiệt bằng phương pháp TGA-DSC cũng trên cùng thiết bị. Điều kiện thực hiện thí nghiệm thường là từ nhiệt độ phòng đến 800°C, trong không khí với tốc độ gia nhiệt là 10°.phút⁻¹. Nếu như có sự thay đổi về điều kiện thì sẽ được nhắc đến trước kết quả.



Hình 2.6. Các đường cơ bản trong phân tích nhiệt trọng lượng.

2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

XRD là một phương pháp hiệu quả và không phá hủy chất. Từ kết quả phân tích XRD, chúng ta có thể thu được thông tin về cấu trúc của vật liệu đang được điều tra: pha, kết cấu, kích thước hạt, biến dạng, độ tinh thể và nhiều thông số khác. Kết quả XRD cung cấp thông tin đặc trưng cho mỗi tinh thể về sự sắp xếp tuần hoàn trong mẫu [115].



Hình 2.7. Nhiễu xạ tia X trên bề mặt tinh thể

Mô hình về sự tán xạ của tia X do cấu trúc tinh thể như được thể hiện trong **Hình 2.11**, trong đó giả sử rằng một chùm tia tới và một chùm tia tán xạ tạo ra cùng một góc θ với mặt phẳng nguyên tử. Với n là bậc nhiễu xạ, λ được biết trước và θ có thể thu được từ thực nghiệm. Khoảng cách giữa các mặt phẳng d sẽ được tính toán dựa theo phương trình Bragg (9) sau.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (9)$$

Vì mẫu bột gồm vô số vi tinh thể có hướng bất kỳ cho nên trong mẫu luôn luôn có những mặt (hkl) , với d_{hkl} tương ứng nằm ở vị trí thích hợp, tạo với chùm tia tới góc thoả mãn phương trình Bragg. Do vậy mà ta luôn quan sát được hiện tượng nhiễu xạ. Sau khi có được d_{hkl} có thể tính toán được các mặt (hkl) thông qua công thức (10) sau:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (10)$$

Trong đó: h, k, l là hằng số Miller; a là độ dài cạnh của ô lưới tinh thể.

Kích thước hạt tinh thể thu được từ nhiễu xạ tia X được tính theo công thức Scherrer (11):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (11)$$

trong đó: $\lambda(\text{Å})$: độ dài bước sóng tia X, khi dùng anot Cu

$$\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ Å.}$$

$$K \approx 0,9$$

D : kích thước hạt tinh thể (Å).

B : Bề rộng một nửa chiều cao của pic (FWHM, rad).

Các vật liệu nano sau khi tổng hợp được xác định lại đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp XRD trên thiết bị Bruker D8 Advance sử dụng Cu ($K\alpha$) làm nguồn bức xạ tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Góc quét thường từ 10° đến 80° .

2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM, TEM)

Có hai loại chính của kính hiển vi điện tử: kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Độ phân giải của kính hiển vi điện tử có thể đạt đến mức 0,1 nm giúp phát hiện những chi tiết nhỏ trong cấu trúc vi mô vật liệu. Cơ chế quang học của TEM tương tự như kính hiển vi ánh sáng truyền thống, trong khi quang học của SEM giống với kính hiển vi laser quét đồng tiêu. Sự khác

biệt giữa chúng là mô hình quang học được áp dụng, với TEM sử dụng hệ thống quang học giống như kính hiển vi ánh sáng nhưng dưới điện áp hơn 100 kV. Trong khi đó, SEM áp dụng mô hình quang học tương tự với kính hiển vi laser quét. Hệ thống SEM cho phép thu được thông tin hóa học từ mẫu vật bằng cách kết hợp với kỹ thuật khác như quang phổ phân tán năng lượng tia X (EDS) cho phép phân tích thành phần nguyên tố sâu bên trong. Một trong những đặc điểm độc đáo của SEM là khả năng tạo ra ảnh 3D của bề mặt mẫu, giúp hiểu rõ hơn về đặc tính hình thái của vật liệu.

Các vật liệu nano sau khi tổng hợp trong luận án này được xác định đặc trưng hình thái bằng phương pháp SEM, TEM trên kính hiển vi Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Trong khi đó, phân tích SEM-EDS được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị 2100 HSX JEOL (Nhật Bản). Cả hai thiết bị đều được vận hành tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.4. Phương pháp phổ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis, UV-Vis-DR)

Dựa trên nguyên lý rằng cấu trúc điện tử của các phân tử trong mẫu sẽ có khả năng hấp thụ ánh sáng khác nhau, UV-Vis là một công cụ mạnh mẽ để nghiên cứu nhiều loại vật liệu, bao gồm các phân tử hữu cơ và vô cơ, các phân tử sinh học và vật liệu nano.

Khả năng hấp thụ quang của vật liệu nano được đánh giá trên thiết bị quang phổ UV/Vis-DR được thực hiện trên máy quang phổ Cary UV-5000 tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Bên cạnh đó, lớp phủ PU sau khi được phân tán vật liệu nano cũng được mang đánh giá khả năng hấp thụ tia UV trên thiết bị đó. Luận án này tập trung vào nghiên cứu sự ưu việt của vật liệu nano trên cơ sở CeO₂ nên những vật liệu liên quan đều được mang đánh giá như nano CeO₂, CS-NC, CFS-NC.

2.3.5. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)

Phổ FT-IR là một kỹ thuật phân tích mạnh mẽ cung cấp thông tin về thành phần hóa học và cấu trúc của mẫu. Nguyên tắc hoạt động và thành phần của các nhóm chức năng trong mẫu cũng tuân theo định luật Beer-Lambert. Điểm độc đáo của phép đo này là việc nhận biết được các nhóm chức năng khác nhau trong một phân tử với các bước sóng đặc trưng, giống như một "fingerprint" quang phổ duy nhất.

Các sản phẩm sau khi được tổng hợp bao gồm cả vật liệu nano và lớp phủ PU trước và sau khi phân tán nano đều được thực hiện bằng máy quang phổ Bruker Equinox 55 (Đức) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ

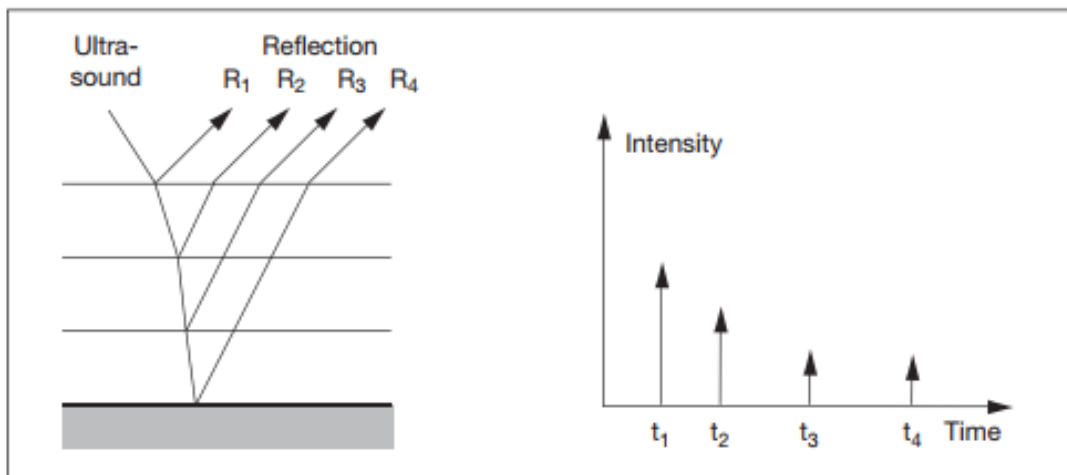
Việt nam. Điều kiện áp dụng với các vật liệu trong luận án này là trong dải sóng $4000\text{cm}^{-1} - 650\text{cm}^{-1}$ và số lần số quét là 64 lần. Bên cạnh đó, kết quả cũng được mang so sánh với phương pháp đo sử dụng đầu dò ATR với hệ máy Cary 600 (Agilent, Mỹ) tại Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.6. Các phương pháp phân tích tính chất của lớp phủ

Phương pháp kiểm tra cho sơn theo tiêu chuẩn HES D 6501 và tất cả các phép đo liên quan tới lớp phủ PU đều được thực hiện tại nhà máy EASON URAI Việt Nam. Kiểm tra sơn sẽ được phun trên toàn bộ tấm, cái mà đã được sản xuất phù hợp với đặc tính của sơn, mẫu thử được tiến hành trên toàn bộ tấm, hoặc mẫu sản xuất thử sử dụng nguyên liệu giống nhau trên toàn bộ tấm và sơn trong điều kiện tương tự.

2.3.6.1. Độ dày màng sơn khô: Byko-test 4500

Nguyên lý của phương pháp này được thể hiện như **Hình 2.8**.



Hình 2.8. Nguyên lý đo độ dày màng bằng phản xạ siêu âm của lớp phủ nhiều lớp theo ISO 2808.

Độ dày của lớp phủ (d) có thể được tính theo công thức (12) sau:

$$(d) = C \times \frac{t}{2} \quad (12)$$

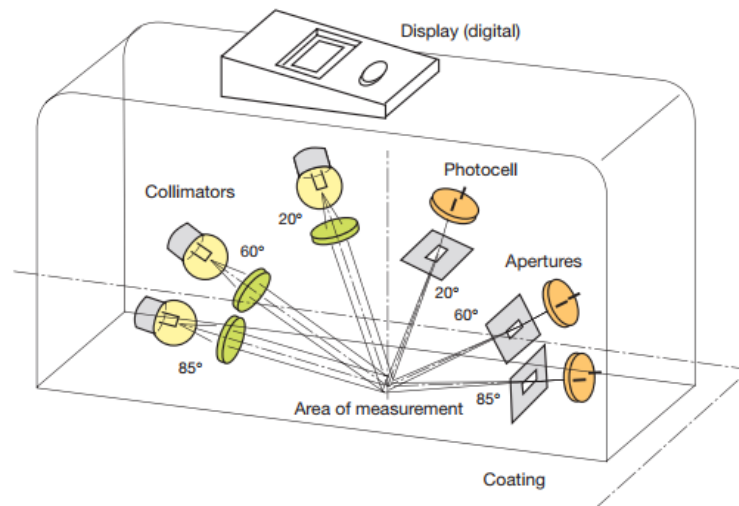
trong đó: C là tốc độ âm thanh trong vật liệu phủ (m.s^{-1})

t là thời gian đi và về của xung âm (s)

Trong luận án này, mỗi kết quả được xác định ba điểm đo mỗi vị trí cách nhau 50 mm trên tiêu bản đánh dấu điểm đo vào phía sau tiêu bản. Tiến hành đo độ dày ở điểm đo với dụng cụ đo trên bề mặt. Đo độ dày ở cùng một điểm sau khi sơn đã được ứng dụng, và tính toán độ dày của màng sơn. Độ dày màng sơn của tiêu bản được tính theo giá trung bình ba điểm đo. Máy đo độ dày tuân theo tiêu chuẩn JIS B 7502.

2.3.6.2. Đo độ bóng mờ sơn: *BYK gloss meter 3 góc 20/60/85°*

Máy đo độ bóng sử dụng nguồn sáng và bộ dò để đo lượng ánh sáng phản xạ ở các góc cụ thể. Độ bóng được biểu thị bằng một giá trị không có đơn vị, từ 0 (hoàn toàn mờ) đến 100 (hoàn toàn bóng). Độ bóng được xác định bằng cách đo tỷ lệ giữa độ phản xạ đặc biệt và độ phản xạ khuếch tán. Cụ thể, máy đo độ bóng hoạt động theo cơ chế được mô tả trong **Hình 2.9** dưới đây.



Hình 2.9. Sơ đồ thiết bị đo độ bóng ở các góc khác nhau.

Trong luận án này, độ bóng được xác định bằng cách chiếu một chùm ánh sáng với ba góc là 20°, 60°, và 85° lên một bề mặt và đo lượng ánh sáng phản xạ ở một góc bằng nhau nhưng ngược lại. Máy đo độ bóng tuân theo tiêu chuẩn JIS Z 8401.

2.3.6.3. Đo độ lệch màu: *Cr-400*

Độ đồng nhất và chính xác về màu sắc là những yếu tố quan trọng đối với chất lượng và khả năng bán của lớp phủ polyme. Phương pháp CIELAB (ΔE^*ab) là phương pháp đo độ lệch màu được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay. Độ lệch màu ΔE^*ab được tính bằng công thức sau (13):

$$\Delta E^*ab = \Delta L^* + K1 \times \Delta a^* + K2 \times \Delta b^* \quad (13)$$

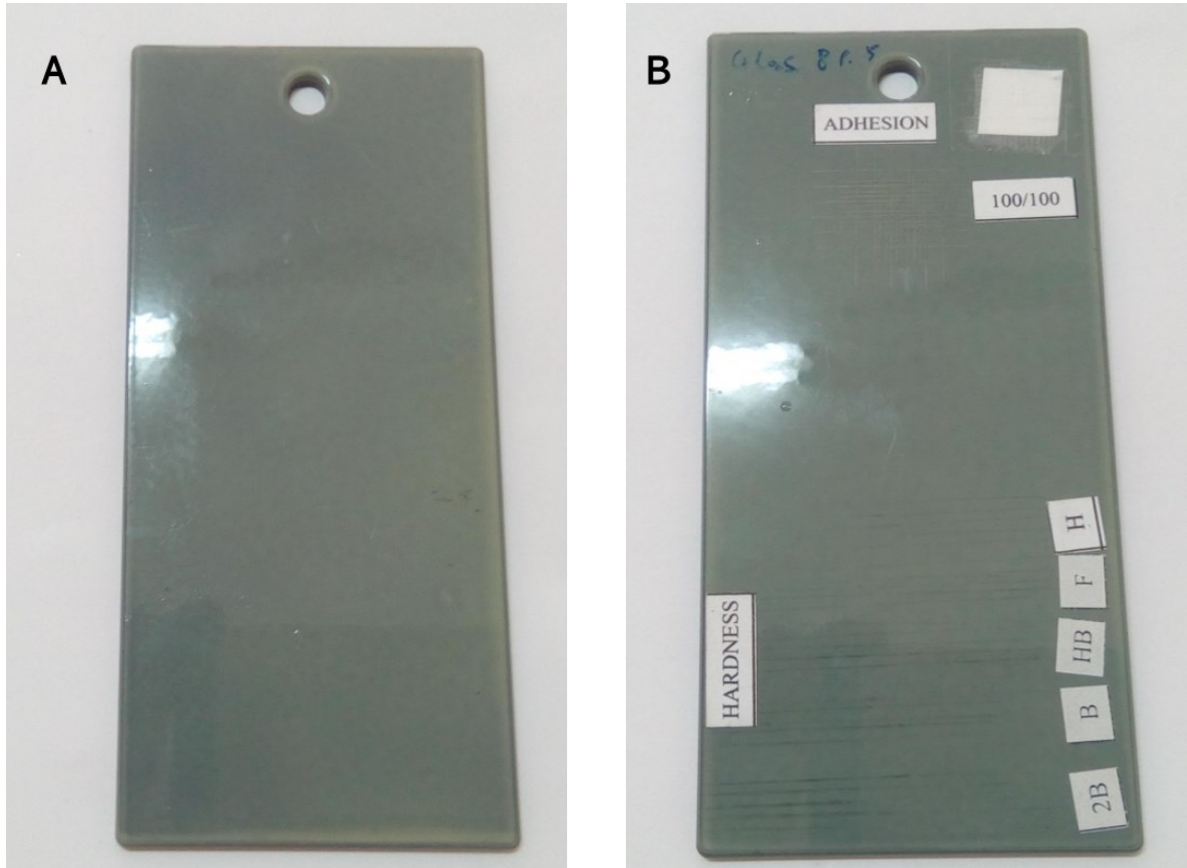
Trong đó: ΔL^* : Sự khác biệt về độ sáng (lightness), từ 0 (đen) đến 100 (trắng). Δa^* : Sự khác biệt về độ đỏ/xanh lá cây (red/green), từ -128 (xanh lá cây) đến 127 (đỏ). Δb^* : Sự khác biệt về độ vàng/xanh lam (yellow/blue), từ -128 (xanh lam) đến 127 (vàng). K1 và K2 là các hệ số xác định trọng số của các thành phần độ lệch màu.

Trong luận án này, máy đo màu CR-400 với diện tích vùng đo 8 mm phù hợp cho việc đo phản xạ màu sắc và độ sai lệch màu trong hầu hết các ngành công nghiệp với các lĩnh vực khác nhau như thực phẩm, dược phẩm, y học, các nguyên liệu thô

và các sản phẩm hoàn thiện. Phương pháp tính toán cho độ khác màu tuân theo tiêu chuẩn JIS Z 8730.

2.3.6.4. Độ bền cơ tính của lớp phủ

Trong luận án này áp dụng hoàn toàn tiêu chuẩn của BEVS 1601/3 Sheen (England) để đánh giá độ bền cơ tính của lớp phủ PU. Các tính chất của lớp phủ được đánh giá bao gồm: Độ cứng, độ bám dính, độ bền va đập, và độ trầy xước. **Hình 2.10** là ví dụ về hình ảnh của lớp phủ trước và sau khi đánh giá độ bền cơ tính.



Hình 2.10. Hình ảnh tiêu bản để đánh giá tính chất cơ lý của lớp phủ PU: A) trước khi đánh giá; B) sau khi đánh giá.

2.3.7. Thí nghiệm thử nghiệm gia tốc thời tiết trong tủ QUV

QUV là một phương pháp thử nghiệm gia tốc lão hóa được sử dụng để đánh giá khả năng chịu thời tiết của các vật liệu. Phương pháp này sử dụng ánh sáng cực tím (UV), hơi nước và nhiệt độ để mô phỏng các tác động của môi trường ngoài trời. Trong luận án này, lớp phủ PU bao gồm cả trước và sau khi được bổ sung vật liệu nano được mang đánh giá độ bền trong điều kiện gia tốc thời tiết với sự chiếu sáng liên tục của tia UV và có mặt của hơi ẩm.

Các thông số được áp dụng trong thử nghiệm này bao gồm: Ánh sáng UV có bước sóng 340-400 nm bằng đèn thủy ngân. Nhiệt độ được duy trì ở mức nhiệt độ phòng 25 ± 1 °C để đảm bảo rằng mẫu thử nghiệm được tiếp xúc với nhiệt độ phù hợp. Độ ẩm luôn được duy trì ở mức $>85\%$ để đảm bảo rằng mẫu thử nghiệm được tiếp xúc với điều kiện độ ẩm của khí hậu nhiệt đới. Mẫu được chiếu sáng liên tục trong tủ thời thiết QUV trong 700 giờ và cứ mỗi 100 giờ được mang ra xác định lại các đặc trưng tính chất như cơ tính, FT-IR. Kết quả thử nghiệm QUV cần được so sánh với kết quả thử nghiệm của các vật liệu tương tự để đưa ra đánh giá chính xác về khả năng chịu thời tiết của vật liệu.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

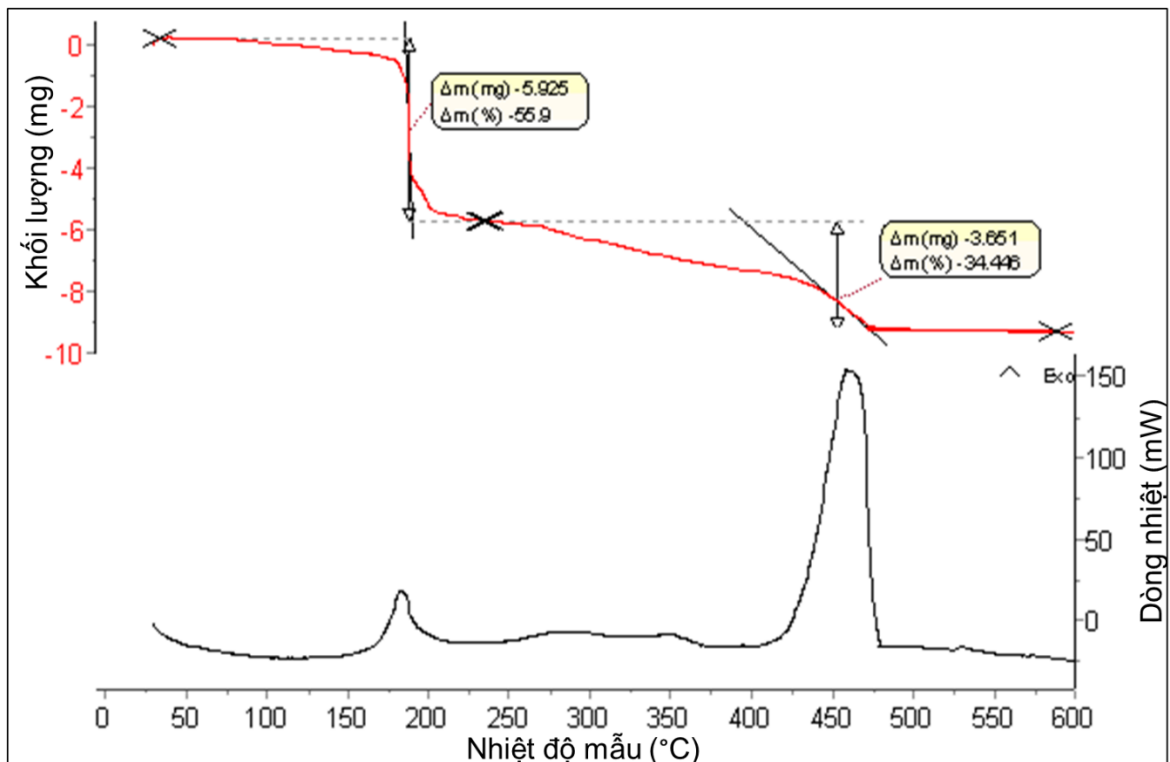
3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu nano CeO₂, nano Fe₂O₃, nano SiO₂

3.1.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano CeO₂

3.1.1.1. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của gel (Ce³⁺+PVA)

Việc lựa chọn nhiệt độ nung là hết sức quan trọng vì điều này ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu quả tổng hợp CeO₂ cũng như việc tối ưu hóa kinh tế của quá trình tổng hợp. Ví dụ đơn giản là nếu chúng ta chọn khoảng nhiệt độ nung quá dài hoặc quá cao thì sẽ tốn rất nhiều năng lượng, việc này đi ngược lại với tiêu chí ban đầu của nghiên cứu là tổng hợp đơn giản. Phương pháp TGA-DTA cung cấp thông tin chi tiết về chuyển pha, động học phân hủy và độ ổn định nhiệt từ đó có thể lựa chọn nhiệt độ nung tối ưu phù hợp cho việc tổng hợp các vật liệu khác nhau.

Gel khô được chuẩn bị như **mục 2.2.1**. Sau khi thu được gel khô, lấy khoảng 10 mg phục vụ nghiên cứu trên thiết bị TGA-DTA với các điều kiện đo như sau: Tốc độ gia nhiệt 10°.phút⁻¹, từ nhiệt độ phòng đến 600 °C trong điều kiện không khí. Kết quả TGA-DTA của gel khô Ce³⁺+PVA được thể hiện như trong **Hình 3.1**.



Hình 3.1. Biểu đồ TG-DTA của mẫu gel khô (Ce(NO₃)₃+PVA).

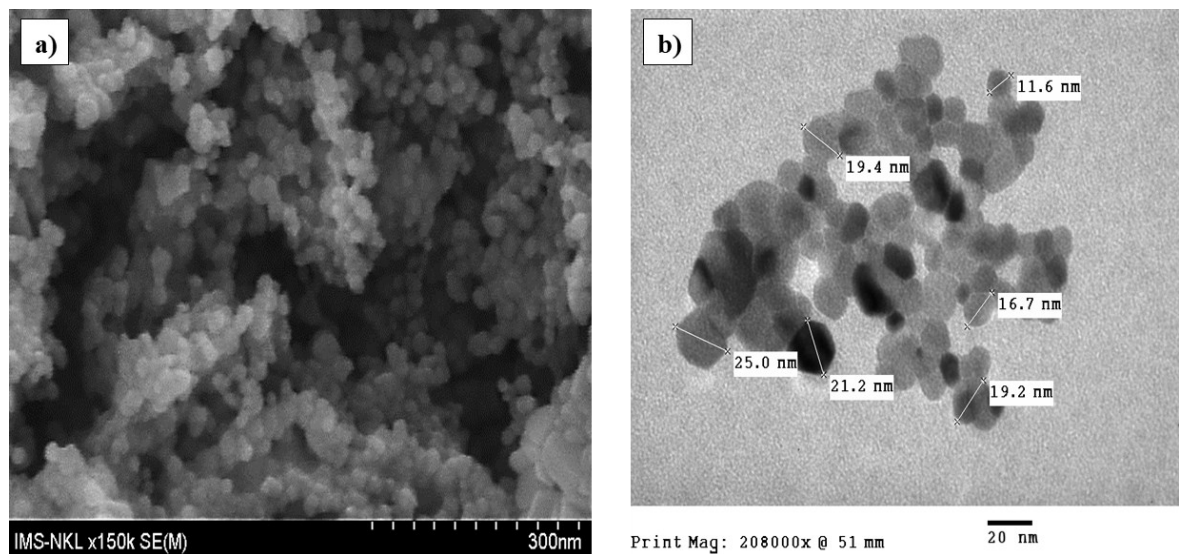
Biểu đồ TG-DTA trong **Hình 3.1** cho thấy có 2 hiệu ứng giảm khối lượng trong quá trình tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng lên đến 650 °C. Hiệu ứng giảm khối

lượng đầu tiên ~55,9%, trong khoảng nhiệt độ từ 50 đến 200 °C. Sự giảm này tương ứng với một hiệu ứng tỏa nhiệt ở 185 °C trên đường DTA. Mức hụt khối lượng này là do sự bay hơi của nước còn lại trong gel và phân hủy một phần thành phần hữu cơ của PVA. Hiệu ứng giảm khối lượng thứ hai trong khoảng nhiệt độ 400 đến 500 °C, tương ứng với một đỉnh tỏa nhiệt cường độ lớn trên đường DTA. Nguyên nhân do quá trình phản ứng oxi hóa phân hủy các thành phần hữu cơ trong mẫu gel và sự cháy của các tiền chất còn lại trong mẫu hay các chất trung gian trong quá trình tạo CeO₂ như -NO₃. Sự giảm khối lượng được ghi lại ~34,45%. Ở nhiệt độ nung > 500 °C, khối lượng của mẫu hầu như không thay đổi, điều đó chứng tỏ rằng sản phẩm CeO₂ có thể được tạo thành và các tiền chất đã cháy hết.

Kết quả phân tích nhiệt ở trên đã được sử dụng để làm cơ sở để lựa chọn nhiệt độ nung mẫu gel để tổng hợp vật liệu nano CeO₂. Điều kiện tối ưu cho tổng hợp vật liệu trong luận án này bao gồm lựa chọn nhiệt độ nung, pH, tỉ lệ kim loại/PVA, nhiệt độ tạo gel, tuy nhiên trong khuôn khổ luận án này chỉ nhiệt độ nung được lựa chọn bằng phương pháp TGA, các điều kiện khác đều là kết quả thừa hưởng từ các nghiên cứu trước của phòng Vật liệu vô cơ. Cụ thể hơn, nhiệt độ được chọn để tổng hợp vật liệu nano CeO₂ là 550 °C.

3.1.1.2. Hình ảnh TEM, SEM của vật liệu nano CeO₂

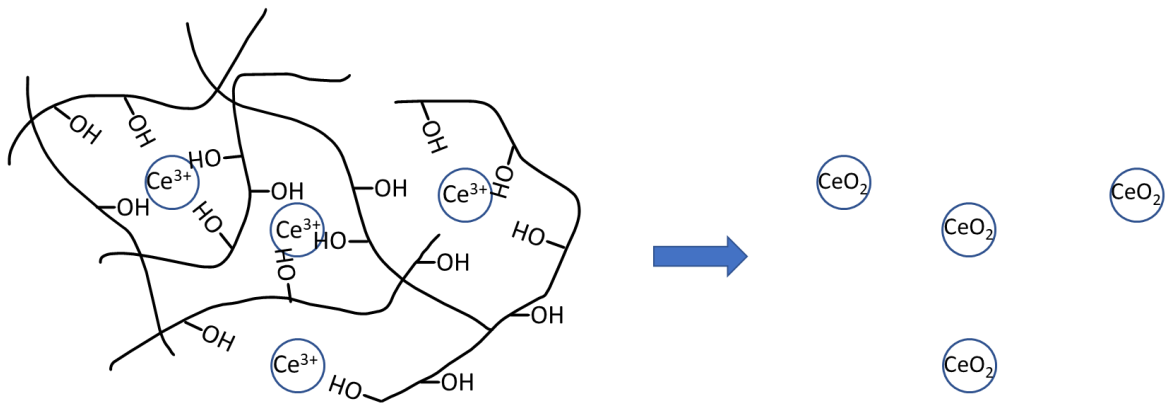
Vật liệu nano CeO₂ thu được sau khi nung gel khô ở nhiệt độ 550 °C trong 2 giờ được mang phân tích đặc trưng hình thái học bằng phương pháp SEM, TEM. Kết quả được thể hiện trong **Hình 3.2a** (SEM) và **Hình 3.2b** (TEM).



Hình 3.2. Hình ảnh mẫu vật liệu nano CeO₂ được tổng hợp với nhiệt độ nung 550 °C a) Hình ảnh SEM; b) Hình ảnh TEM.

Kết quả phân tích đặc trưng hình thái học bề mặt vật liệu CeO_2 bằng ảnh SEM và ảnh TEM cho thấy mẫu vật liệu có kích thước tương đối đồng đều. Mặc dù có hiện tượng kết tụ của các hạt nano do lực liên kết lớn. Vẫn có thể dễ dàng nhận thấy rằng, vật liệu nano CeO_2 có dạng cầu với kích thước $< 30 \text{ nm}$ và vật liệu có nhiều khe rỗng. Những kích thước này tương tự như phương pháp tổng hợp đốt cháy sử dụng polyvinyl pyrrolidone, glycine làm tiền chất [116,117].

Trong luận án này, tất cả các vật liệu nano đều được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel đi từ tiền chất là PVA bởi một số đặc điểm ưu việt của nó. Cụ thể, cơ chế tổng hợp vật liệu sử dụng gel PVA được trình bày như sau: Sự hiện diện của PVA trong dung dịch nước cung cấp các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) có thể hoạt động như các phối tử cho cation kim loại và chuỗi dài của hydrocarbon (**Hình 3.3**). Do đó, các cation kim loại bị bao quanh dưới dạng phức $\text{M}(\text{OH})_n$ giữa các mạch cacbon. PVA bao bọc và chia cắt các ion kim loại, ngăn chúng kết tụ. Kết quả là các ion kim loại không phát triển về kích thước và không kết tủa, dẫn đến việc tạo ra cấu trúc dạng kén trong cấu trúc cao phân tử của PVA [118]. PVA sau đó đóng vai trò như một nhiên liệu hữu cơ trong quá trình đốt cháy. Các hạt nano thu được có hình cầu, độ tinh khiết cao và đồng nhất [119].



Hình 3.3. Cơ chế hình thành vật liệu nano của phương pháp đốt cháy gel PVA.

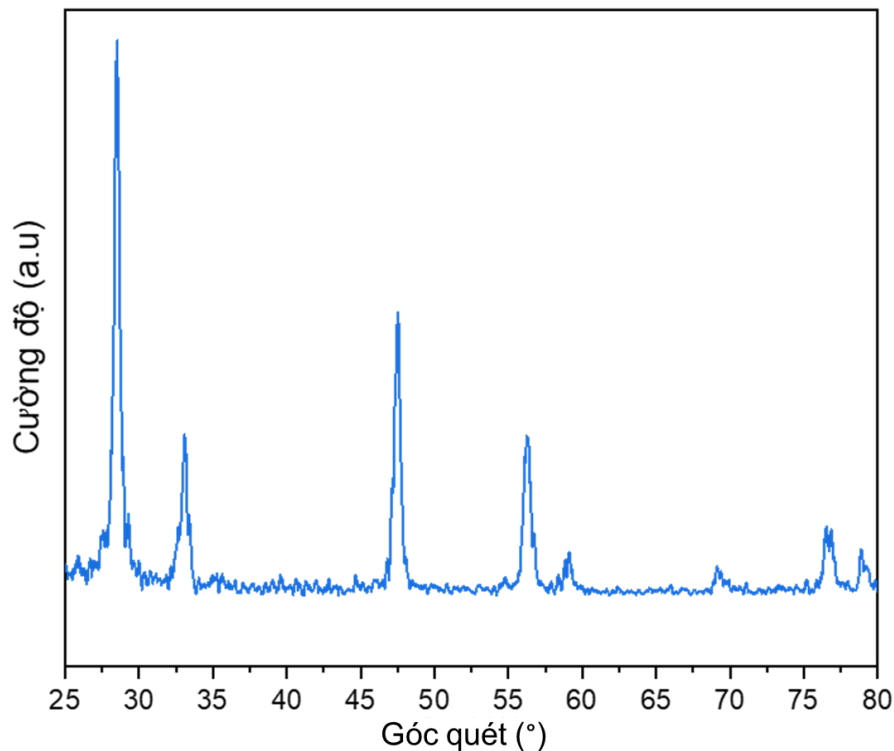
So sánh với một số phương pháp tổng hợp tiên tiến trên thế giới, kết quả cũng thể hiện sự ưu việt của phương pháp đốt cháy gel PVA khi so sánh với các phương pháp khác (**Bảng 3.1**). Ví dụ như, phương pháp đốt cháy gel tạo nên vật liệu có kích thước nhỏ hơn đồng nghĩa với việc tăng được diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Bên cạnh đó, yêu cầu về tiền chất, cũng như thiết bị phản ứng của phương pháp này cũng ít khắt khe hơn so với phương pháp thủy nhiệt hay phương pháp kết tủa.

Bảng 3.1. Bảng so sánh kích thước hạt bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau.

Phương pháp tổng hợp	Hình thái hạt	Kích thước hạt (nm)	Tài liệu tham khảo
Đốt cháy gel sử dụng PVA	Cầu	20-30	Nghiên cứu này
Phương pháp kết tủa	Cầu	15-25	[120]
Phương pháp thủy nhiệt	Que	100-200×2000-5000	[121]
Phương pháp kết tủa	Bản mỏng	20-50×500-1200	[122]
Phương pháp thủy nhiệt	Cubic	30-50	[123]
Phương pháp đốt cháy gel	Cầu	37-38	[124]

3.1.1.3. Giảm đồ XRD của nano CeO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C

Bên cạnh hình thái học, nano CeO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C cũng được đánh giá đặc trưng cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD. Giảm đồ XRD của nano CeO₂ được thể hiện như **Hình 3.4**.

**Hình 3.4.** Phổ XRD của hạt nano CeO₂ tổng hợp ở nhiệt độ nung là 550 °C.

Có thể nhận thấy rằng vật liệu có độ kết tinh lớn. Cường độ các đỉnh đặc trưng cao, sắc nét, chân các đỉnh đặc trưng hẹp. Theo như các phổ chuẩn, không có sự xuất hiện của các pha lạ trong vật liệu được tổng hợp. Các đỉnh đặc trưng của pha tinh thể CeO_2 đã thể hiện rõ ràng ở góc 2θ là $28,6^\circ$; $33,1^\circ$; $47,5^\circ$; $56,2^\circ$; $59,1^\circ$; $69,2^\circ$; $76,8^\circ$ và $79,0^\circ$. Kết quả nghiên cứu này có sự thống nhất cao với rất nhiều các công trình được công bố trước đó [125,126]. Kết quả tính toán theo công thức Scherrer cho thấy rằng vật liệu được tổng hợp có kích thước khá gần với tính toán lý thuyết. Kết quả được thể hiện trong **Bảng 3.2**.

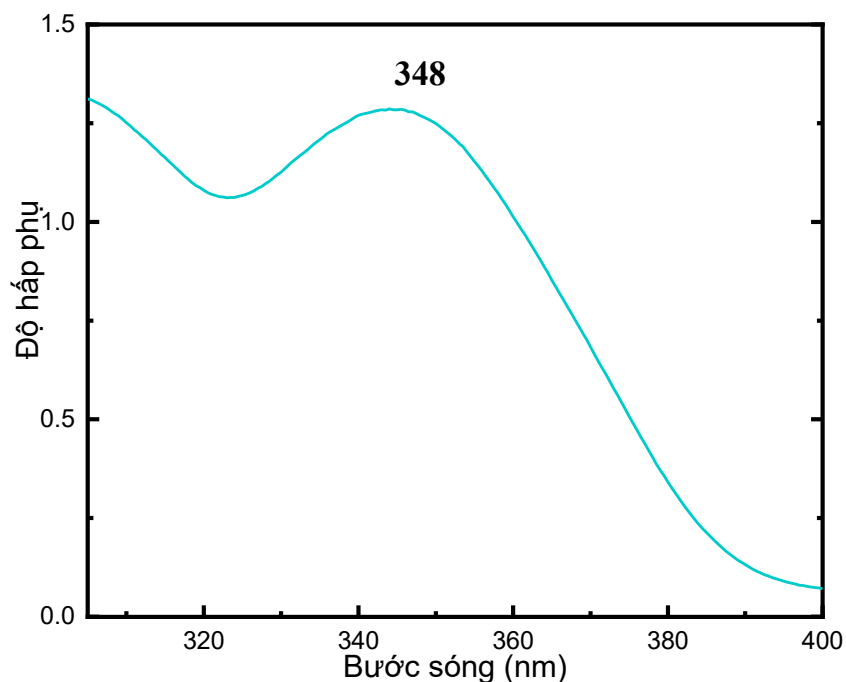
Bảng 3.2. Kết quả so sánh kích thước hạt theo lý thuyết và thực tế.

	Kích thước hạt (nm)
Theo tính toán lý thuyết	22-25
Theo hình ảnh SEM, TEM	30

Theo đó, độ lệch giữa kết quả tính toán lý thuyết và thực tế là khoảng 5 nm.

3.1.1.4. Phổ UV-Vis, FT-IR của vật liệu nano CeO_2

Một trong những tính chất được các nhà khoa học hết sức quan tâm và nghiên cứu với vật liệu nano CeO_2 chính là khả năng hấp thụ tia cực tím để ứng dụng trong quang xúc tác. Dựa trên tính chất này của CeO_2 mà nó đã được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau như vật liệu quang xúc tác, phân tán vào lớp phủ bảo vệ chống tia UV, kem chống nắng.



Hình 3.5. Phổ UV-Vis của nano CeO_2 được tổng hợp ở nhiệt độ nung là 550°C .

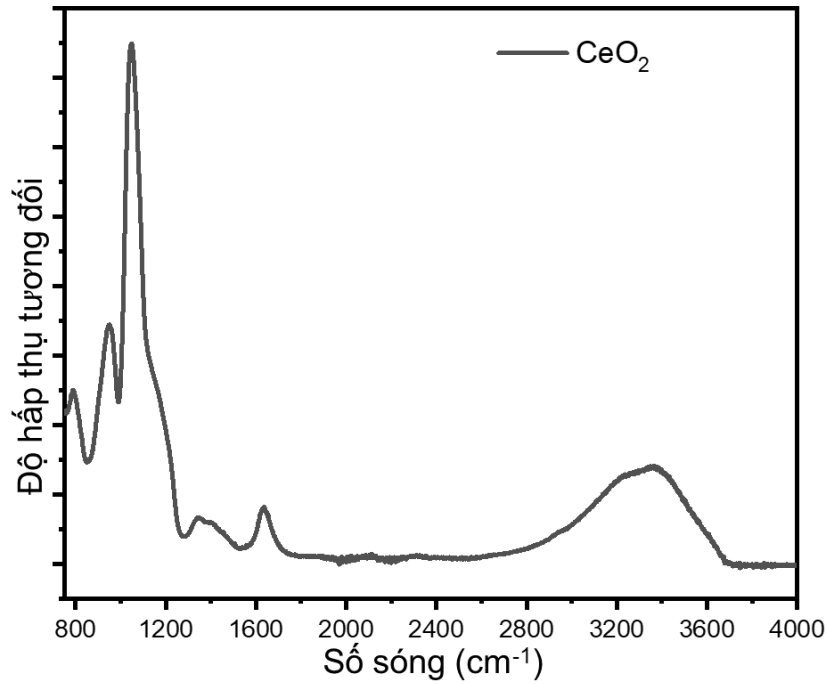
Vật liệu sau khi tổng hợp cũng được mang đánh giá khả năng hấp thụ tia UV bằng phương pháp quang phổ UV/Vis-DR ứng dụng cho mẫu bột. Kết quả phổ UV-Vis của vật liệu nano CeO₂ trong nghiên cứu này được thể hiện như trên **Hình 3.5**. Nhận thấy rằng, đỉnh hấp thụ cực đại của vật liệu nano CeO₂ trong nghiên cứu này là 348 nm. Đây là bước sóng nằm trong vùng UV, phù hợp với dự đoán trước đó. Kết quả này cũng tương đối gần với kết quả thu được của nhiều công bố trước đó với các phương pháp tổng hợp khác nhau (**Bảng 3.3**). Qua đó cho thấy phương pháp đốt cháy gel PVA phù hợp để tổng hợp vật liệu nano CeO₂.

Bảng 3.3. So sánh kết quả UV-Vis của vật liệu CeO₂ với một số nghiên cứu khác trên thế giới.

Phương pháp tổng hợp	Đỉnh hấp thụ UV (nm)	Tài liệu tham khảo
Đốt cháy gel	348	Nghiên cứu này
Kết tủa có sự hỗ trợ H ₂ O ₂	349	[127]
Sol-gel và thủy nhiệt	391	[128]
Phương pháp hydroxide-mediated	314	[129]
Phương pháp kết tủa	340–360	[120]
Đốt cháy sol-gel	312-333	[130]

Việc nghiên cứu FT-IR giúp hiểu rõ hơn về các liên kết trên bề mặt vật liệu từ đó để có những thay đổi thích hợp nhằm mục đích phân tán vật liệu tốt hơn vào nền polyme. Vật liệu nano CeO₂ được nghiên cứu trên hệ thiết bị Cary 600 với đầu đo ATR. Kết quả FT-IR của các hạt nano CeO₂ được thể hiện trong **Hình 3.6**.

Có thể dễ dàng thấy rằng vùng dao động từ 3200 cm⁻¹ đến 3600 cm⁻¹ với đỉnh hấp thụ ở khoảng 3400 cm⁻¹ và vùng hấp thụ tại 1600 cm⁻¹ là các vùng dao động đặc trưng cho sự dao động của liên kết O-H. Liên kết này chủ yếu do nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu, một hiện tượng rất dễ xảy ra khi vật liệu nano CeO₂ tiếp xúc với không khí. Các đỉnh ở vùng bước sóng nhỏ hơn 750 cm⁻¹ đặc trưng cho sự dao động của Ce-O [131]. các tần số dao động biến dạng của nhóm C=O ở 1640 cm⁻¹ và dao động hóa trị của liên kết C-H ở khoảng 960 cm⁻¹ của nhóm cacboxyl (-COOH) theo tác giả [132]. Các đặc trưng của vật liệu tổng hợp được đều tương đối đồng thuận với các kết quả đã được công bố bởi các nhà khoa học trên thế giới [131].

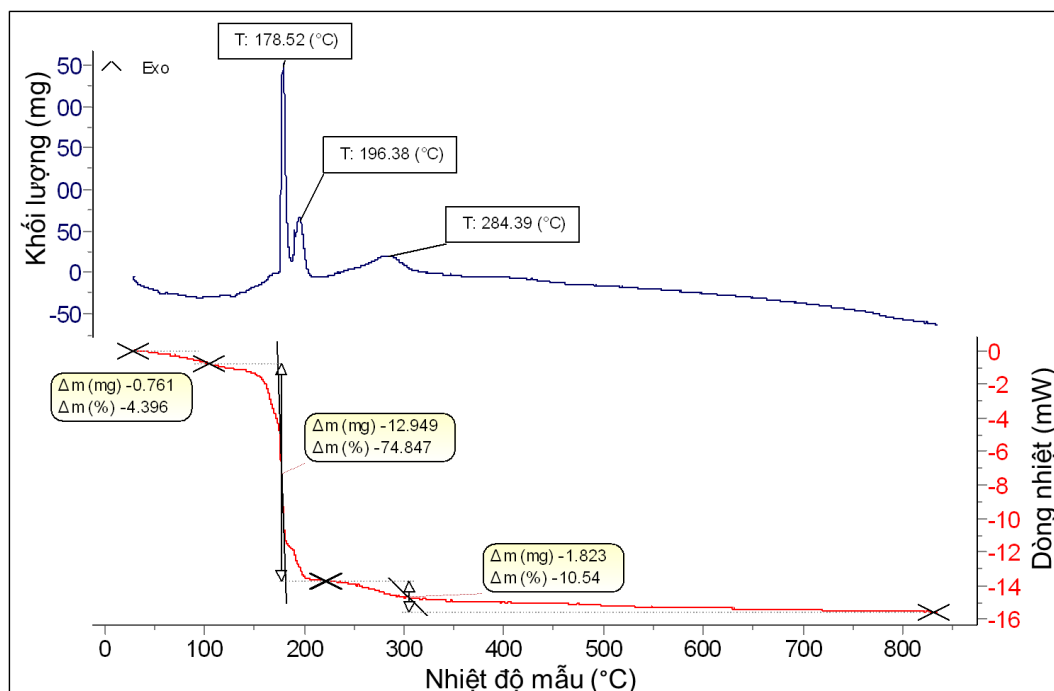


Hình 3.6. Phổ FT-IR của vật liệu nano CeO_2 được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel với nhiệt độ nung là $550\text{ }^\circ\text{C}$

3.1.2. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano Fe_2O_3

3.1.2.1. Kết quả phân tích nhiệt của gel (Fe^{3+} +PVA)

Sau khi thu được mẫu gel khô theo quy trình ở mục 2.2.1, một lượng nhỏ được lấy ra phân tích nhiệt với mục đích lựa chọn nhiệt độ nung thích hợp cho vật liệu nano Fe_2O_3 . Kết quả phân tích nhiệt được thể hiện trong **Hình 3.7**.

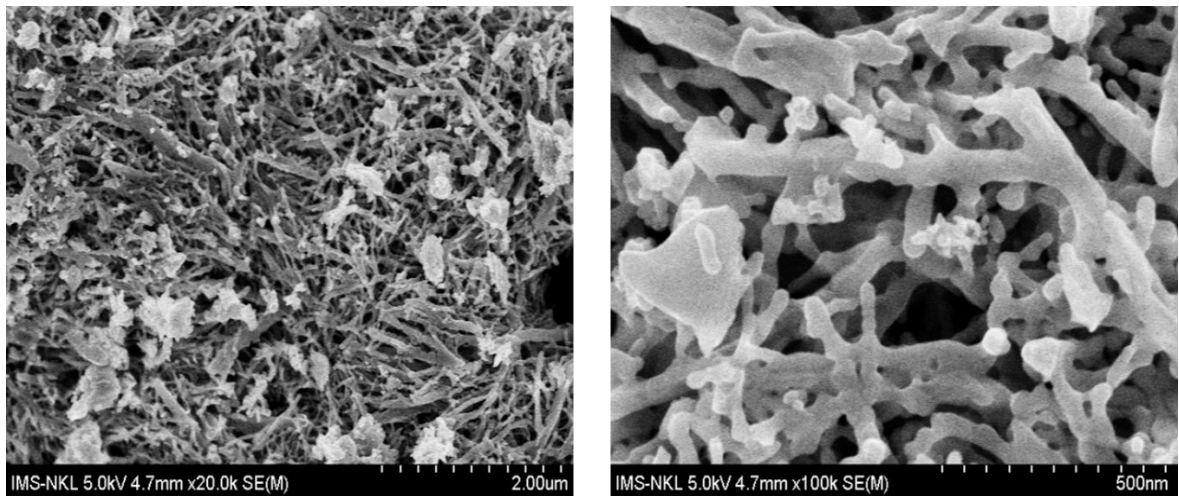


Hình 3.7. Giám đồ TGA-DTA của mẫu gel khô ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ +PVA)

Trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel ở **Hình 3.7** ta thấy một hiệu ứng giảm khối lượng khoảng 4,40 % trên đường TG ứng với khoảng nhiệt độ từ 30 °C đến 100 °C, sự giảm khối lượng này là do sự mất nước trên bề mặt mẫu gel. Tiếp theo là các hiệu ứng giảm khối lượng 74,85 % và 10,54 % ứng với các đỉnh tỏa nhiệt ở 178 °C; 196 °C và 284 °C trên đường DTA trong khoảng nhiệt độ từ 100 °C đến 350 °C. Sự giảm khối lượng này có thể là do sự phân hủy các chất hữu cơ có trong mẫu gel. Khi nhiệt độ tăng hơn 350 °C khối lượng của mẫu gần như không thay đổi. Lúc này có thể gán cho sự hình thành pha nano oxit sắt Fe_2O_3 cần tổng hợp. Cũng dựa trên kết quả này, nhiệt độ nung được lựa chọn để tổng hợp vật liệu nano Fe_2O_3 là 400 °C. Vật liệu thu được sau khi nung gel khô ở 400 °C trong 2 giờ cũng được mang đánh giá hình thái học cũng như cấu trúc tinh thể.

3.1.2.2. Hình ảnh SEM của vật liệu nano Fe_2O_3

Vật liệu nano Fe_2O_3 thu được ở điều kiện nung tối ưu (nung ở 400 °C) được mang đánh giá hình thái học bằng phương pháp SEM. Kết quả được thể hiện trên **Hình 3.8**.

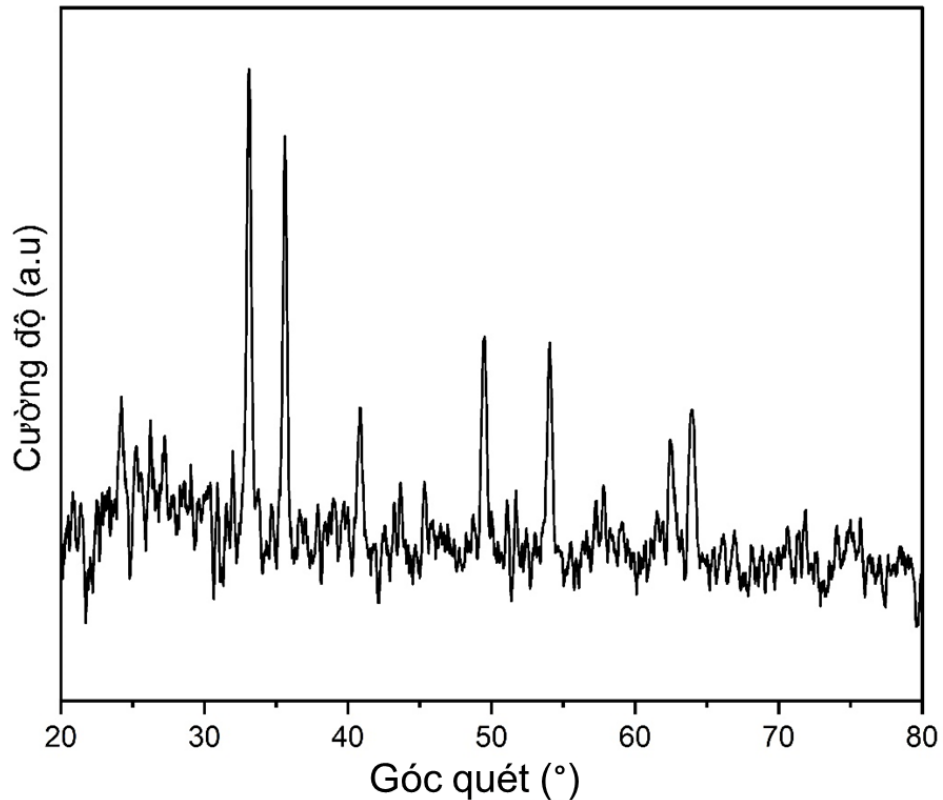


Hình 3.8. Hình ảnh SEM của vật liệu nano Fe_2O_3 được tổng hợp ở nhiệt độ nung 400 °C với các độ phóng đại khác nhau

Có thể dễ dàng nhận thấy rằng hiện tượng kết tụ của oxit sắt còn diễn ra mạnh mẽ hơn đối với vật liệu nano CeO_2 . Vật liệu có cấu trúc khoang rỗng kích thước que khoảng 50-80 nm (**Hình 3.8**). Tuy nhiên hình ảnh cho thấy rất khó có thể phân biệt được các tinh thể Fe_2O_3 . Kết quả này sẽ được tính toán lại thông qua kết quả XRD.

3.1.2.3. Giản đồ XRD của nano Fe_2O_3 được tổng hợp ở nhiệt độ nung 400 °C

Bên cạnh hình thái học, nano Fe_2O_3 được tổng hợp ở nhiệt độ nung 400 °C cũng được đánh giá đặc trưng cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD. Giản đồ XRD của nano Fe_2O_3 được thể hiện như **Hình 3.9**.



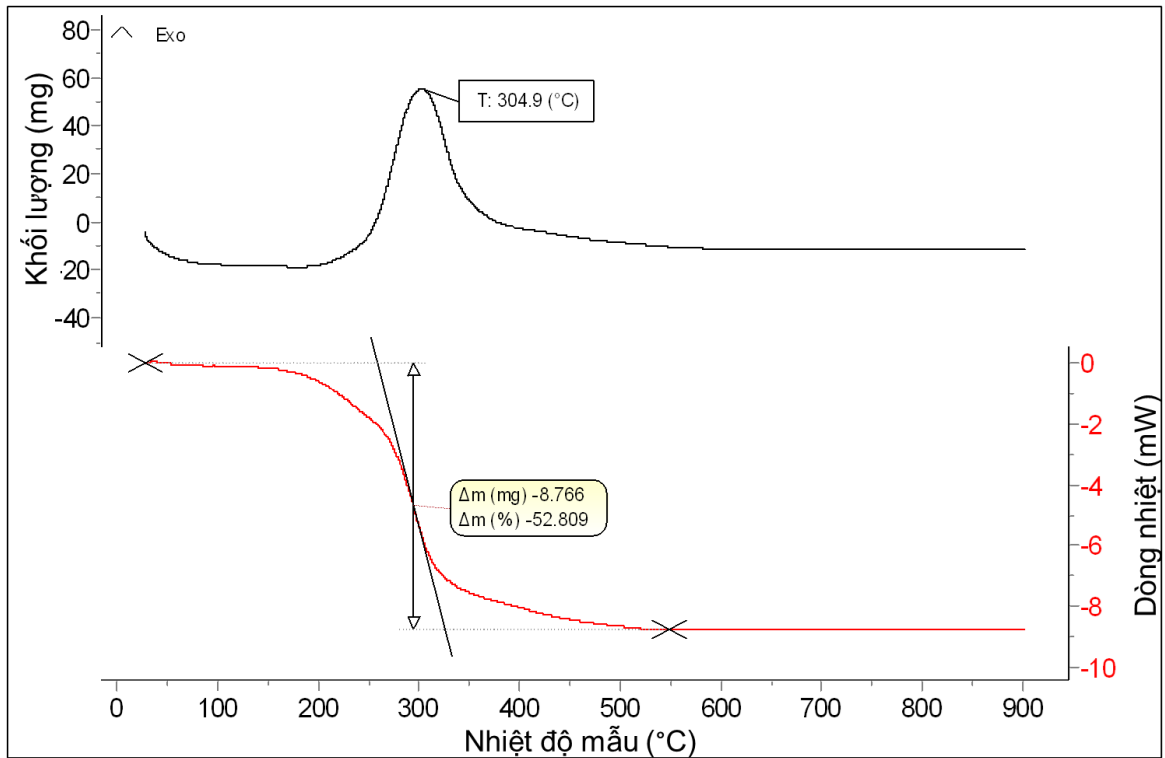
Hình 3.9. Giản đồ XRD của hạt nano Fe_2O_3 được nung ở nhiệt độ $400\text{ }^\circ\text{C}$

Kết quả phân tích mẫu vật liệu nano Fe_2O_3 trùng với phổ chuẩn JCPDS số 33-0664 tương ứng với pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Có thể thấy rõ từ **Hình 3.9** rằng các đỉnh đặc trưng cho pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đều được xuất hiện bao gồm các góc 2θ là 24.16° , 33.12° , 35.63° , 40.64° , 49.47° , 54.08° và 64.42° tương ứng với các mặt phẳng (012), (104), (110), (113), (024), (116) và (018) [133]. Điều này minh chứng rằng vật liệu nano Fe_2O_3 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở nhiệt độ tương đối thấp. Ngoài ra, dựa vào phương trình Scherrer có thể tính toán được rằng kích thước hạt trung bình của hạt nano Fe_2O_3 cỡ khoảng 50-70 nm. Kết quả cũng hoàn toàn phù hợp với quan sát được từ hình ảnh SEM của vật liệu.

3.1.3. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano SiO_2

3.1.3.1. Kết quả phân tích nhiệt của gel ($\text{Si}^{4+}+\text{PVA}$)

Gel khô được chuẩn bị như **mục 2.2.1**. Sau khi thu được gel khô, lấy khoảng 10 mg phục vụ nghiên cứu trên thiết bị TGA-DTA với các điều kiện đo như sau: Tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{.phút}^{-1}$, từ nhiệt độ phòng đến $900\text{ }^\circ\text{C}$ trong điều kiện không khí. Kết quả TGA-DTA của gel khô $\text{Si}^{4+}+\text{PVA}$ được thể hiện như trong **Hình 3.10**.



Hình 3.10. Kết quả phân tích TGA-DTA của mẫu gel khô (Si^{4+} +PVA)

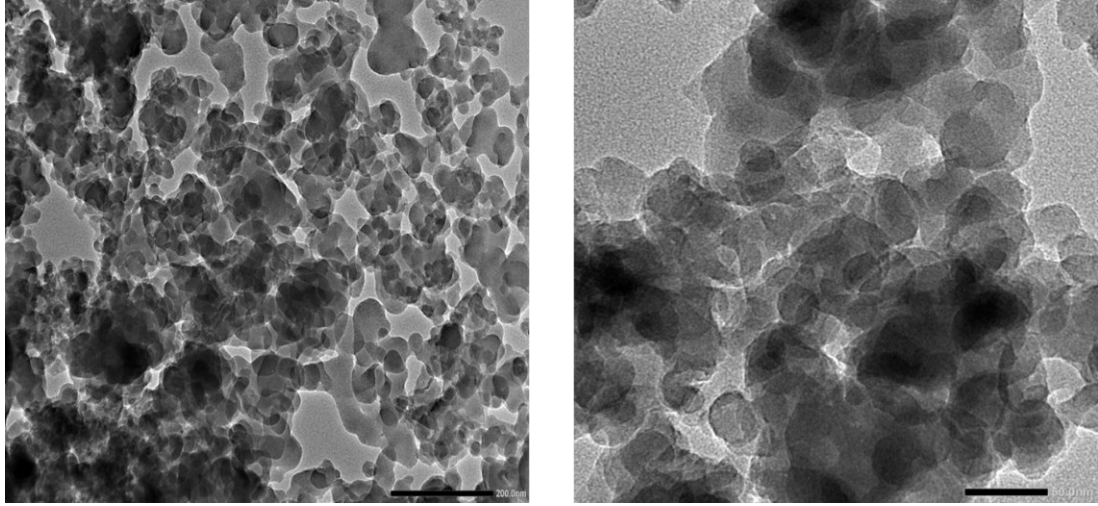
Nhiệt độ mà các thành phần hữu cơ bắt đầu cháy là từ 250 °C đến khi khối lượng mẫu gần như không đổi là khoảng 550 °C. Từ giản đồ phân tích nhiệt cho thấy, khi tăng nhiệt độ nung từ nhiệt độ phòng lên 550 °C thì xảy ra quá trình mất khối $\Delta m = 52,8\%$ (trên đường TGA), ứng với quá trình tỏa nhiệt trên đường DTA.

Nhiệt độ nung từ 550 °C đến 900 °C thì khối lượng mẫu gần không thay đổi trên đường TGA và tương ứng không xuất hiện hiệu ứng nhiệt trên DTA, chứng tỏ cấu trúc silica không thay đổi khi tăng nhiệt độ từ 550 °C đến 900 °C và quá trình hình thành pha nano SiO_2 đã ổn định.

3.1.3.2. Hình ảnh TEM của vật liệu nano SiO_2

Vật liệu nano SiO_2 thu được ở điều kiện nung tối ưu (nung ở 550 °C) được mang đánh giá hình thái học bằng phương pháp TEM. Kết quả được thể hiện trên **Hình 3.11**.

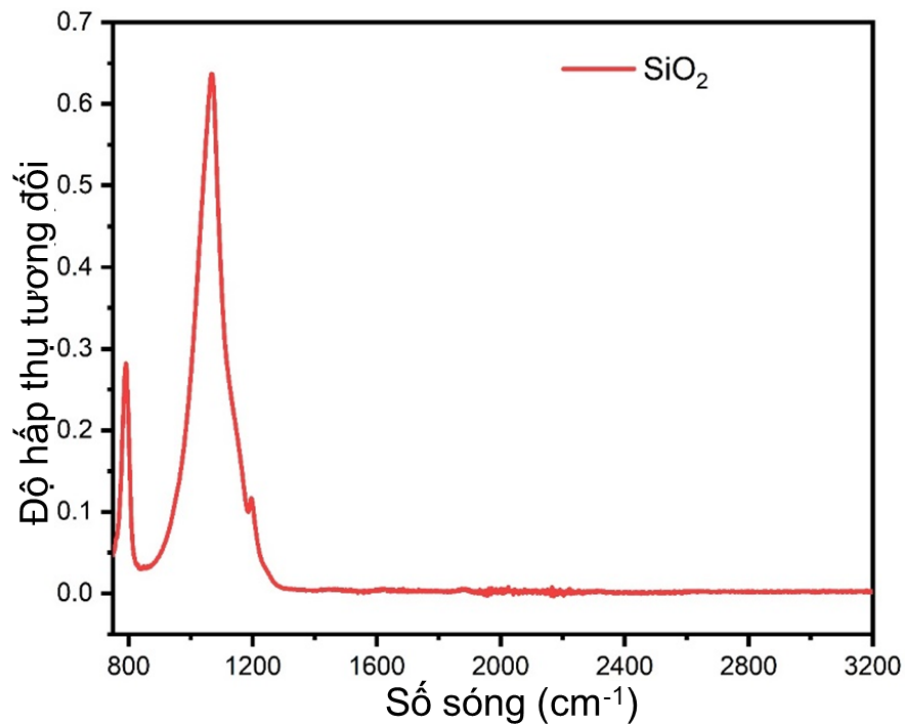
Ảnh TEM của mẫu SiO_2 550°C cho thấy, các hạt silica có kích thước đồng đều khoảng 50 - 100 nm. Mặc dù chúng ta vẫn có thể thấy rõ ràng rằng vật các hạt nano kết tụ lại với nhau một cách mãnh liệt. Việc kết tụ mạnh như vậy gây nên những khó khăn nhất định trong việc phân tán chúng vào nền PU. Tuy nhiên, việc loại bỏ hoàn toàn hiện tượng này đối với phương pháp đốt cháy là rất khó khăn như đã được đề cập ở trong chương các phương pháp tổng hợp vật liệu. Một trong những phương án khả thi là biến tính bề mặt hạt nano hoặc pha tạp nó với một số vật liệu khác.



Hình 3.11. Ảnh TEM của vật liệu nano SiO₂ được nung ở nhiệt độ 400 °C tại các thang đo khác nhau

3.1.3.3. Phổ FT-IR của vật liệu nano SiO₂ được nung ở 550 °C

Các nhóm chức, các liên kết của vật liệu nano SiO₂ tổng hợp được xác định bằng phương pháp FT-IR. Kết quả được đưa ra trong **Hình 3.12** dưới đây.



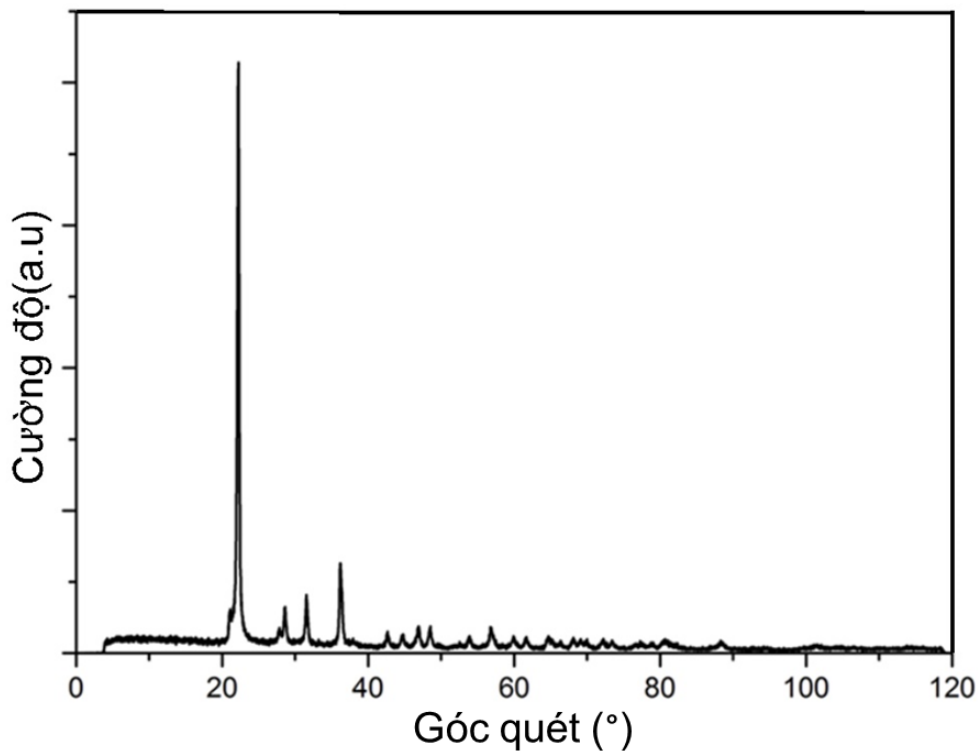
Hình 3.12. Phổ FT-IR của vật liệu nano SiO₂ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel với nhiệt độ nung là 550 °C.

Trên phổ FT-IR của mẫu vật liệu xuất hiện các tần số dao động biến dạng bất đối xứng của liên kết Si-O-Si ở khoảng 1065 cm⁻¹ và tần số dao động biến dạng đối xứng của liên kết Si-O theo nhóm tác giả [134]. Chứng tỏ các mẫu vật liệu đều có

liên kết Si-O của nhóm SiO₂. Mặt khác, ở phổ hồng ngoại của hai mẫu SiO₂ không thấy xuất hiện các vùng phổ của các dao động hóa trị của nhóm O-H của nước ở 3700-3000 cm⁻¹. Điều này cho thấy, SiO₂ gần như không hấp thụ nước trên bề mặt (kì nước).

3.1.3.4. Giảm đồ XRD của nano SiO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C

Bên cạnh hình thái học, nano SiO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C cũng được đánh giá đặc trưng cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD. Giảm đồ XRD của nano SiO₂ được thể hiện như **Hình 3.13**.



Hình 3.13. Giảm đồ XRD của vật liệu nano SiO₂ được tổng hợp

Phổ XRD thu được trùng khớp với phổ chuẩn JCPDS no. 01-077-8627. **Hình 13** thể hiện các đỉnh đặc trưng sắc nét nhất được thể hiện ở góc 21,9°; 28,4° và 36,1° tương ứng với các mặt phẳng (101), (102), and (200) [135]. Điều này cũng chứng tỏ rằng các hạt nano SiO₂ đã được tổng hợp thành công. Các hạt nano SiO₂ được tổng hợp theo phương pháp này có kích thước tương đối nhỏ. Kết quả XRD càng khẳng định rõ hơn kết quả phân tích phổ hồng ngoại và có thể kết luận nhiệt độ nung mẫu gel khô để tạo ra tinh thể silica là 600 °C.

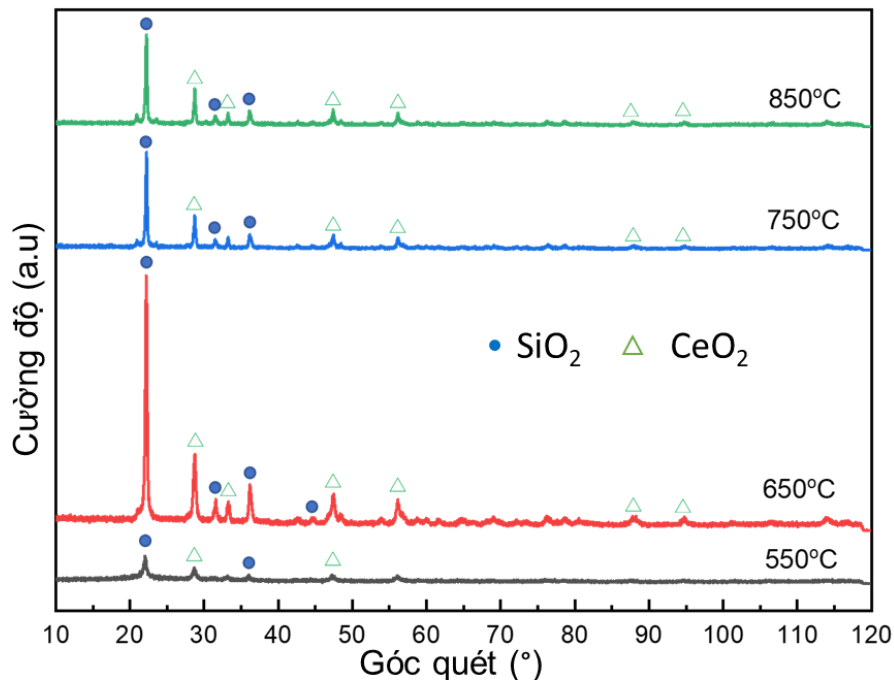
Trước hết, nano Fe₂O₃ và nano SiO₂ trong luận án này được tổng hợp với mục đích so sánh với vật liệu cơ sở là nano CeO₂. Các vật liệu nano bao gồm nano CeO₂ nano Fe₂O₃ và nano SiO₂ đều có thể được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel

PVA. Đây là một quy trình tổng hợp đơn giản, nhiệt độ tương đối thấp. Vật liệu tổng hợp được có kích thước đồng đều tương đối nhỏ từ 20-100 nm. Tuy nhiên, kết quả cũng chỉ ra rằng, đối với nano Fe_2O_3 và nano SiO_2 hiện tượng kết tụ xảy ra rất mạnh và khó có thể phân biệt được các hạt riêng biệt. Nano SiO_2 có tính chất kỵ nước trong khi đó, trên bề mặt của nano CeO_2 tồn tại nhiều nhóm OH trên bề mặt. Điều này có thể làm tăng khả năng tương tác với nền PU và cũng lại là điểm yếu khi tăng sự hấp thụ nước. Theo như bàn luận ở **mục 1.4.2.2** phương trình (7), (8), tăng sự hấp thụ nước đồng nghĩa với việc các gốc tự do sinh ra nhiều hơn. Vật liệu nano đơn oxit cũng được mang đánh giá khả năng phân tán vào nền PU, kết quả được thảo luận ở phần sau của luận án.

3.2. Đặc trưng cấu trúc và hình của vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$

3.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$

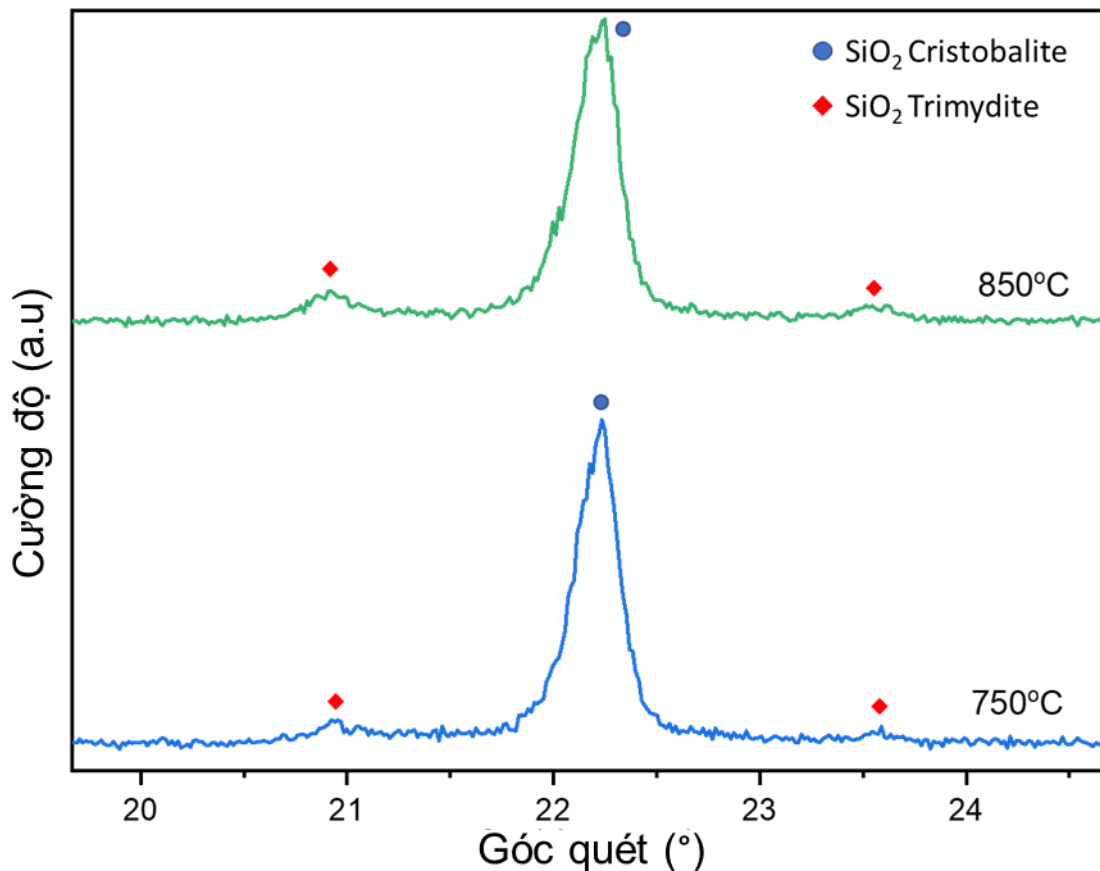
Nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ được tổng hợp theo quy trình miêu tả ở **mục 2.2.2**. Trong thí nghiệm này, các sản phẩm thu được ở các nhiệt độ nung khác nhau bao gồm 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C (tương ứng với mẫu CS550, CS650, CS750, CS850) đều được nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng phân tích XRD. Kết quả được thể hiện trên **Hình 3.14**.



Hình 3.14. Giải đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu CS-NC ở các nhiệt độ nung khác nhau

Giải đồ XRD của mẫu CS550 xuất hiện đỉnh đặc trưng rộng ở góc $2\theta \sim 22,0^\circ$ cho thấy sự phát triển ban đầu của pha tinh thể SiO_2 cristobalite. Khi nhiệt độ nung tăng lên, các đỉnh đặc trưng trở nên sắc nét và cường độ cao hơn, điều này cho thấy

sự biến đổi từ pha vô định hình sang pha tinh thể [136]. Nhìn chung, nhiệt độ nung càng cao thì độ kết tinh càng cao vì khi tinh thể thu đủ năng lượng, chúng có thể tự định hướng để có mật độ nguyên tử cao nhất và chắc chắn có lợi về năng lượng bề mặt [137]. Trong nghiên cứu này, năng lượng được cung cấp thêm thông qua quá trình đốt cháy các thành phần của gel và quá trình phân hủy của PVA, nitrat và nhóm etyl. Theo các nghiên cứu trước đây của chúng tôi và các tác giả khác, PVA bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ khoảng 130 đến 450 °C [138,139]. Tuy nhiên, để loại bỏ hoàn toàn cacbon dư, nhiệt độ nung cần đạt khoảng 600 °C [140,141]. Kết quả nghiên cứu này cho thấy hiệu suất kết tinh tốt nhất đạt được ở 650 °C (**Hình 3.14**). Nếu chúng ta tiếp tục tăng nhiệt độ, cấu trúc tinh thể sẽ bị phá vỡ tạo thành các pha khác nhau. Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng được gán cho pha cristobalite của SiO₂ được quan sát thấy ở góc 21,9, 28,4 và 36,1° (JCPDS số 01-077-8627), tương ứng với các mặt phẳng (101), (102) và (200) [135]. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao hơn 750 °C, cường độ đỉnh ở 21,9° giảm cùng với sự xuất hiện của 2 đỉnh nhỏ ở góc 2θ ~ 20,8° và 23,3° (**Hình 3.15**). Điều này cho thấy sự chuyển đổi của pha cristobalite SiO₂ sang pha tridymite SiO₂ [135]. Những quan sát tương tự cũng được báo cáo trong một số tài liệu [136].

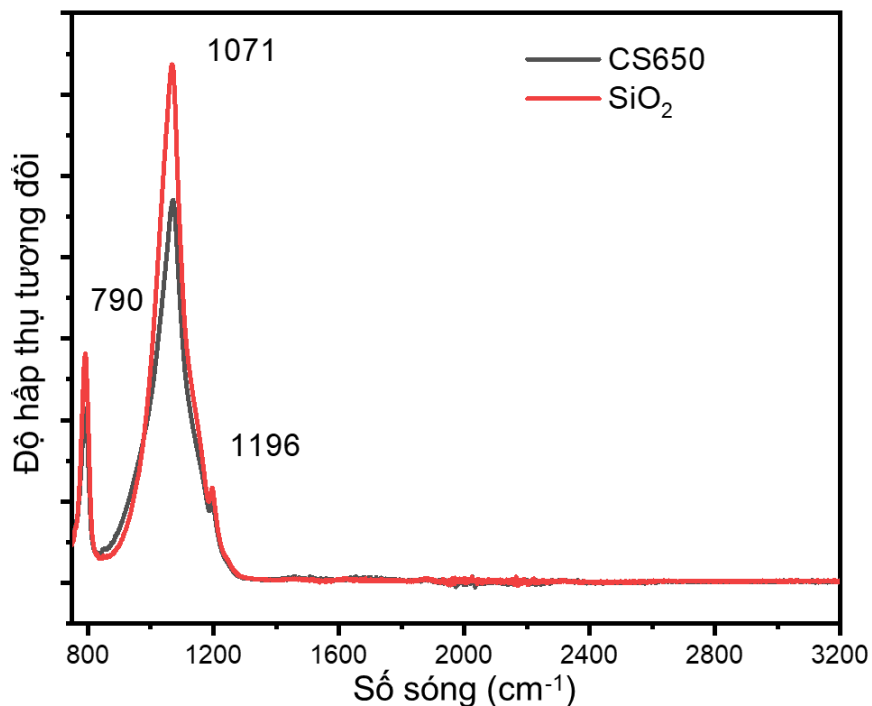


Hình 3.15. Giản đồ XRD của CS-NC được nung ở nhiệt độ 750 °C và 850 °C (CS750, CS850) tại góc quét 2θ từ 20° - 25°

Ngoài các đỉnh đặc trưng cho SiO_2 , kết quả XRD còn cho thấy các đỉnh được gán cho pha cerianite của CeO_2 . Các đỉnh đặc trưng cho pha cerianite được quan sát lần lượt ở các vị trí góc 2θ là $28,7^\circ$, $33,2^\circ$, $47,4^\circ$ và $56,1^\circ$ hay tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) [125,126]. Các đỉnh này được gán cho cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt (fcc) của cerianite với nhóm không gian $Fm-3m$ (JCPDS số 00-054-0593) [142]. Không có bất kỳ sự có mặt của đỉnh thể hiện cấu trúc ngoại lai đối với sự hình thành composite CS-NC cũng được thể hiện rõ trong **Hình 3.14**. Kết quả đã được xác nhận một lần nữa bằng hình ảnh FT-IR và SEM.

3.2.2. Phân tích FT-IR, ảnh SEM và EDX của nanocomposite CeO_2 - SiO_2

Từ kết quả XRD bên trên, nhiệt độ nung 650°C được chọn là nhiệt độ tối ưu cho quá trình tổng hợp vật liệu CS-NC. Vật liệu CS650 được lựa chọn để nghiên cứu các đặc trưng hình thái khác và dùng để nghiên cứu khả năng chống tia UV cho lớp phủ PU. Đầu tiên, các nhóm chức, các liên kết trên bề mặt của vật liệu CS650 được nghiên cứu bằng phương pháp FT-IR. Kết quả được thể hiện trên **Hình 3.16**.

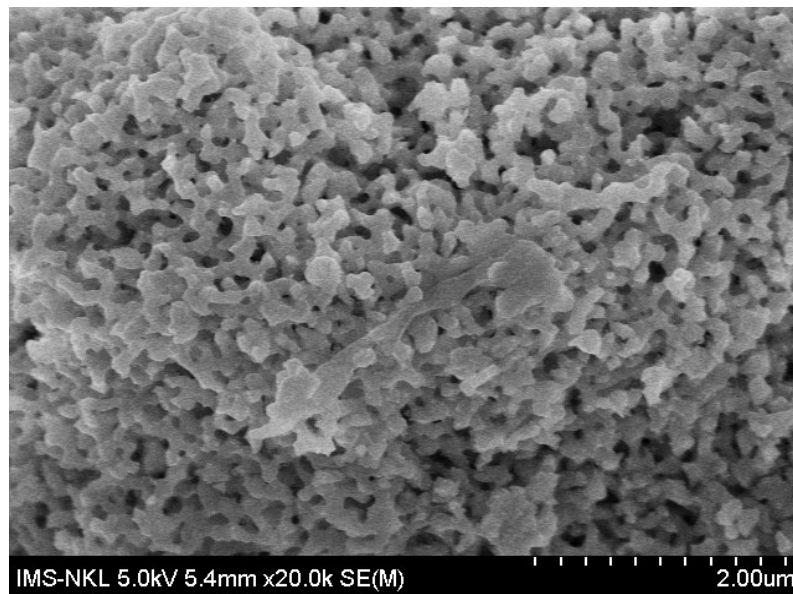


Hình 3.16. Phổ FT-IR của vật liệu nano CS650 được tổng bằng phương pháp đốt cháy gel PVA

CS650 được chọn vì hiệu suất kết tinh tốt nhất đạt được ở nhiệt độ nung 650°C . Ở nhiệt độ nung này không còn cặn cacbon, quan sát rõ các pha tinh thể CeO_2 , SiO_2 . Phổ FT-IR có đỉnh dao động ở khoảng 1071 cm^{-1} và vai ở khoảng 1200 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng Si–O–Si [91]. Almeida và Pantano tuyên bố rằng đỉnh và vai lần lượt bắt nguồn từ các dao động theo chiều ngang và chiều dọc

của Si–O–Si [143]. Kết quả FT-IR cũng thể hiện một dao động vào khoảng 790cm^{-1} , được gán cho dao động kéo dẫn Si–O–Si [22]. Các tài liệu trước đây thường báo cáo rằng, các vùng dao động trong khoảng $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ và $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ tương ứng là do dao động kéo giãn và uốn cong (bending) của các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt [144,145]. Tuy nhiên, những dao động này không được quan sát thấy trong nghiên cứu này, cho thấy đã loại bỏ hoàn toàn các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt của vật liệu nanocomposite. Theo Ho và cộng sự, các dao động kéo dẫn Ce–O dự kiến sẽ có vùng hấp thụ từ 400 đến 450 cm^{-1} và không thể phân biệt được với các kiểu kéo giãn của silica [146]. Tuy nhiên, Hình 3.16 chỉ ra rằng vùng dao động kéo dài không đối xứng Si–O–Si trong $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ ở 1071 cm^{-1} đã dịch chuyển. Điều này có thể xảy ra do ảnh hưởng của CeO_2 lên cấu trúc SiO_2 hoặc do sự gắn kết của các ion xeri mang điện dương với oxy có độ âm điện cao của các hạt nano silica [147,148].

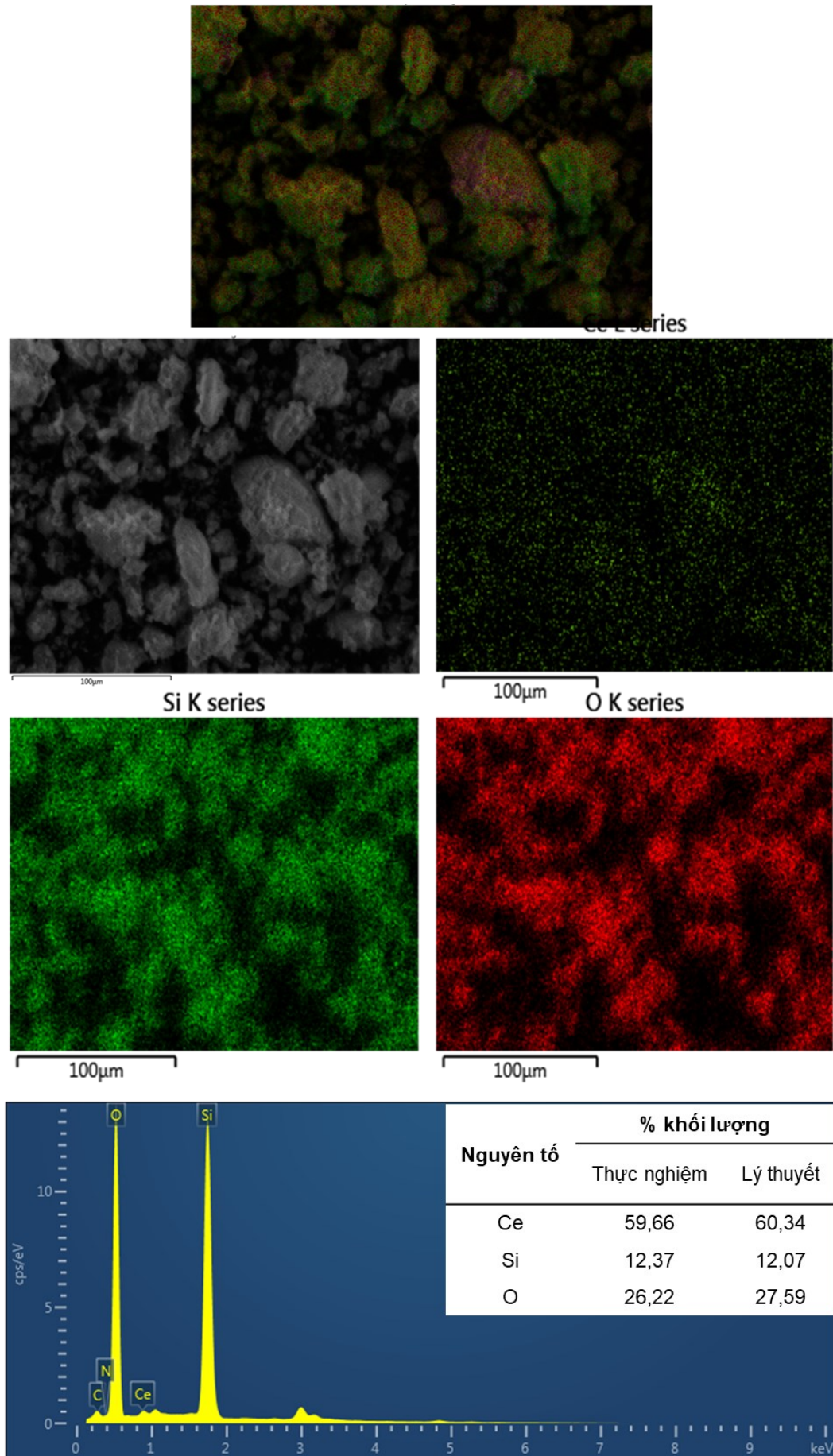
Hình thái học của CS650 được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả được thể hiện trên hình **Hình 3.17**.



Hình 3.17. Hình ảnh SEM của vật liệu CS650

Kết quả cho thấy ảnh SEM của nanocomposite được nung ở $650\text{ }^\circ\text{C}$, chúng có tính đồng đều cao và có độ xốp cao. Sau đó, vật liệu CS650 này được sử dụng để phân tán vào nền PU với mục đích tăng cường khả năng kháng tia UV cho lớp phủ.

Theo hình ảnh SEM-EDS và phân tích thành phần thể hiện trên **Hình 3.18**, các nguyên tử Ce, Si và O được tìm thấy phân tán đồng nhất trong vật liệu nanocomposite CS650. Kết quả tính toán về thành phần nguyên tố theo thực nghiệm và lý thuyết khá sát nhau.

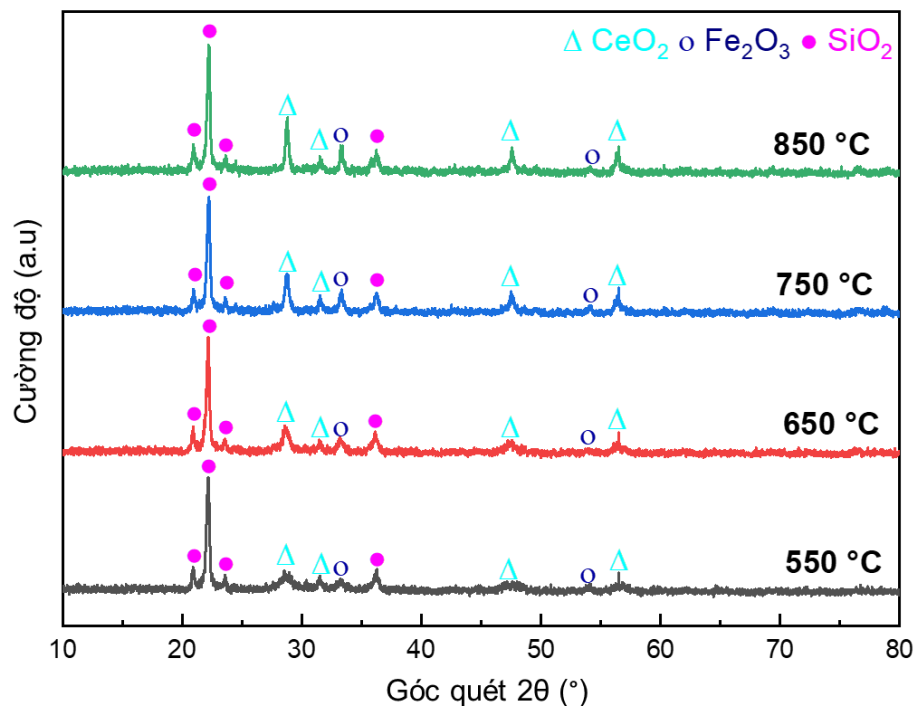


Hình 3.18. Hình ảnh lớp EDS và phân tích thành phần của CS-NC.

3.3. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

3.3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Nanocomposite CFS-NC được tổng hợp theo quy trình miêu tả ở mục 2.2.3. Trong thí nghiệm này, các sản phẩm thu được ở các nhiệt độ nung khác nhau bao gồm 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C (tương ứng với mẫu CFS550, CFS650, CFS750, CFS850) đều được nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng phân tích XRD. Kết quả được thể hiện trên Hình 3.19.



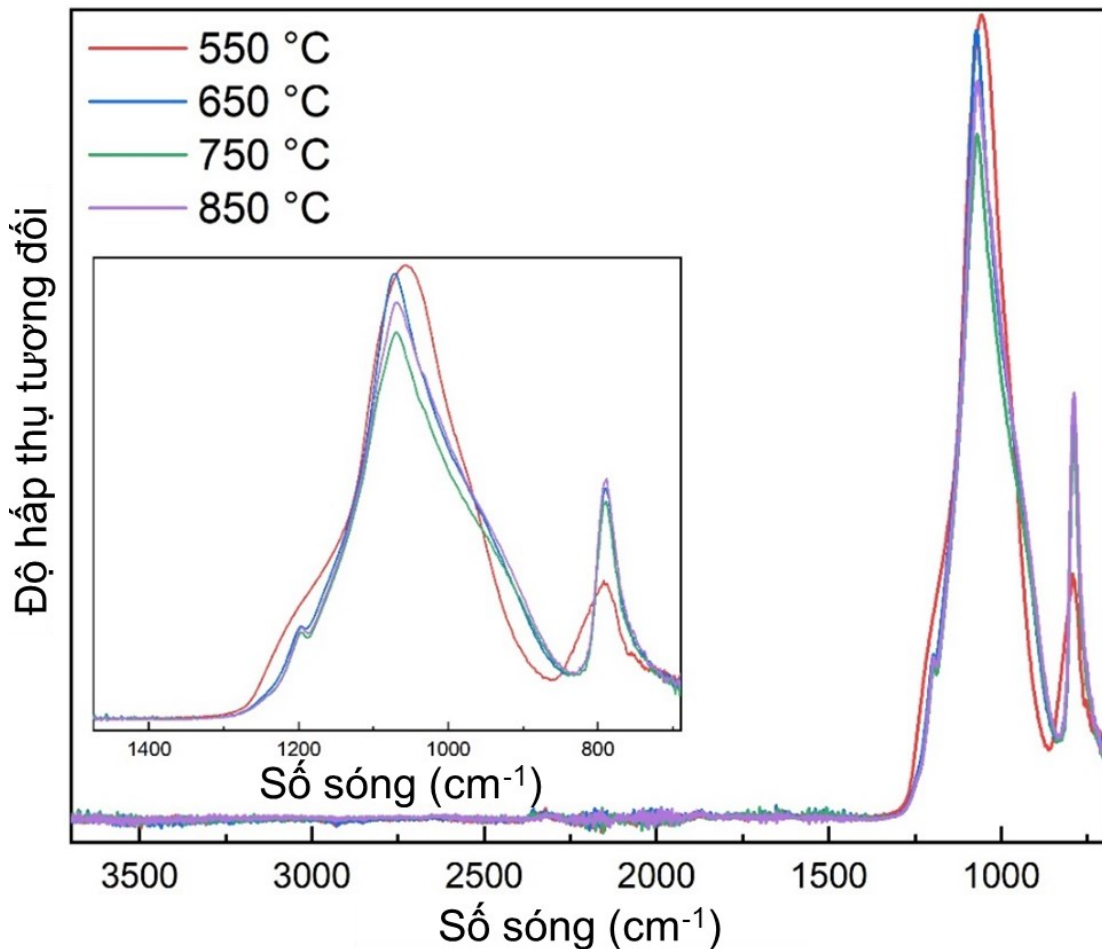
Hình 3.19. Giảm đồ nhiễu xạ XRD của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng của pha tridymite của SiO_2 được quan sát ở góc 20,9°; 22,1°; 23,6° và 36,2° [135]. Cường độ của các đỉnh này gần như không đổi đối với tất cả các vật liệu, cho thấy độ kết tinh tương đối tốt của thành phần SiO_2 . Ngoài SiO_2 , kết quả XRD còn cho thấy các đỉnh được gán cho pha cerianite của CeO_2 và pha hematit của Fe_2O_3 . Các đỉnh đặc trưng cho pha cerianite CeO_2 được quan sát thấy ở 28,7°; 31,5°; 47,6° và 56,4°, trong khi những đỉnh được gán cho pha hematit Fe_2O_3 được nhìn thấy ở 33,3° và 54,1° [133]. Cuối cùng, thành phần CeO_2 và Fe_2O_3 của hạt nano được nung ở nhiệt độ cao hơn cho thấy độ kết tinh cao hơn do các đỉnh XRD của chúng có cường độ lớn hơn. Cũng chính vì nguyên nhân này mà vật liệu được tổng hợp với nhiệt độ nung 550 °C (CFS550) để tiết kiệm nhiên liệu. Trong các thí nghiệm để bổ sung vào lớp phủ PU đối với vật liệu CFS-NC, vật liệu CFS550 sẽ

được sử dụng. Các đặc trưng về hình thái học cũng như FT-IR của vật liệu CFS550 được bàn đến trong phần sau.

3.3.2. Phổ FT-IR của vật liệu nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

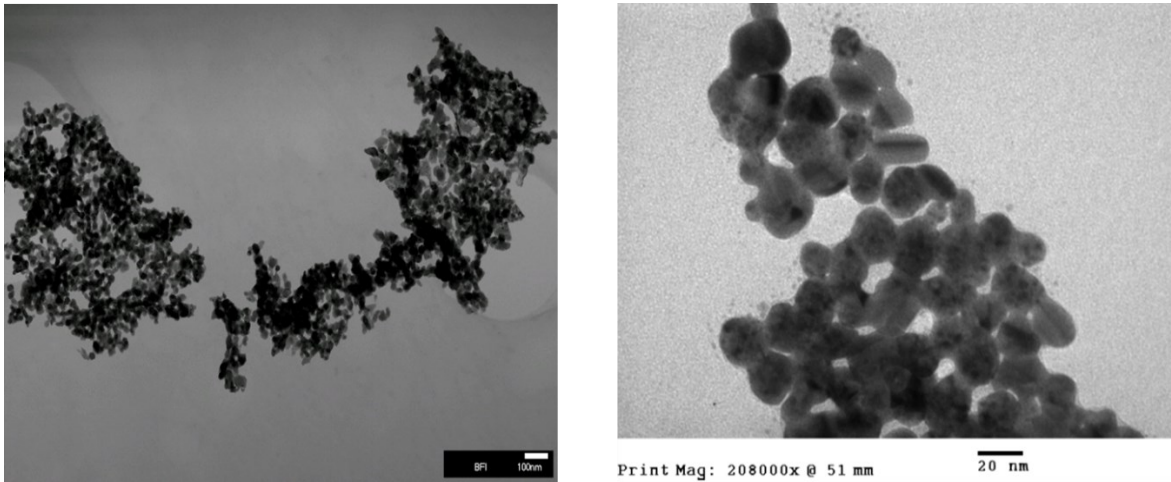
Các nhóm chức, các liên kết trên bề mặt của vật liệu nano được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ FT-IR (**Hình 3.20**). Phổ FT-IR của chúng cho thấy đỉnh ở khoảng 1068 cm^{-1} và vai ở khoảng 1200 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng của liên kết O-Si-O [91]. Almeida và Pantano tuyên bố rằng đỉnh và vai bắt nguồn từ các thành phần quang học theo chiều ngang và chiều dọc của dao động này, tương ứng [143]. Kết quả FT-IR cũng cho thấy một đỉnh ở 787 cm^{-1} , được gán cho dạng uốn cong của liên kết O-Si-O [149]. Đáng chú ý, tất cả các đỉnh của vật liệu được nung ở $550\text{ }^\circ\text{C}$ đều rộng hơn so với vật liệu được nung ở $650\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$, cho thấy mức độ rối loạn liên kết cao hơn và độ kết tinh thấp hơn. Cuối cùng, không có đỉnh nào nào được quan sát trong khoảng từ 3300 đến 3700 cm^{-1} , cho thấy sự loại bỏ hoàn toàn các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt các hạt nano này.



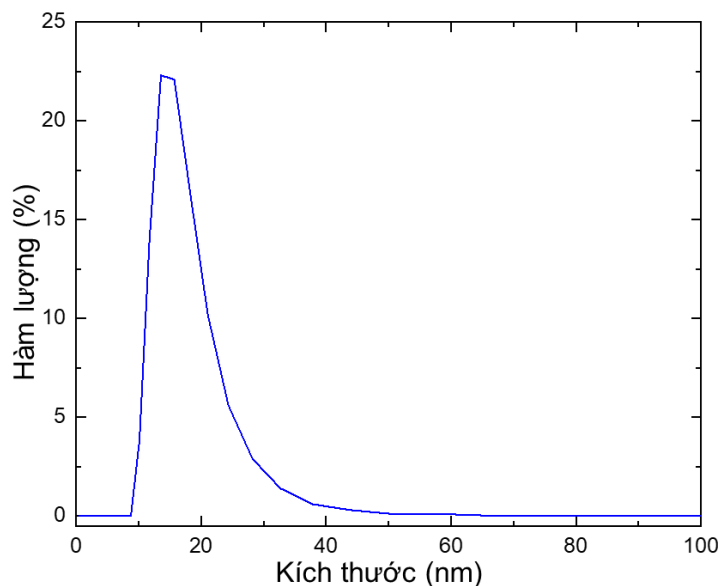
Hình 3.20. Phổ FT-IR của vật liệu nano CFS550

3.3.3. Phân tích TEM và EDX của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

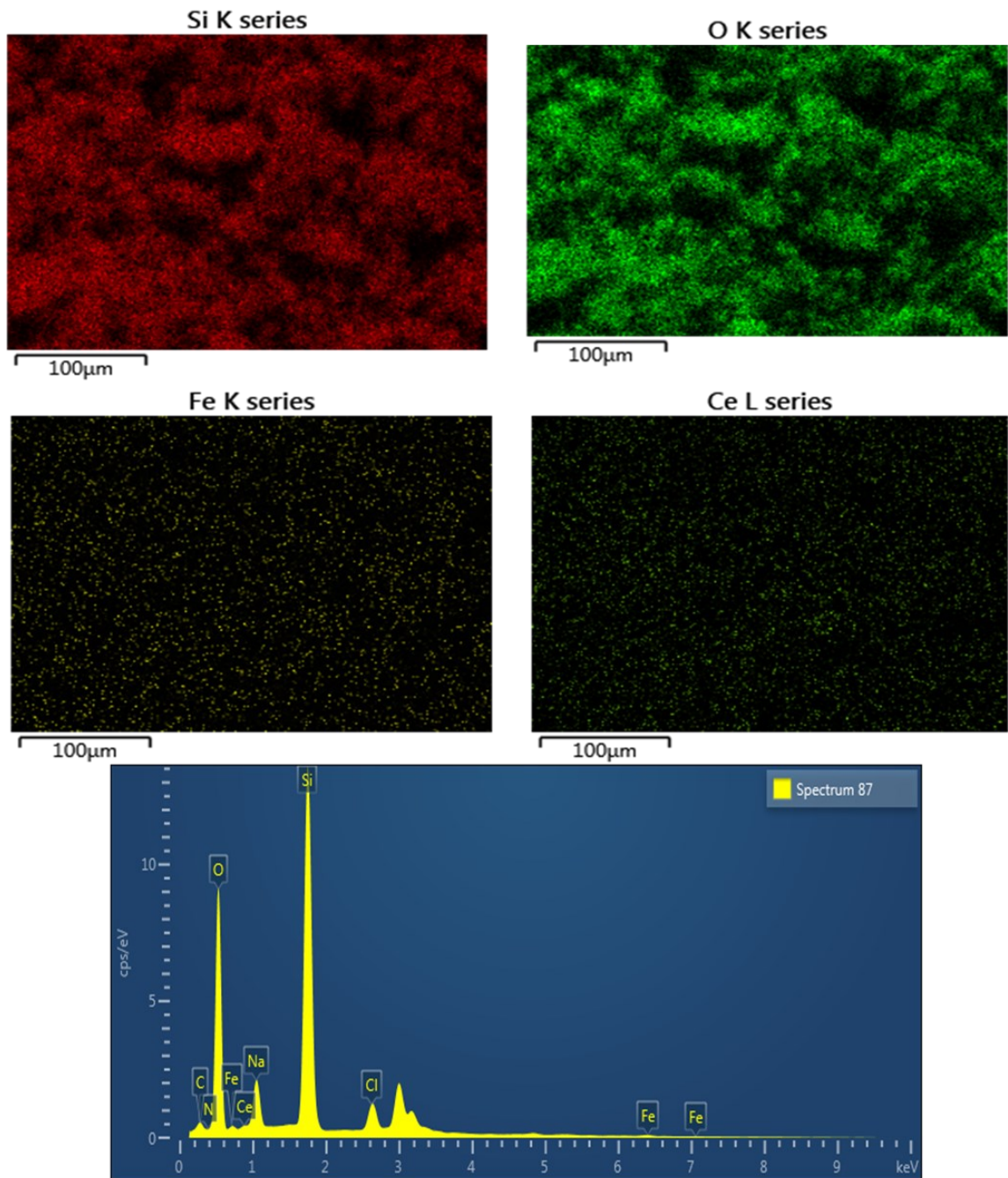
Hình thái học của vật liệu được nghiên cứu bằng phân tích TEM (**Hình 3.21**). Hình ảnh cho thấy vật liệu có kích thước nano, tương đối đồng nhất, được xác nhận bằng phép đo phân bố kích thước hạt (**Hình 3.22**). Kích thước hạt trung bình là dưới 20 nm. Kích thước hạt của CFS-NC nhỏ hơn tương đối so với nano CeO_2 và CS-NC có thể do phương pháp chế tạo khác nhau. Đối với nano CeO_2 và CS-NC các tiền chất cho vào đồng thời, tuy nhiên, hệ gel tạo bởi PVA cũng chỉ đạt giới hạn cho phép chế tạo hạt có kích thước khoảng 30nm. Đối với CFS-NC, các hạt nano SiO_2 được phân tán đều vào hệ gel PVA có chứa các ion khác như Ce^{4+} , Fe^{3+} . Các ion này cô lập hạt SiO_2 tốt hơn khiến cho kích thước hạt giảm. Theo phổ tán xạ EDX và phân tích thành phần, các nguyên tử Ce, Fe, Si và O được tìm thấy phân tán đồng nhất trong các hạt nano (**Hình 3.23**).



Hình 3.21. Ảnh TEM của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$



Hình 3.22. Phân bố kích thước hạt của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$



Hình 3.23. Phổ EDX và phân tích thành phần EDX của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$

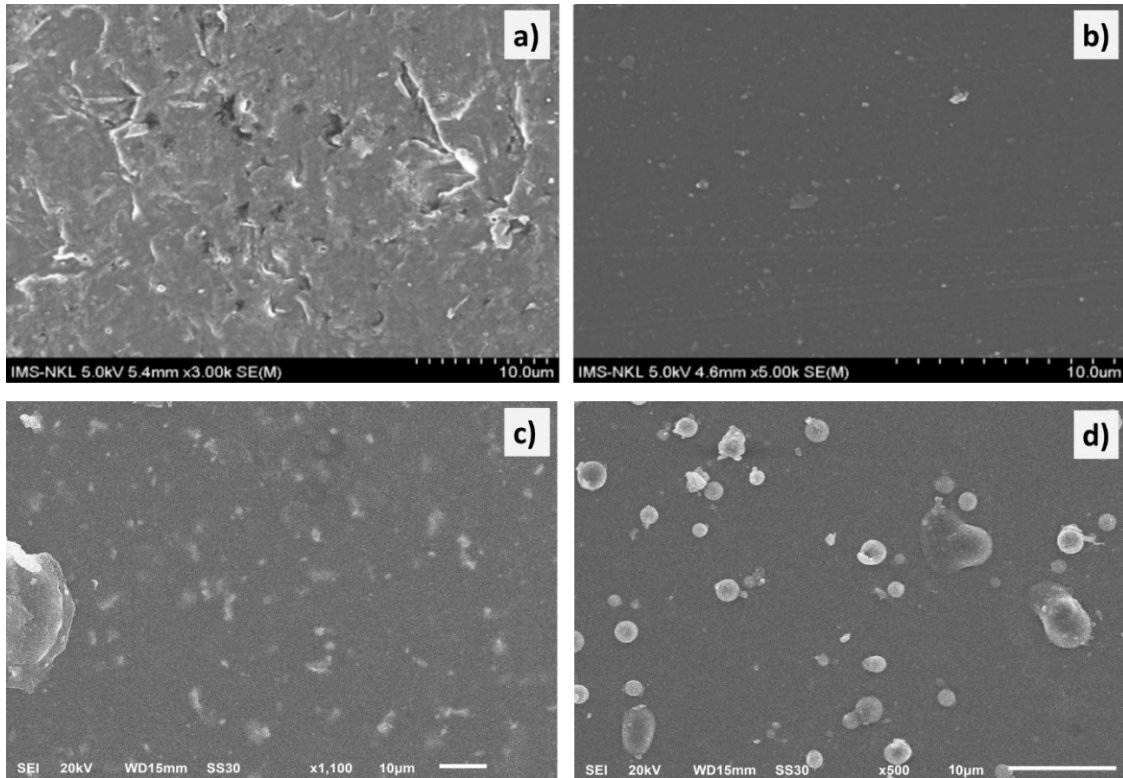
3.4. Ảnh hưởng của vật liệu nano đến cơ tính lớp phủ polyurethane

3.4.1 Khả năng phân tán vật liệu nano CeO_2 , nano Fe_2O_3 , nano SiO_2 trong PU

Phân tán vật liệu nano vào bất kỳ lớp sơn phủ nào không chỉ riêng với PU được coi là thành công khi các hạt được phân tán một cách đồng đều trên toàn bộ lớp phủ. Sự phân tán này ảnh hưởng trực tiếp đến các tính chất cơ lý tính của lớp phủ cũng như các tính chất mà chúng ta mong muốn ban đầu. Để đánh giá được điều này, phân tích hình thái học bề mặt của lớp sơn phủ giúp đánh giá cơ bản độ phân tán vật liệu.

Chính vì nguyên nhân này, hình ảnh SEM của lớp phủ PU có chứa các vật liệu nano CeO_2 , nano Fe_2O_3 , nano SiO_2 , CS-NC, CFS-NC đã được đánh giá và kết quả được thể hiện như **Hình 3.24**, **Hình 3.25**, **Hình 3.26**.

Như đã bình luận ở trên, nano Fe_2O_3 và nano SiO_2 được tổng hợp với mục đích so sánh với vật liệu cơ sở là nano CeO_2 không phải là kết quả chính của luận án. Tuy nhiên chúng vẫn được xem xét đánh giá khả năng phân tán trong lớp phủ PU.



Hình 3.24. Ảnh SEM của lớp phủ PU: a) trước khi pha tạp hạt nano; b) với 1% hạt nano CeO_2 ; c) với 1% hạt nano Fe_2O_3 ; d) với 1% hạt nano SiO_2

Từ ảnh SEM của lớp phủ polyurethane trước và sau khi phân tán hạt nano CeO_2 trong **Hình 3.24a** và **Hình 3.24b**, chúng ta có thể thấy rằng vật liệu được phân tán tương đối đều trên toàn bộ nền PU. Các hạt nano CeO_2 không có hiện tượng kết tụ thấp hơn nhiều so với điều kiện bình thường. Phương pháp phân tán sử dụng máy khuấy tốc độ cao đã thành công trong việc chế tạo vật liệu này. Phương pháp này đã được sử dụng để phân tán các vật liệu khác như nano oxide hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, TiO_2 [18,150]. Tuy nhiên, hiện tượng kết tụ cục bộ vẫn còn xuất hiện, đặc biệt là với vật liệu nano Fe_2O_3 và nano SiO_2 hiện tượng kết tụ hết sức nghiêm trọng. Nguyên nhân dẫn tới hiện tượng này có thể do tính chất bề mặt của hai vật liệu này khiến chúng khó nghiền phân tán trong dung môi hơn so với hạt nano CeO_2 . Luận án này với mục đích tập chung đánh giá về độ bền thời tiết của lớp phủ PU có chứa vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 nên việc đánh giá khả năng kháng tia UV của lớp

phủ PU chỉ có chứa CeO₂ là hết sức cần thiết. Kết quả sẽ được đánh giá đầy đủ ở phần sau.

Các hạt nano đều có thể phân tán vào nền PU bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao. Tuy nhiên, nano Fe₂O₃, nano SiO₂ khó phân tán hơn nano CeO₂. Sự hiện diện của các hạt nano CeO₂ làm tăng đáng kể độ bền của lớp phủ PU trước sự chiếu sáng của tia UV. Khi phân tán vào nền PU, chỉ với 1% khối lượng, hiện tượng kết tụ vẫn còn tương đối lớn đặc biệt đối với nano Fe₂O₃ và nano SiO₂. Chính vì lẽ đó, việc phát triển các hệ vật liệu composite trên cơ sở CeO₂ nhằm tận dụng lợi thế riêng lẻ của các đơn oxit đồng thời hạn chế hiện tượng kết tụ giúp vật liệu phân tán tốt trong lớp phủ PU là hết sức cần thiết.

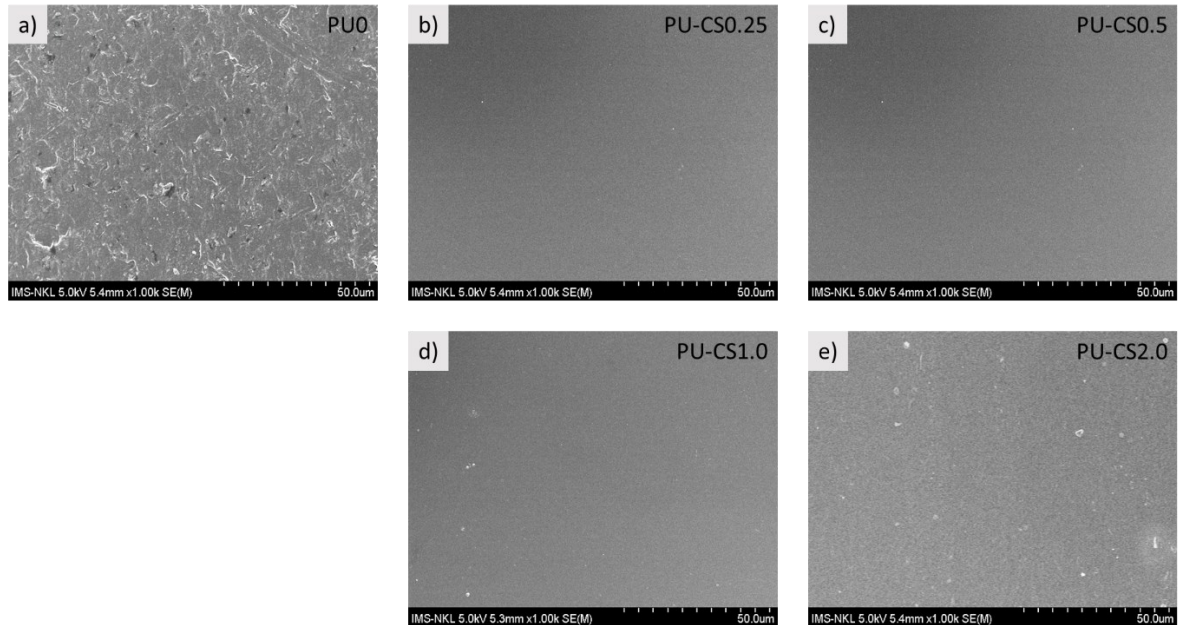
3.4.2. Khả năng phân tán vật liệu nanocomposites trong lớp phủ PU

Thành phần cũng như quy trình tổng hợp lớp phủ PU trong luận án này là điển hình cho các ứng dụng lớp phủ bảo vệ cho ngành công nghiệp ô tô. Nó vẫn đang được áp dụng tại nhà máy sơn EASON URAI Việt Nam. Bằng cách áp dụng quy trình này, lớp phủ có được độ dày khô ổn định, đồng đều trung bình khoảng 25 μm . **Bảng 3.4** là kết quả độ dày khô của lớp phủ PU-CS với các nồng độ khác nhau. Các loại vật liệu khác cũng cho kết quả tương tự (Phụ lục **Bảng S3**, **Bảng S4**).

Bảng 3.4. Độ dày lớp phủ PU-CS sử dụng kỹ thuật siêu âm bằng thiết bị Byko-test 8500 theo tiêu chuẩn DIN.

Hàm lượng CS-NCs (%) trong PU	Độ dày của lớp phủ (μm)									Độ dày trung bình (μm)
0,1	23,5	24,7	24,1	23,8	23,9	26,3	25,3	26,4	24,1	24,7 \pm 1,0
0,25	24,4	25,2	23,4	23,9	26,1	24,7	25,4	25,7	24,5	24,8 \pm 0,7
0,5	26,8	24,6	25,3	25,2	25,8	25,4	24,1	24,3	22,9	24,9 \pm 1,1
0,75	26,2	23,6	23,6	26,1	23,5	23,7	23,7	26,2	23,6	24,5 \pm 1,4
1	24,5	25,1	25,3	26,3	24,7	23,9	23,6	26	23,7	24,8 \pm 0,8
1,5	26,2	26,3	25,1	25,3	24,5	24,2	24,6	24,3	24,3	25,0 \pm 0,6
2	23,1	25,7	24,7	24,6	25,2	25,7	25,1	25,6	22,8	24,7 \pm 1,0
Tổng										24,5\pm0,9

Kí hiệu mẫu được đặt tên theo hàm lượng CS-NC khác nhau bao gồm 0%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,5% và 2,0%, tương ứng với **PU0**, **PU-CS0.1**, **PU-CS0.25**, **PU-CS0.5**, **PU-CS0.75**, **PU-CS1.0**, **PU-CS1.5** và **PU-CS2.0**. Để đánh giá được sự ảnh hưởng của vật liệu CS-NC đến tính chất bề mặt của lớp phủ, phương pháp SEM đã được sử dụng. Kết quả được trình bày trên **Hình 3.25**.



Hình 3.25. Ảnh SEM của (a) lớp phủ PU nguyên bản và (b-e) lớp phủ PU có hàm lượng CS-NC khác nhau.

Hình 3.25a hiển thị ảnh SEM của lớp phủ PU nguyên bản khi chưa phân tán vật liệu CS-NC trong khi **Hình 3.25(b)**, **(c)**, **(d)** và **(e)** tương ứng với vật liệu tổng hợp có hàm lượng CS-NC là 0,25; 0,5, 1,0 và 2,0%. Có thể thấy, các hạt nano (chấm trắng) phân tán tốt trong nền PU. Có thể nhận thấy trong **Hình 3.25a**, sự hiện diện của CS-NC làm giảm vết nứt của lớp phủ PU. Các lớp phủ có cấu trúc mịn hơn nhiều và với độ phân giải như trên thì gần như không thấy các vết nứt nhỏ trên bề mặt ở bất kỳ hàm lượng nanocomposite. Trên thực tế, do lực liên kết giữa các phân đoạn (**Hình 1.2**) trong PU yếu nên các vết nứt nhỏ bắt đầu xảy ra tại điểm trên bề mặt lớp phủ. Các vết nứt này tiếp tục mở rộng dưới tác động của áp suất thời tiết, chất ôxy hóa (như là oxy, tia UV, nhiệt độ, nước, muối) [118]. Sự lan truyền của các vết nứt vào sâu bên trong lớp phủ dẫn đến vết đứt gãy lớn hoặc tách lớp phủ (**Hình 3.25a**). Khi lớp phủ có sự hiện diện của CS-NC, sự tương tác bề mặt mạnh mẽ giữa CS-NC và PU có thể tăng cường độ bền. Sự tương tác xảy ra do CS-NC có độ phân cực bề mặt cao, giúp dễ dàng hình thành trung tâm liên kết với các nhóm chức trong PU. Tuy nhiên, việc thêm quá nhiều CS-NC sẽ khiến nó tự kết tụ và khó phân tán, dẫn đến giảm độ bền [119]. Chang và cộng sự mô tả rằng hàm lượng cao của các hạt nano vô

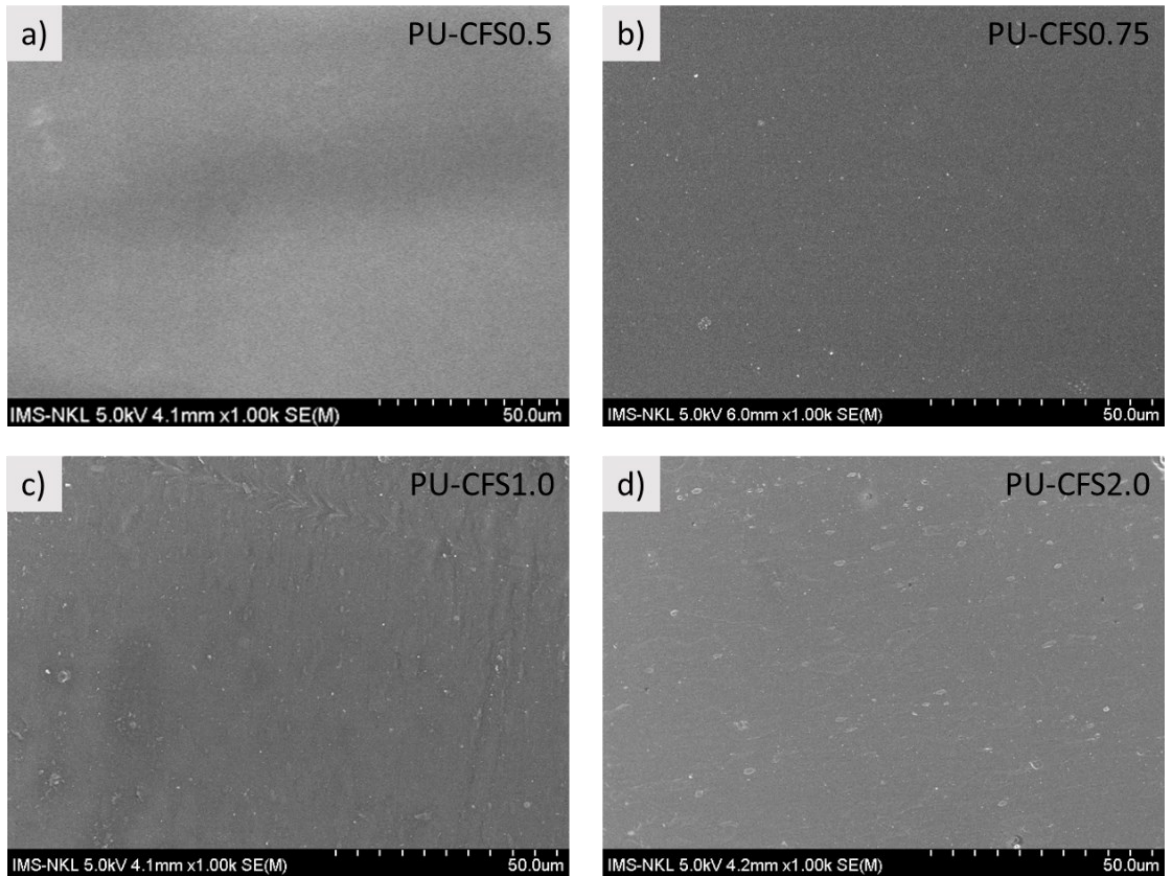
cơ có thể làm tăng sự phá hủy của cấu trúc polyme [151]. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu này cho thấy, với hàm lượng CS-NC lên tới 2,0% trọng lượng thì tính chất cơ học của lớp phủ vẫn được giữ nguyên. Kết quả về độ bền của lớp phủ cũng được trình trong **Bảng 3.5**.

Bảng 3.5. Một số tính chất cơ lý tính của lớp phủ trước và sau khi phân tán CS-NC

Các mẫu	Tính chất					
	Độ Lệch GLOSS	Độ lệch màu ΔE	Độ bóng nước	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ dày khô (μm)	Độ trầy xước (kg)
PU0	89,5	0	90	45	24	30
PU-CS0.1	90,3	0,12	90	50	24,1	30
PU-CS0.25	90,7	0,15	90	50	24,1	30
PU-CS0.5	91,5	0,16	90	50	24,3	30
PU-CS0.75	91,4	0,17	90	50	24,3	30
PU-CS1.0	90,8	0,17	90	50	24,5	30
PU-CS1.5	89,0	0,17	90	50	24,5	30
PU-CS2.0	87,0	0,18	89	50	24,5	25

Ngoài ra, mức độ phân tán tốt sẽ giúp tăng cường tính đồng nhất cho lớp phủ (ở hàm lượng CS-NC thấp). Ở hàm lượng nanocomposite cao hơn ($>1,0\%$ khối lượng), sự xuất hiện ngẫu nhiên của các hạt lớn trên bề mặt lớp phủ PU (các chấm trắng trong **Hình 3.25d, 3.25e**) là do sự tự kết tụ mạnh của các hạt nano có kích thước nhỏ.

Tương tự như vậy, sự ảnh hưởng của vật liệu CFS-NC đến tính chất bề mặt của lớp phủ PU cũng được đánh giá bằng hình ảnh SEM. Kết quả được thể hiện như **Hình 3.26**. **Hình 3.26** cho thấy hiện tượng tương tự như với việc phân tán vật liệu CS-NC. Có thể nhận thấy sự hiện diện của CFS-NC cũng làm giảm vết nứt của lớp phủ PU. Các lớp phủ có cấu trúc mịn, đều màu và với độ phân giải như trên thì gần như không thấy các vết nứt nhỏ trên bề mặt. Tuy nhiên, việc thêm quá nhiều CFS-NC ($>1,0\%$ khối lượng) sẽ khiến nó tự kết tụ và khó phân tán, dẫn đến giảm một số tính chất của lớp phủ như ở hàm lượng 2 % độ bóng nước của lớp phủ PU-CFS đã bị giảm đi so với lớp phủ PU gốc, đồng thời độ lệch màu cũng tăng lên.



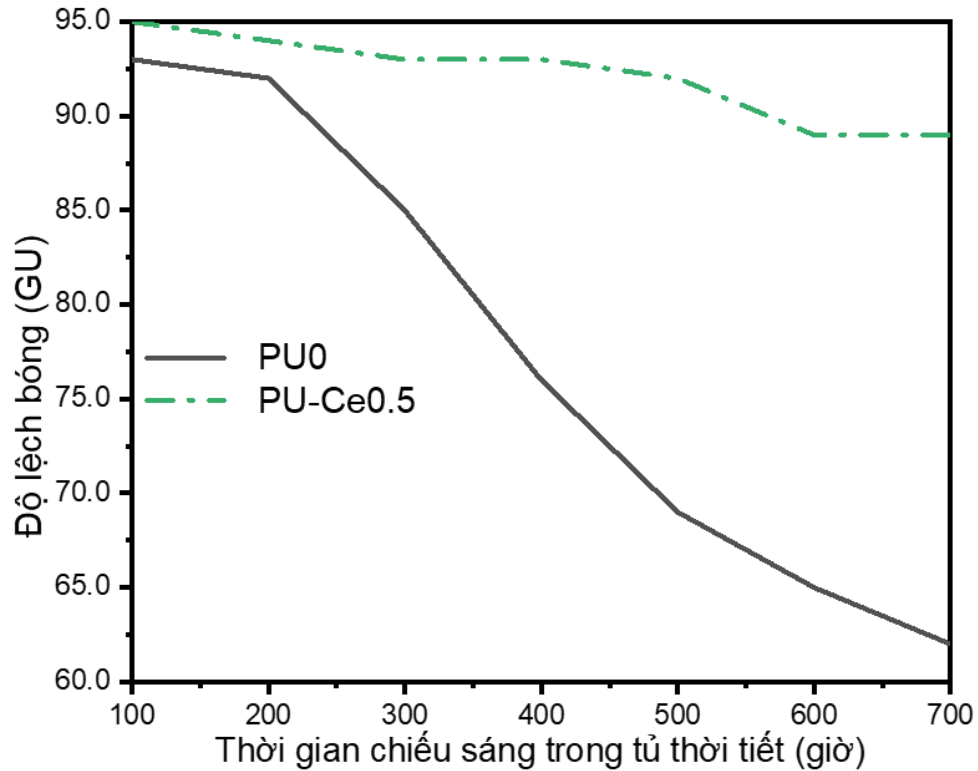
Hình 3.26. Ảnh SEM của lớp phủ PU có hàm lượng CFS-NC khác nhau

Qua đó, có thể thấy rằng vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 đã thành công trong việc phân tán trong nền PU hơn là vật liệu nano oxide riêng lẻ. Điều này có thể được giải thích do thành phần SiO_2 có trong vật liệu nanocomposite. Sự có mặt của SiO_2 làm tăng tương tác với nền PU từ đó giúp việc phân tán vật liệu tốt hơn. Ngoài ra, trong luận án này, phương pháp trùng hợp tại chỗ được sử dụng, điều này có nghĩa là các vật liệu nano được phân tán vào polyol trước khi phản ứng đóng rắn xảy ra. Trong quá trình phân tán vào polyol, các nhóm chức OH của polyol dễ dàng tạo liên kết cộng hóa trị với Si hơn là Ce. Từ đó, các hạt nano có thành phần SiO_2 được phân tán đều trong ma trận polyol hơn và sau khi phản ứng đóng rắn xảy ra.

3.5. Ảnh hưởng của vật liệu nano CeO_2 đến khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU

Đối với một lớp phủ, việc đánh giá khả năng bền trong điều kiện thời tiết là hết sức quan trọng. Tuy nhiên, việc thực hiện này thường tiêu tốn nhiều thời gian mới mang lại kết quả rõ rệt trong điều kiện thực tế. Chính vì vậy, việc nghiên cứu khả năng chống chịu của lớp phủ dưới sự chiếu sáng liên tục của tia UV trong tủ gia tốc thời tiết giúp đánh giá nhanh và hiệu quả. Trong nghiên cứu này, điều kiện được áp dụng trong tủ QUV bao gồm: Ánh sáng UV có bước sóng 340-400 nm bằng đèn thủy

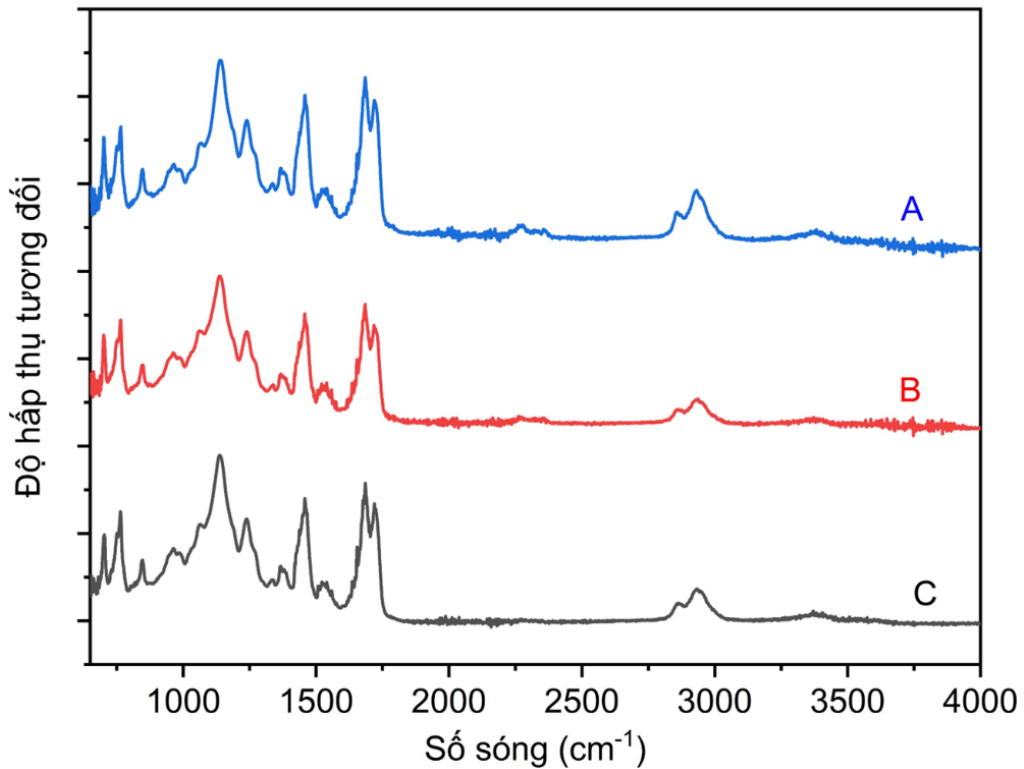
ngân. Nhiệt độ được duy trì ở mức nhiệt độ phòng 25 ± 1 °C để đảm bảo rằng mẫu thử nghiệm được tiếp xúc với nhiệt độ phù hợp. Độ ẩm luôn được duy trì ở mức $>85\%$ để đảm bảo rằng mẫu thử nghiệm được tiếp xúc với điều kiện độ ẩm của khí hậu nhiệt đới. Mẫu được chiếu sáng liên tục trong tủ thời tiết QUV trong 700 giờ và cứ mỗi 100 giờ được mang ra xác định lại độ bóng (Gloss), và đo FT-IR. Hàm lượng nano CeO_2 được sử dụng trong thí nghiệm này là 0,5% (**PU-Ce0.5**). Kết quả được thể hiện như **Hình 3.27**, **Hình 3.28**.



Hình 3.27. Độ lệch bóng của lớp phủ PU trong tủ gia tốc thời tiết dưới sự chiếu sáng của tia UV trong 700h

Kết quả trên **Hình 3.27** cho thấy khi chỉ cần có sự có mặt của CeO_2 với nồng độ 0.5% (**PU-Ce0.5**) thì độ lệch bóng giảm không đáng kể trong 700 giờ. Từ 93 GU tại thời điểm 100h xuống chỉ còn 62 GU tại thời điểm 700h chiếu sáng. Trong khi đó, **PU-Ce0.5** chỉ giảm 5 GU sau 700h chiếu sáng (từ 95 GU xuống 90 GU). Dựa trên kết quả này, chúng ta có thể kết luận rằng lớp phủ đã kháng được tia UV tương đối tốt so với vật liệu không có CeO_2 (**PU0**).

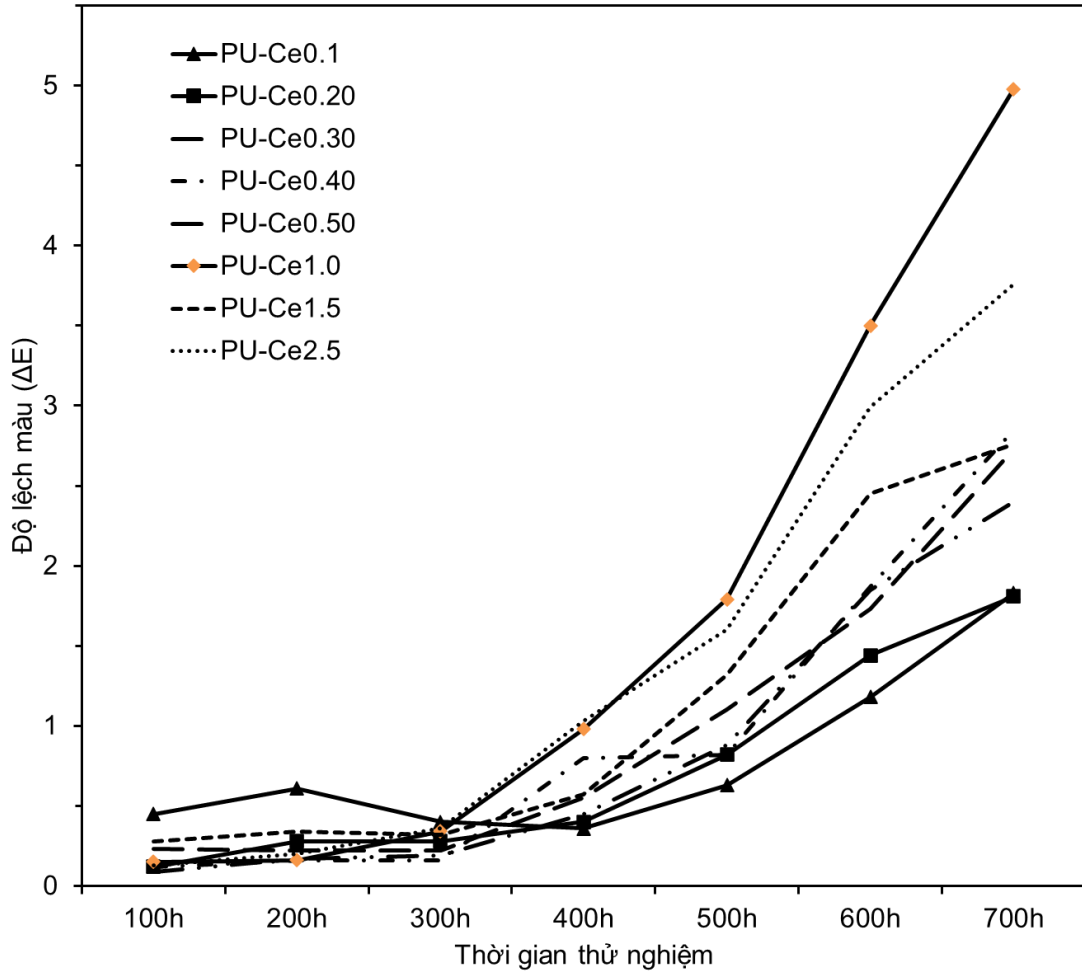
Một cách thức khác để kiểm tra khả năng hấp thụ tia UV của lớp phủ là đánh giá các nhóm chức liên kết của nền PU. Nếu như có sự thay đổi rõ rệt thì chứng tỏ lớp phủ đang bị biến đổi về cấu trúc. Phổ FT-IR của lớp phủ **PU-Ce0.5** ở thời điểm trước khi chiếu sáng UV và sau 700 giờ thử nghiệm liên tục trong tủ QUV được thể hiện trên **Hình 3.28**.



Hình 3.28. Phổ FT-IR của A) lớp phủ **PU0**, B) lớp phủ **PU-Ce0.5**, C) lớp phủ **PU-Ce0.5** sau 700 giờ chiếu sáng trong điều kiện gia tốc thời tiết

Như chúng ta có thể thấy, thành phần nhóm chức lớp phủ hầu như không thay đổi. Dao động đặc trưng cho mạch các bon trong polyme (khoảng $2900-3000\text{ cm}^{-1}$) không có sự thay đổi nhiều. Cho thấy lớp phủ PU vẫn còn giữ được cấu trúc tương đối tốt. Tuy nhiên, vẫn có thể nhận ra được là các nhóm chức đặc trưng cho liên kết C=O tại các dao động ở 1724 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} , 1681 cm^{-1} và 1676 cm^{-1} có sự tăng về cường độ. Điều này có thể được giải thích là do sự phân cắt mạch của lớp phủ PU dẫn đến sự tái liên kết của các phân tử polyurea và sự hấp thêm các phân tử oxy trên bề mặt lớp phủ. Tuy nhiên, sự hiện diện của các hạt nano CeO_2 làm tăng đáng kể độ bền của lớp phủ **PU-Ce0.5**. Điều này có nghĩa là vật liệu có thể kéo dài tuổi thọ sử dụng trong điều kiện thời tiết.

Độ lệch màu cũng là một trong những giá trị có thể đánh giá được sự xuống cấp của một lớp phủ. Sự khác biệt về độ lệch màu của lớp phủ PU với các nồng độ hạt nano CeO_2 khác nhau được trình bày trong **Hình 3.27**. Trong 350 giờ đầu tiên, với các nồng độ khác nhau, lớp phủ vẫn có cùng độ lệch màu tương đối. Sau 400 giờ, sự khác biệt về nồng độ cho thấy xu hướng rõ ràng hơn. Nhìn chung, các lớp phủ có nồng độ hạt nano CeO_2 thấp hơn có độ lệch màu thấp hơn theo thời gian. Điều này có thể là do chính các hạt nano CeO_2 có màu vàng, và ở nồng độ cao hơn, chúng gây ra sự khác biệt về màu sắc lớn hơn.



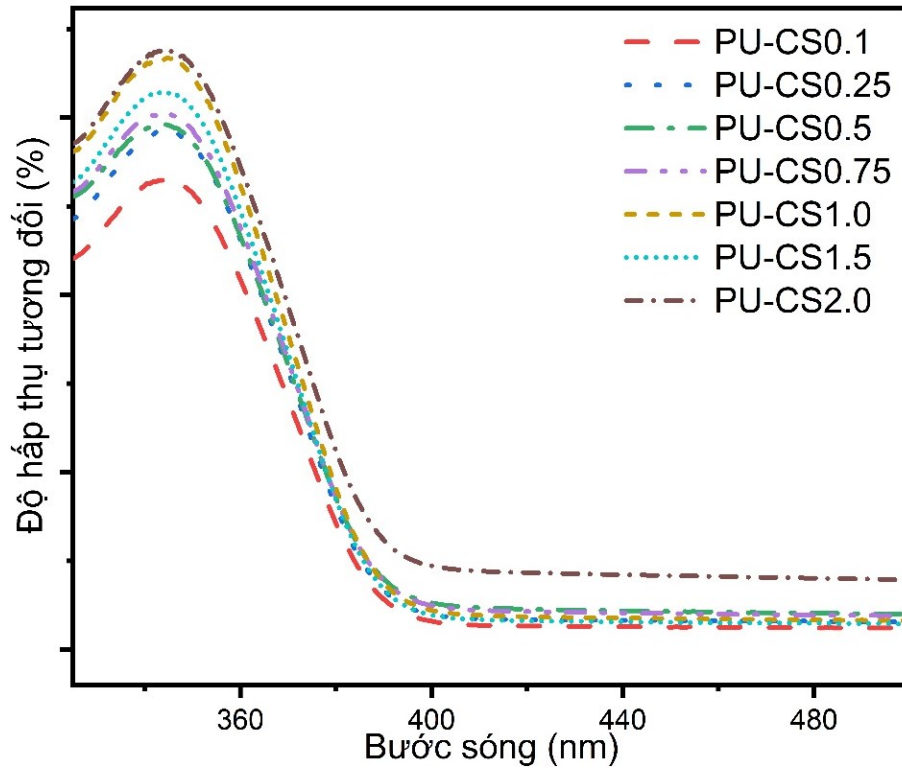
Hình 3.29. Độ lệch màu của mẫu PU chứa nano CeO₂ với các nồng độ khác nhau sau 700h trong tủ thời tiết QUV

3.6. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite CeO₂-SiO₂ khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU

3.6.1. Phổ UV-Vis của lớp PU-CS

Với mục đích đánh giá khả năng hấp thụ tia UV cho lớp phủ PU sau khi phân tán vật liệu nanocomposite, lớp phủ PU với các nồng độ CS-NC khác nhau đã được mang khảo sát. Kết quả được thể hiện trên **Hình 3.30**.

Hình 3.30 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis từ 280 nm đến 500 nm của lớp phủ PU được phân tán CS-NC. Lớp phủ PU nguyên bản (**PU0**) và lớp phủ PU có chứa các thành phần nano khác nhau (tức là **PU-CS0.1**, **PU-CS0.25**, **PU-CS0.5**, **PU-CS0.75**, **PU-CS1.0**, **PU-CS1.5** và **PU-CS2.0**) thể hiện khả năng hấp thụ tương tự trong khoảng bước sóng này.

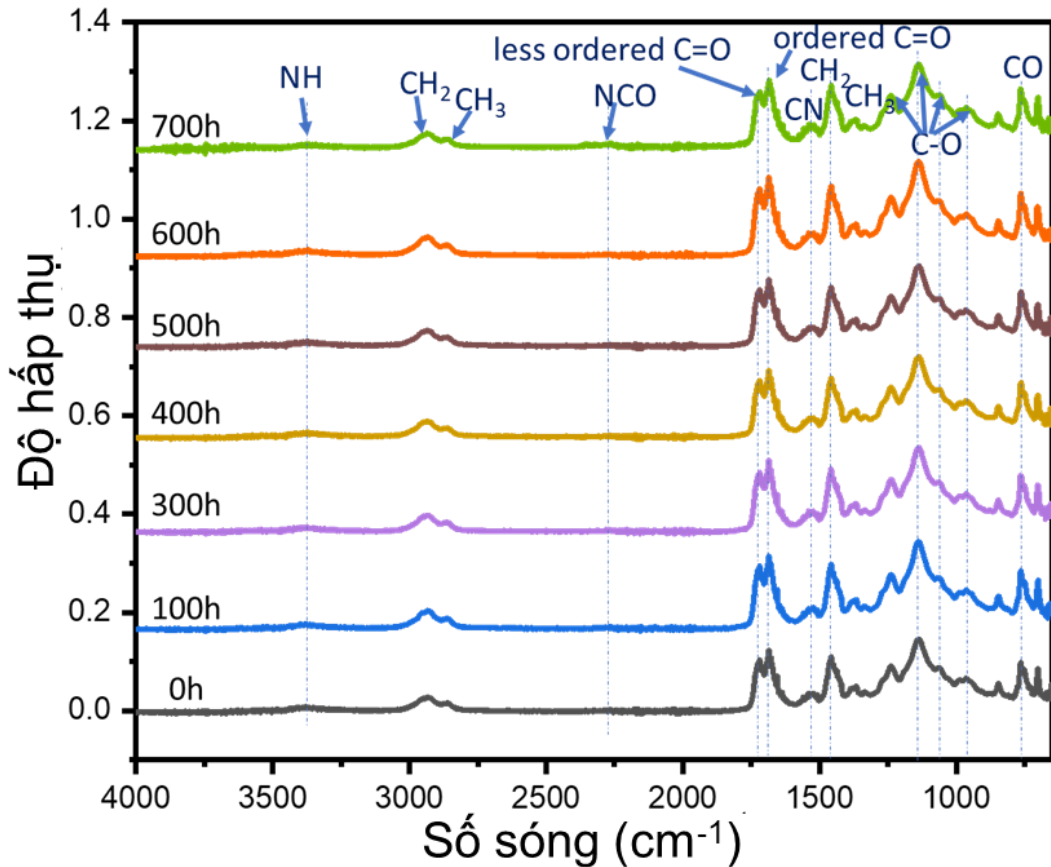


Hình 3.30. Phổ UV- Vis của lớp phủ PU có chứa CS-NCs.

Đỉnh hấp thụ ở 344 nm và ở vai khoảng 400 nm. Dải hấp thụ này thuộc về bức xạ UVA [152]. Ở hàm lượng CS-NC tương đối thấp (<2%), dải hấp thụ dịch chuyển về vùng UVA có thể do đặc tính của hạt CeO_2 [152]. Khả năng hấp thụ tia UV của vật liệu tăng cường dần dần cùng với sự tăng hàm lượng CS-NC từ 0,1% trọng lượng lên 1% trọng lượng ngoại trừ **PU-CS1.0** và **PU-CS1.5**. Như chúng ta đã thảo luận ở phần trước đó, hàm lượng vật liệu càng cao có thể gây ra sự kết tụ vật liệu nano. Với hàm lượng CS-NC lớn hơn 1% trọng lượng, có thể quan sát thấy một số hạt lớn (**Hình 3.25c, 3.25d**). Sự hiện diện của các hạt lớn có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ của lớp phủ. Kết quả là khả năng hấp thụ có thể không tăng tuyến tính như hàm lượng CS-NC. Việc đưa CS-NC vào lớp phủ PU có thể dự đoán sẽ có ứng dụng rộng rãi làm lớp phủ ngoài trời.

3.6.2. Phổ FT-IR và quá trình của lớp phủ PU-CS trong 700h chiếu tia UV

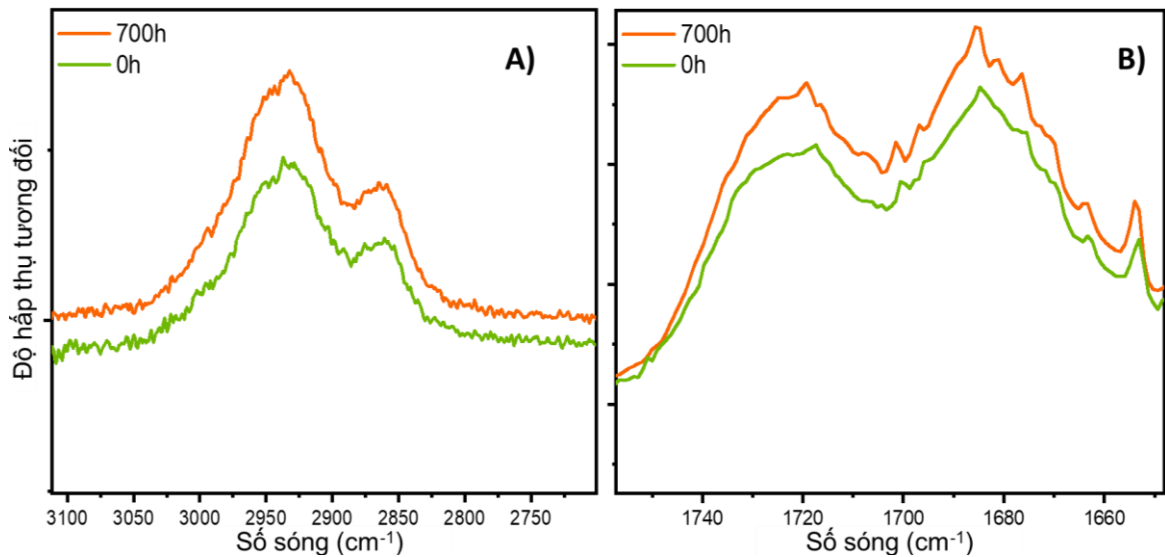
Lớp phủ **PU-CS1.0** được lựa chọn làm vật liệu để nghiên cứu các nhóm chức, các liên kết trên bề mặt của lớp phủ. Kết quả phổ FT-IR của lớp phủ trong 700 giờ thử nghiệm chiếu sáng tia UV trong tủ gia tốc thời tiết được thể hiện trên **Hình 3.31**. Trong hình là kết quả thu được bằng cách đo phổ FT-IR của lớp phủ **PU-CS1.0** ở các thời điểm khác nhau. Theo đó, 0h đại diện cho lớp phủ **PU-CS1.0** trước khi thử nghiệm phơi nhiễm tia cực tím và 100h, 300h, 400h, 500h, 600h và 700h cho biết thời gian tiếp xúc của lớp phủ **PU-CS1.0** dưới bức xạ UV.



Hình 3.31. Phổ FTIR của lớp phủ PU-CS1.0 trong 700 giờ thử nghiệm dưới bức xạ tia UV trong tủ gia tốc thời tiết

Trong hình, không thể quan sát được các bước sóng liên quan đến nanocomposite vì các dao động cường độ cao cùng vị trí của nền PU đã chòng lên chúng. Nhận thấy rằng có một dao động yếu tồn tại trong khoảng 2250–2300 cm^{-1} , biểu thị nhóm isocyanate dư (-NCO) của isocyanate (chất đóng rắn) trong lớp phủ PU ở thời điểm ban đầu (0h) [153]. Nó chỉ ra rằng sự hiện diện của các hạt nano trong dung môi làm trì hoãn quá trình đóng rắn hoặc chỉ ra rằng phản ứng chưa hoàn toàn. Nhìn chung, bằng việc theo dõi sự thay đổi phổ FT-IR, có thể chỉ ra được các xu hướng khác nhau trong quá trình phân hủy cấu trúc lớp phủ PU nguyên bản và lớp phủ được phân tán vật liệu nano. Các dao động được gán cho các nhóm chức năng khác nhau của liên kết C=O xung quanh vùng 1700 cm^{-1} (bao gồm dao động đối xứng hoặc không đối xứng). Nói chung, bậc của liên kết C=O càng lớn thì bước sóng càng cao. Do đó, các dao động ở 1685 cm^{-1} , 1681 cm^{-1} và 1676 cm^{-1} tương ứng với liên kết NH-(C=O)-NH của polyurea, trong khi các bước sóng ở 1724 cm^{-1} và 1719 cm^{-1} tương ứng với dao động C=O kéo dài trong PU. Điều này cũng đã được chỉ ra trong các nghiên cứu trước đây về liên kết C=O. Trong phạm vi 1635-1703 cm^{-1} là dao động đặc trưng cho cấu trúc C=O có trật tự, trong khi các dao động trong phạm vi

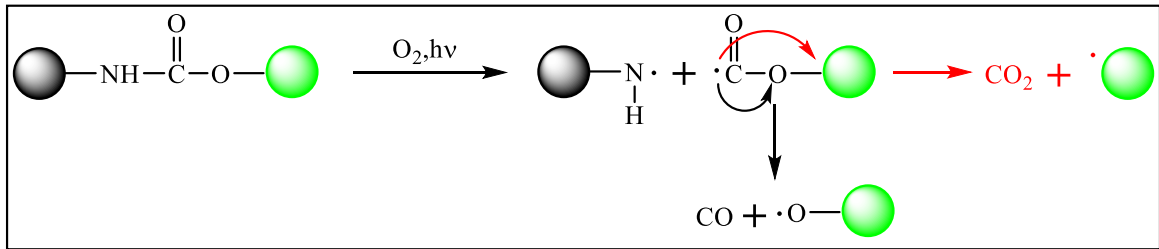
1703-1735 cm^{-1} đặc trưng cho các cấu trúc C=O ít trật tự [154,155]. Dưới sự chiếu sáng UV kéo dài (700h), lớp phủ dường như trải qua một số thay đổi trong cấu trúc phân tử, được biểu thị bằng sự gia tăng ở cường độ dao động ở 1724 cm^{-1} và 1719 cm^{-1} cùng với sự gia tăng của dao động kéo dài tại bước sóng 1685 cm^{-1} , 1681 cm^{-1} và 1676 cm^{-1} . Điều này có thể được giải thích là do sự phân cắt mạch của lớp phủ PU dẫn đến sự tái liên kết của các phân tử polyurea [156]. Khả năng khác có thể xảy ra ở bề mặt lớp phủ và khi một số nhóm bị oxy hóa dẫn đến hình thành các nhóm carbonyl mới, đặc biệt là hình thành polyurea [157].



Hình 3.32. Phổ FT-IR của lớp phủ PU-CS1.0 tại thời điểm trước và sau 700h chiếu sáng tia UV trong tủ gia tốc thời tiết A) dao động đặc trưng cho liên kết NH-H B) dao động đặc trưng cho liên kết C-O

Phổ FT-IR thể hiện một dao động đặc trưng trong khoảng 3100-3500 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động kéo dài của các nhóm NH liên kết H [158,159]. Cường độ của dao động này giảm khi tăng thời gian chiếu sáng UV cho thấy sự mất cấu trúc urethane [160]. Điều thú vị là kết quả nghiên cứu này cho thấy có một chút thay đổi trong vùng dao động đó (**Hình 3.32A**). N-H kéo dài ở 3370 cm^{-1} trở nên rộng hơn, biểu thị các dao động N-H khác nhau chồng lên nhau [156]. Một đặc điểm thú vị khác là sự xuất hiện của một dao động ở 2862 cm^{-1} , được cho là do sự co giãn của liên kết C-H₂. Liên kết này dường như tăng lên sau 700 giờ tiếp xúc với tia UV. Ngoài ra, một số dao động khác cũng được quan sát thấy ở 2862 cm^{-1} (kéo dài -CH₂-H) và 1454 cm^{-1} (uốn cong -CH). Các dao động ở 1238 cm^{-1} , 1137 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} , 962 cm^{-1} và 764 cm^{-1} (vùng đặc trưng của polyme [158]) liên quan đến liên kết CO cũng tăng nhẹ (**Hình 3.32B**). Để giải thích cho những thay đổi này phải bắt đầu từ sự hấp phụ của các phân tử oxy trong không khí trên bề mặt lớp phủ PU [161]. Sau đó, dưới bức xạ tia UV sự hình thành các gốc hữu cơ tương ứng (R-NH•, R-CH₂-CH₂•,

R-CH-OO•) dẫn đến sự phân cắt liên kết CN và CO. Quá trình này giải phóng các khí có thành phần chủ yếu là CO₂ và CO với một lượng nhỏ H₂, CH₂O và HCN, cơ chế được thể hiện trên **Hình 3.33** [162].



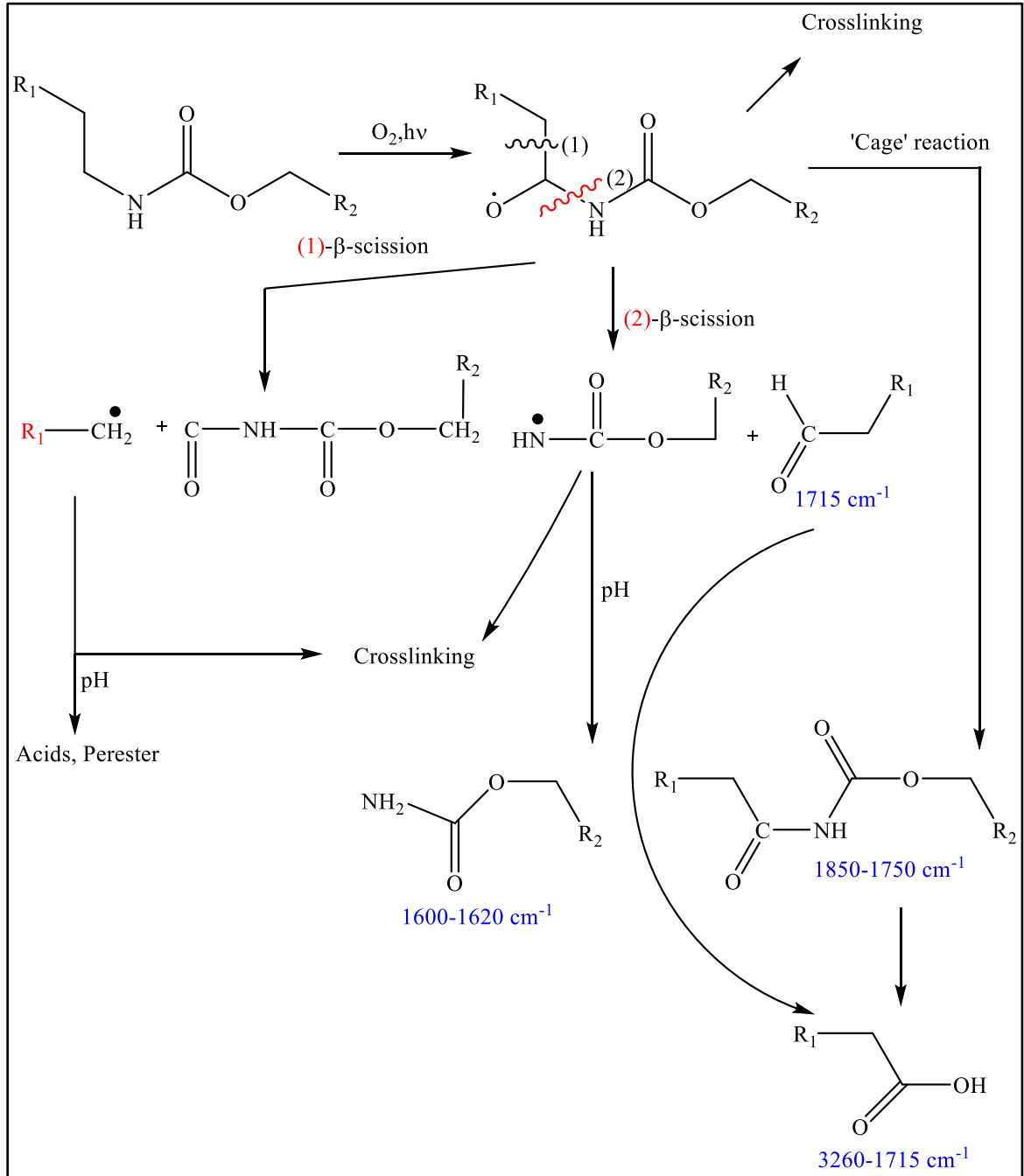
Hình 3.33. Cơ chế phân hủy liên kết urethane của lớp phủ PU hình thành khí CO và CO₂

Bên cạnh đó, các nhóm ưa nước, chẳng hạn như aldehyde, cacbamate, axit cacboxylic, este amin và perester, được hình thành [156]. Dần dần, nó dẫn đến sự hình thành các hư hỏng trên bề mặt polyurethane, bao gồm các lỗ rỗng, vết nứt và vết phồng rộp. Sự phân cắt chuỗi phân tử polyme xảy ra trên bề mặt polyme và tạo ra các gốc polyme. Các sản phẩm trung gian này có thể liên kết với chuỗi chính của phân tử lân cận để tạo thành chuỗi phân nhánh có trọng lượng phân tử cao hơn (cross-linking). Cũng chính vì nguyên nhân này mà dẫn đến sức căng lớn, độ giòn quá mức do việc tạo ra các phân tử liên kết ngang này dường như là nguyên nhân chính gây ra sự hình thành các vết nứt, gãy vi mô [163]. Nhìn chung, nó dẫn đến những thay đổi về tính chất vật liệu, chẳng hạn như tăng độ nhám bề mặt và mất độ bóng, độ bền kéo và màu sắc.

Thông qua đó, tác giả đã đề xuất cơ chế phân hủy chung của lớp phủ PU dưới sự chiếu sáng của tia UV trong thời gian dài. Con đường minh họa cho quá trình phân hủy lớp PU được mô tả trong **Hình 3.34** [161].

Sự hiện diện của các hạt nano trong nền polyme có thể ngăn chặn sự phân hủy polyme bằng một số cơ chế ở một mức độ nhất định như sau. Thứ nhất, có thể là sự hấp thụ, phản xạ và tán xạ tia UV bằng các hạt nano. Những tác động này làm giảm lượng tia UV tiếp xúc và gây nên sự phân hủy lớp phủ. Hơn nữa, các hạt nano có thể dịch chuyển hoặc bẫy các electron trong vùng dẫn kết hợp với sự tái tổ hợp điện tích nhanh của các lỗ trống, và các electron trong vùng dẫn sẽ làm dịu trạng thái phân tách điện tích và tiêu hủy năng lượng của bức xạ UV [45]. Các hạt có kích thước nhỏ hơn 20 nm còn có thể có tác động có lợi khác cho lớp phủ PU. Tại kích thước này, các hạt không thể tán xạ ánh sáng nhìn thấy nhưng vẫn giữ được đặc tính che chắn tia UV. Chính vì lẽ đó, những hạt này sẽ cho phép tạo ra các lớp phủ trong suốt về mặt quang học mà vẫn có khả năng chống bức xạ tia cực tím hiệu quả [17]. Hơn nữa, sự

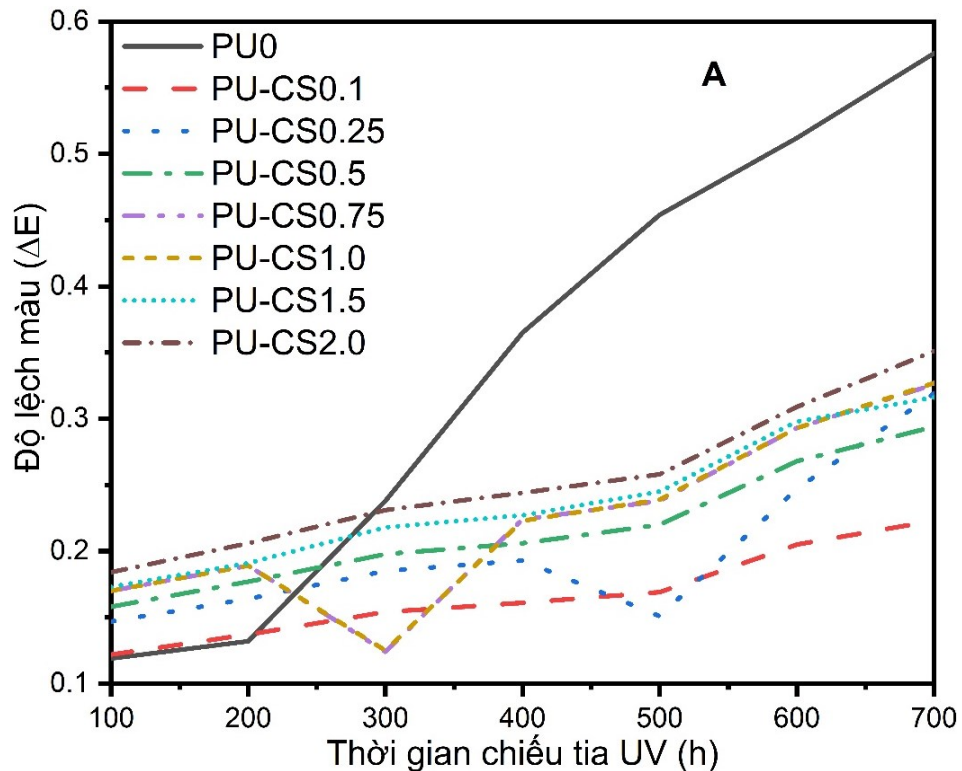
phân tán của các hạt nano vào lớp phủ PU có thể tạo thành quá trình tái tổ chức lớp phủ. Nó có thể dẫn đến những thay đổi về các tính chất cơ lý của vật liệu khác nhau, chẳng hạn như độ bền cơ học, độ bóng, màu sắc, độ nhám bề mặt và khả năng thấm ướt.

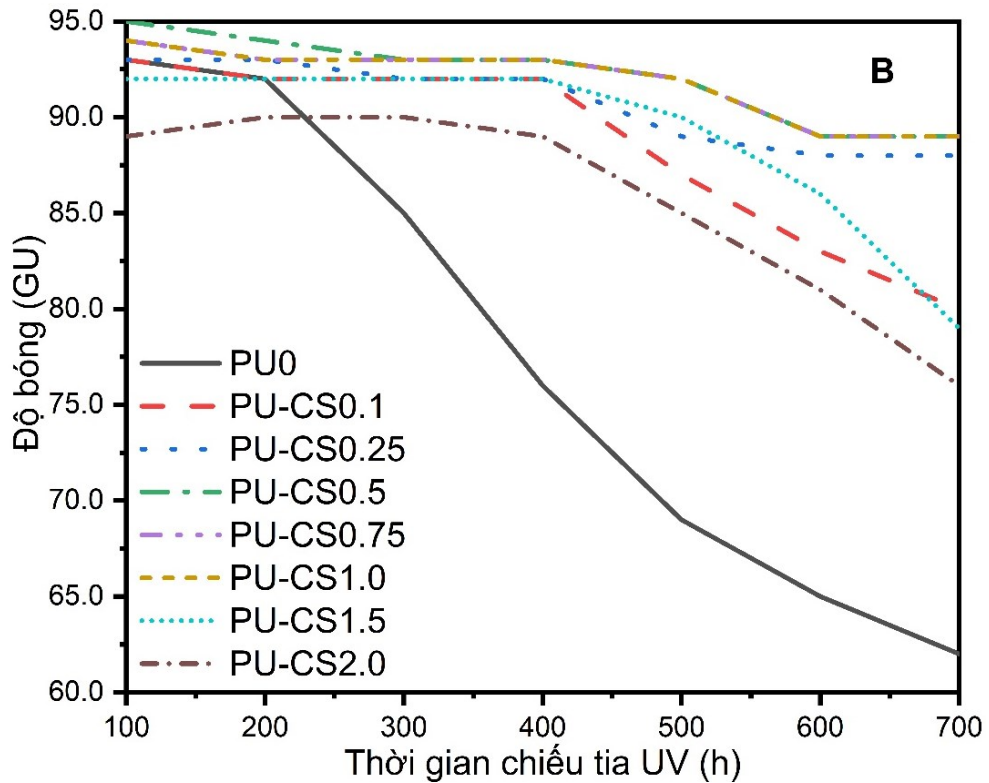


Hình 3.34. Quá trình phân hủy lớp phủ PU có chứa vật liệu CS-NC dưới sự chiếu sáng tia UV trong thời gian dài.

3.6.3. Độ lệch màu và độ lệch bóng của lớp phủ PU-CS trong 700 giờ chiếu sáng tia UV

Hình 3.35 cho thấy sự khác biệt về màu sắc và độ bóng của lớp phủ PU được bổ sung với nồng độ CS-NC khác nhau. Sự khác biệt về màu sắc trong lớp phủ PU khi tiếp xúc với tia UV kéo dài được thể hiện trong **Hình 3.35a**. Do hạt CeO_2 có màu vàng nhạt [18], có thể thấy rõ trên hình, độ lệch màu có xu hướng tăng khi hàm lượng nanocomposite tăng lên (**Hình 3.35a**, **Phụ lục Bảng S1**). Tuy nhiên, tỉ lệ khối lượng của CS-NC chỉ dao động từ 0,1 % đến 2,0 %. Do đó sự khác biệt về màu sắc là không đáng kể. Nói chung, tỷ lệ sai lệch thay đổi màu của **PU0** là cao nhất (**Phụ lục Bảng S1**). Khi so sánh, tỷ lệ sai lệch của **PU-CS0.1** đến **PU-CS2.0** tăng dần và có thể nhận ra được sự khác biệt. Dưới sự tiếp xúc kéo dài với bức xạ UV, màu sắc của lớp phủ PU bị lệch dần, nguyên nhân chủ yếu là do sự phân hủy dần của lớp phủ trên bề mặt [15]. **Hình 3.35a** chỉ ra rằng lớp phủ PU trong nghiên cứu này cho thấy khả năng chống tia UV cực hiệu quả, đặc biệt là chống lại sự đổi màu trong các thử nghiệm thời tiết. Lấy ví dụ, Jalili và Moradian đã báo cáo giá trị ΔE chỉ là 2–4,8 sau 200 giờ đối với lớp phủ PU bổ sung nano SiO_2 trong tủ thời tiết QUV, trong khi Saadat-Monfared và cộng sự đã báo cáo giá trị ΔE là 1-1,2 đối với lớp phủ PU bổ sung nano CeO_2 trong 700 giờ tiếp xúc với thời tiết [48]. Sự khác biệt này là một chỉ số mạnh mẽ về sự hiệu quả của CS-NC với vai trò là chất hấp thụ tia UV trong lớp phủ PU.



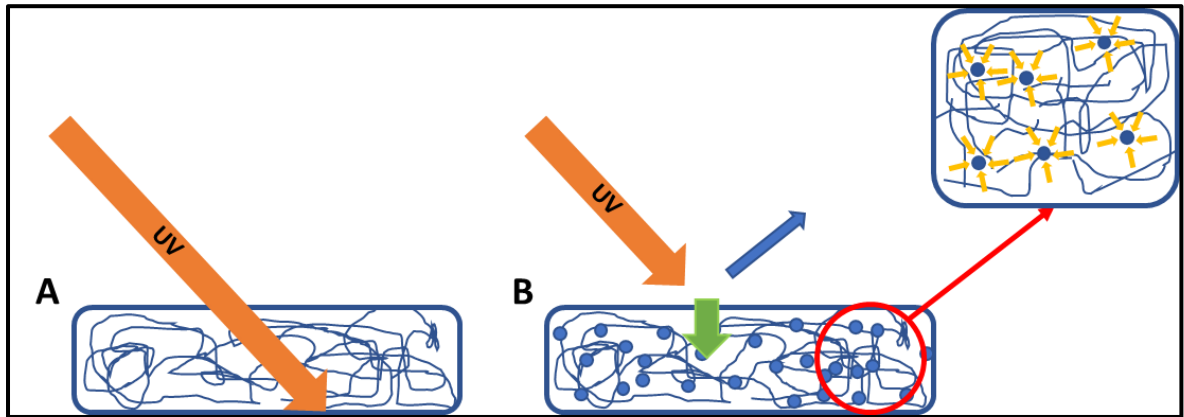


Hình 3.35. Những thay đổi về a) sự khác biệt về độ lệch màu và b) độ bóng của lớp phủ PU được bổ sung với các tỷ lệ phần trăm nanocomposite khác nhau trong quá trình chiếu tia UV

Sự mất độ bóng của màng polyurethane chủ yếu là do sự gia tăng độ nhám do hình thành các hư hỏng trên bề mặt [14]. Một lần nữa, lớp phủ PU trắng (**PU0**) có tốc độ suy giảm nhanh nhất, tiếp theo là **PU-CS2.0** (**Hình 3.35b**). Khi so sánh, **PU-CS0.1** và **PU-CS1.5** cho thấy tỷ lệ mất độ bóng tương đương nhau, tiếp theo là **PU-CS0.25** đến **PU-CS1.0**. Từ 400 đến 700 giờ, độ lệch bóng của **PU-CS1.5** đến **PU-CS0.1** tăng lên rõ rệt, có thể do hình thành các vết hư hỏng trên bề mặt. Độ bóng của lớp phủ PU được bổ sung nanocomposite duy trì ở mức 93 GU đối với **PU0**, **PU-CS0.1** và **PU-CS0.25** (**Phụ lục Bảng S2**), tăng lên 95 GU đối với **PU0.5** trước khi giảm dần xuống 89 GU đối với **PU-CS2.0** (**Hình 3.35b**, **Phụ lục Bảng S2**). Sự mất độ bóng có xu hướng tiếp tục giảm do ảnh hưởng của tia UV. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu này chỉ ra rằng sự hiện diện của CS-NC trong lớp phủ PU làm giảm đáng kể thiệt hại bề mặt PU chỉ với 0,25-1% vật liệu CS-NC.

Kết quả ngụ ý rằng hàm lượng quá thấp hoặc hàm lượng vật liệu nano quá cao cũng ảnh hưởng đến việc mất độ bóng. Lời giải thích hợp lý cho điều này có thể là khả năng hấp thụ tia UV của lớp phủ. Với hàm lượng vật liệu nano quá thấp, lớp phủ PU nhanh chóng bị xuống cấp do áp lực thời tiết (tức là bức xạ UV, nước, nhiệt độ). Mặt khác, hàm lượng vật liệu nano quá cao có thể tạo ra một lượng lớn gốc tự do,

chất này cũng làm phân hủy nền PU. CS-NC hấp thụ bức xạ UV giúp các electron dịch chuyển từ dải hóa trị sang dải dẫn dẫn đến hình thành cặp electron-lỗ trống. Khi đó các lỗ trống và electron dương này có thể tấn công nước, oxy để tạo thành các gốc tự do. Khi lượng gốc tự do hình thành quá cao, lớp phủ không thể xử lý được khiến cho quá trình phân hủy nhanh chóng. Khả năng chống tia UV khi có mặt vật liệu nano được trình bày như **Hình 3.36** sau:



Hình 3.36. Cơ chế chung để cải thiện khả năng chống tia UV khi bổ sung vật liệu nano CS-NC. A) Lớp phủ PU không có vật liệu nano, B) Lớp phủ PU có sự hiện diện của vật liệu nano

Bảng 3.6. So sánh với một số vật liệu khác được ứng dụng trong lớp phủ polyme

Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Hàm lượng vật liệu trong lớp phủ polyme (%wt.)	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
Lignin/ZnO	Kết tủa	0,2-1,2	Chống tia cực tím	[119]
nano SiO ₂	Sol-gel	3,5-15,17 trong PU	Cải tiến cơ tính	[55]
nano CeO ₂	Đốt cháy	0,1-1 trong epoxy	Chống tia cực tím	[9]
nano CeO ₂	Đốt cháy	-	Hấp phụ	[152]
Ống nano cacbon+CeO ₂	Khử và trộn	1.0	Enhance rào cản ăn mòn	[164]
CeO ₂ -SiO ₂	Đốt cháy gel	0,1-2 trong PU	Chống tia cực tím	Nghiên cứu này
- không được báo cáo				

Bảng 3.6 cho thấy một số nghiên cứu tương tự gần đây nhất. Nhìn chung, vật liệu nano được ưu tiên tổng hợp bằng phương pháp đốt sol-gel với việc sử dụng một

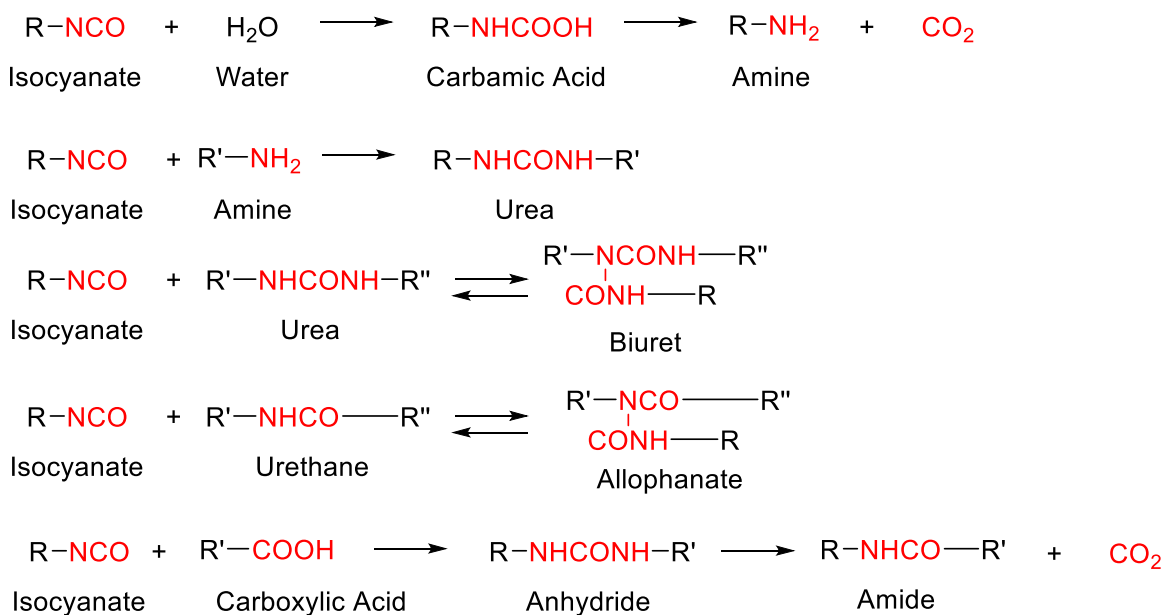
số hệ gel khác nhau. Kỹ thuật này đơn giản và có thể sử dụng các hóa chất rẻ tiền. Sử dụng các phương pháp tổng hợp xanh và tiết kiệm đang là xu hướng hiện nay. Cũng như **Bảng 3.6**, các vật liệu nano đơn lẻ như SiO₂, CeO₂ cho thấy những hiệu quả đầy hứa hẹn. Vì vậy, việc tổng hợp vật liệu nanocomposite CeO₂-SiO₂ trong nghiên cứu này tạo ra tác dụng hiệp đồng. Việc sử dụng vật liệu nanocomposite CeO₂-SiO₂ trong PU chưa từng được báo cáo trước đây.

Vật liệu CS-NS đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng PVA là tiền chất. Vật liệu được nung ở 650 °C có kích thước đồng nhất khoảng 30 nm. Việc đưa vật liệu nanocomposite CeO₂-SiO₂ vào lớp phủ PU cho thấy một số tác động có lợi. Các lớp phủ được bổ sung vật liệu nanocomposite vẫn giữ được độ bóng và màu sắc giá trị trong suốt 700 giờ tiếp xúc với tia UV. Lớp phủ PU tổ hợp được có giá trị chênh lệch màu thấp. Bên cạnh đó, sự có mặt của vật liệu nanocomposite CeO₂-SiO₂ làm giảm ảnh hưởng của tia UV đến độ bóng của lớp phủ PU. Nhìn chung, nồng độ tối ưu của hạt nano trong màng PU nằm trong khoảng 0,5 -1,0% trọng lượng.

3.7. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂ đến khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU

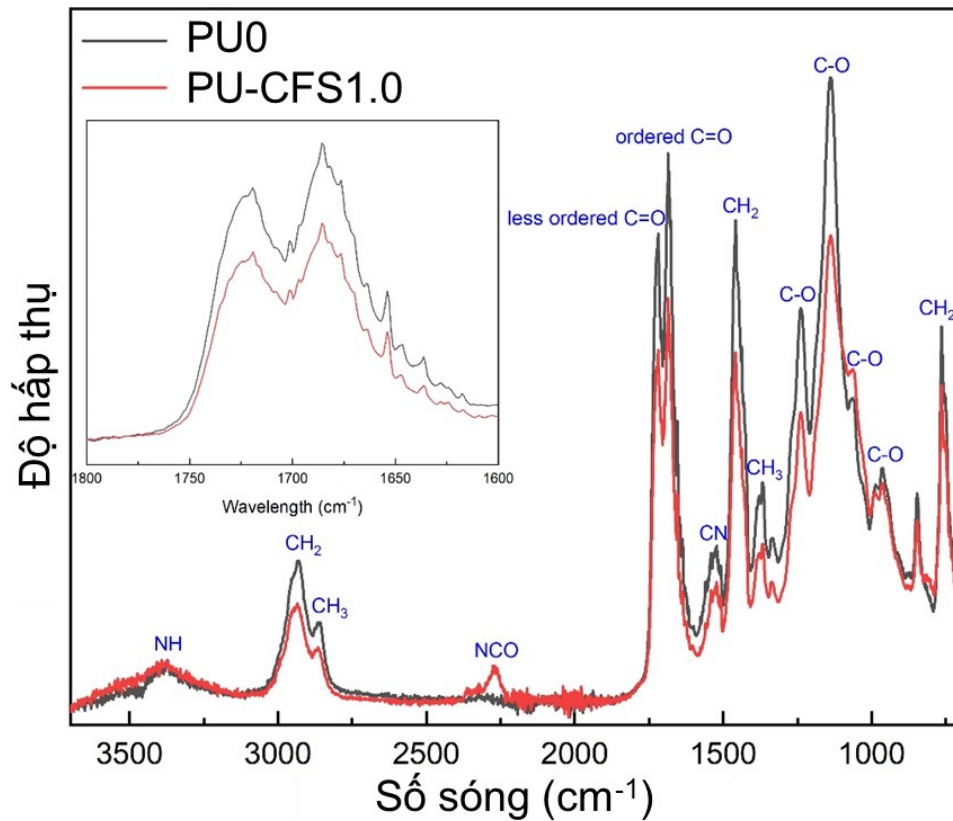
3.7.1. Ảnh hưởng của vật liệu CFS đến liên kết của lớp phủ PU

Trong quá trình đóng rắn, các nhóm -NCO còn lại được chuyển hóa thành các dạng ổn định hơn, chẳng hạn như axit carbamic, amin, urê, biuret, allophanate và amide (**Hình 3.37**).



Hình 3.37. Phản ứng thứ cấp của nhóm isocyanate trong quá trình đóng rắn

Các hạt nano CFS-NC được phân tán vào lớp phủ PU với các tỉ lệ khác nhau (0,1-2,0 % trọng lượng), sau quá trình trùng hợp. Các lớp phủ thu được được đặt tên theo mức trọng lượng của vật liệu nano bao gồm 0%; 0,1%; 0,25%; 0,5%; 1,0%; 1,5% và 2,0% tương ứng **PU0**, **PU-CFS0.1**, **PU-CFS0.25**, **PU-CFS0.5**, **PU-CFS1.0**, **PU-CFS1.5** và **PU-CFS2.0**. Trong quá trình tổng hợp, tỷ lệ -NCO luôn vượt quá tỷ lệ nhóm -OH. Nó đảm bảo sự phản ứng hoàn toàn với -OH của các nhóm -NCO.



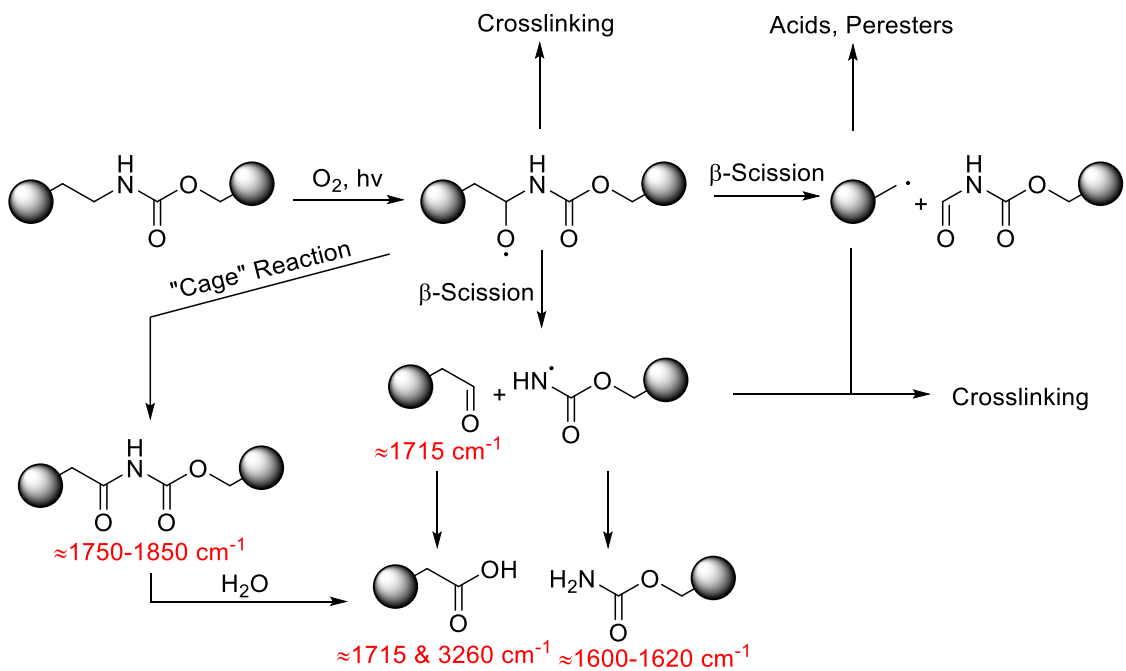
Hình 3.38. Phổ FTIR của lớp phủ trắng **PU0** và lớp phủ **PU-CFS1.0**

Màng trắng **PU0** và màng được phân tán hạt nano **PU-CFS1.0** được chọn để nghiên cứu nhóm chức bằng phương pháp quang phổ FT-IR (**Hình 3.38**). Tỷ lệ 1% trọng lượng này được lựa chọn để có sự đồng bộ và mang tính so sánh với các lớp phủ được bổ sung nano CeO₂ hoặc CS-NC trước đó. Kết quả cho thấy tương tự như PU được bổ sung CS-NC khi các đỉnh liên quan đến hạt nano (vùng 400 cm⁻¹) không thể quan sát được vì các đỉnh mạnh hơn cũng đã chồng lên chúng. Lớp phủ được phân tán hạt nano **PU-CFS1.0** cho thấy một dao động ở 2269 cm⁻¹, được gán cho các nhóm -NCO còn dư [153] như đã giải thích ở trước đó. Mặt khác, trong cả hai phổ FT-IR của **PU0** và **PU-CFS1.0** cho thấy các dao động đặc trưng được gán cho các nhóm chức -C(=O)-N bao gồm dao động tại 3379 cm⁻¹ (-kéo dài NH), 1720 cm⁻¹ (kéo dài -C=O) và 1524 cm⁻¹ (-CN kéo dài). Các dao động quan sát thấy ở 2932 cm⁻¹ (kéo dài -CH), 2859 cm⁻¹ (kéo dài -CH₂-H) và 1454 cm⁻¹ (uốn cong -CH). Các dao động ở

1239 cm^{-1} , 1166 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} , 958 cm^{-1} và 758 cm^{-1} có liên quan đến liên kết CO. Các dao động này được gán cho các nhóm chức năng khác nhau (phần lớn là urethane và thiếu số là axit carbamic, amin, urê, biuret, allophanate và amide), đồng phân hình học (cis-, trans-, syn- và anti-) và mạng lưới hydro xung quanh của nhóm C=O. Nói chung, bậc của liên kết C=O càng lớn thì số sóng của dao động càng cao. Trong nghiên cứu của Teo và cộng sự và Yen và cộng sự, các dao động trong phạm vi 1635 -1703 cm^{-1} được gán cho các cấu trúc C=O có trật tự, trong khi các dải trong phạm vi 1703 -1735 cm^{-1} được phân loại là các cấu trúc C=O ít trật tự hơn [154,155].

3.7.2. Phổ FT-IR và quá trình của lớp phủ PU-CFS trong 700h chiếu tia UV

Các màng PU0 đến PU-CFS1.0 đã được chọn để thử nghiệm phơi nhiễm tia UV trong thời gian dài. Con đường phân hủy chung của màng PU bởi tia UV được minh họa trong **Hình 3.39** [161].



Hình 3.39. Một số con đường phân hủy có thể xảy ra trong điều kiện tiếp xúc với tia cực tím kéo dài

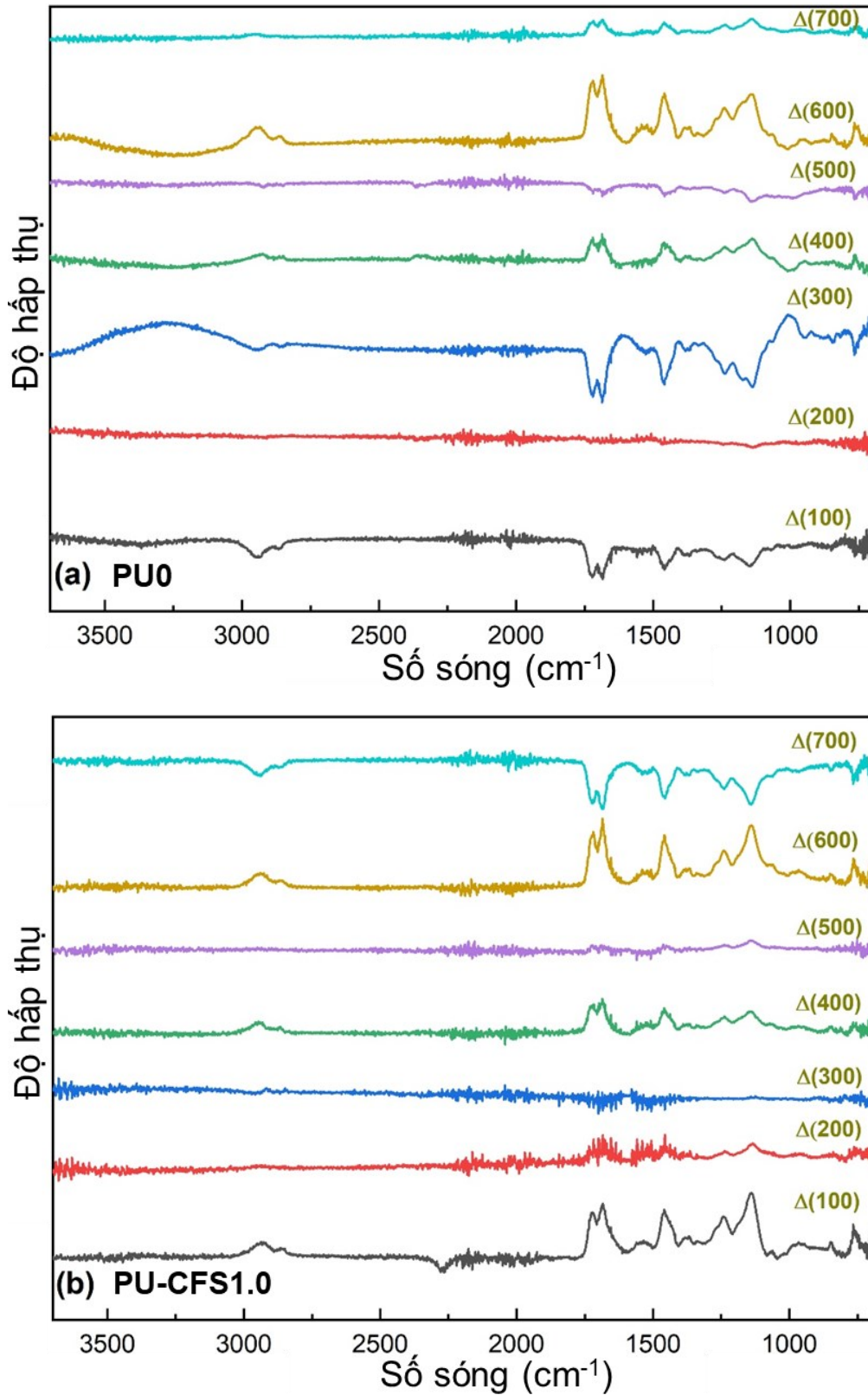
Hình 3.39 cho thấy rằng, nếu như bề mặt của màng PU hấp thụ các phân tử oxy trong không khí. Nó làm phát sinh sự hình thành các gốc hữu cơ tương ứng ($\text{R-NH}\cdot$, $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$), dẫn đến sự phân cắt các liên kết CN và CO. Quá trình này giải phóng các khí có thành phần chủ yếu là CO_2 và CO với một lượng nhỏ H_2 , CH_2O và HCN. Khi đó, các nhóm ưa nước, chẳng hạn như aldehyd, cacbamate, axit cacboxylic, este amin và perester được hình thành [156]. Sự hình thành các nhóm ưa nước thúc đẩy sự hấp phụ độ ẩm. Trong quá trình tiếp xúc với môi trường, nhiệt độ và độ ẩm

thay đổi, điều này còn gây ra sự phồng lên và co lại của bề mặt PU. Dần dần, nó dẫn đến sự hình thành các hư hỏng trên bề mặt PU, bao gồm các lỗ rỗng, vết nứt và vết phồng rộp. Nhìn chung, nó dẫn đến những thay đổi về tính chất vật liệu, chẳng hạn như tăng độ nhám bề mặt và mất độ bóng, giảm độ bền kéo và màu sắc. Nói chung, các loại màng có liên kết đôi liên hợp dễ bị phân hủy hơn so với các màng polyme no khác như PE, PP.

Sự hiện diện của các hạt nano trong ma trận polyme có thể ngăn chặn sự suy thoái cấu trúc polyme theo cơ chế sau ở một mức độ nhất định như đã giải thích ở phần trên. Cụ thể, chúng có thể hấp thụ, phản xạ và tán xạ tia UV. Do đó, nó làm giảm lượng tia UV gây ra sự phân hủy của nền polyme. Hơn nữa, chúng có thể bẫy các gốc được hình thành trong quá trình phân hủy nền polyme, do đó làm chậm quá trình phân hủy. Sự bảo vệ này phụ thuộc vào thành phần, kích thước của vật liệu và độ dày của các lớp vật liệu. Nói chung, kích thước hạt nhỏ hơn cho phép hấp thụ tia cực tím tốt hơn và kích thước hạt thích hợp tạo điều kiện cho sự tán xạ ánh sáng tia cực tím tối ưu [45,165]. Hơn nữa, thành phần của các hạt nano có độ rộng vùng cấm phù hợp là rất cần thiết đến hiệu quả hấp thụ tia UV.

Lớp phủ PU-CFS cũng được mang đánh giá sự thay đổi về liên kết bằng phương pháp FT-IR. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng với một số điều chỉnh nhỏ so với phương pháp nghiên cứu được thực hiện bởi Cascaval và cộng sự và chương trước để theo dõi sự thay đổi phổ FT-IR của các màng được chọn **PU0** và **PU-CFS1.0** trong quá trình tiếp xúc với bức xạ tia UV (**Hình 3.40**) [160]. Kết quả thu được bằng cách trích xuất sự khác biệt cường độ FT-IR ở hai thời điểm khác nhau. Ví dụ: $\Delta(100)$ biểu thị chênh lệch cường độ giữa giữa 100 và 0 giờ và $\Delta(200)$ biểu thị chênh lệch cường độ giữa 200 và 100 giờ. Các đỉnh có giá trị âm biểu thị sự mất đi của các nhóm chức năng tương ứng, trong khi các đỉnh có giá trị dương biểu thị sự hình thành các nhóm chức năng mới.

Có thể thấy, sự hình thành và mất đi các nhóm -OH và -NH (dải rộng vùng 3200-3500 cm^{-1}), liên kết C=O (1700-1750 cm^{-1}), liên kết C-C bão hòa (1300-1400 cm^{-1}) và liên kết C-O (1000-1250 cm^{-1}) đã được phát hiện. Trong phạm vi từ 3300-3700 cm^{-1} , một số thay đổi đáng chú ý được gán cho nhóm -OH và -NH đã được quan sát thấy đối với **PU0**, trong khi **PU-CFS1.0** không thay đổi đáng kể. Nhìn chung, việc theo dõi sự thay đổi quang phổ FT-IR cho thấy các xu hướng khác nhau trong quá trình phân hủy cấu trúc màng PU trắng và màng có chứa vật liệu nano.



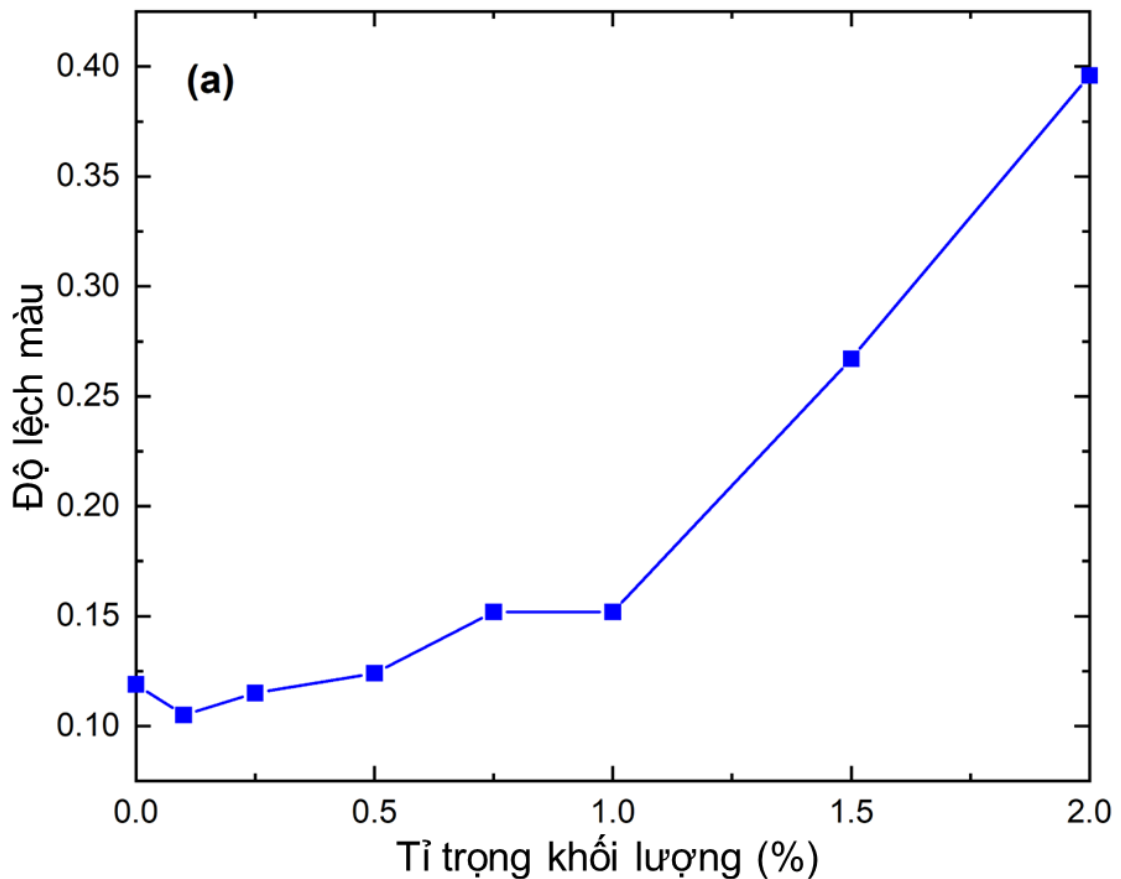
Hình 3.40. Sự khác biệt ghi được trong phổ FT-IR của màng trắng **PU0** và màng **PU-CFS1.0** trong quá trình thử nghiệm với tia UV trong tủ gia tốc thời tiết

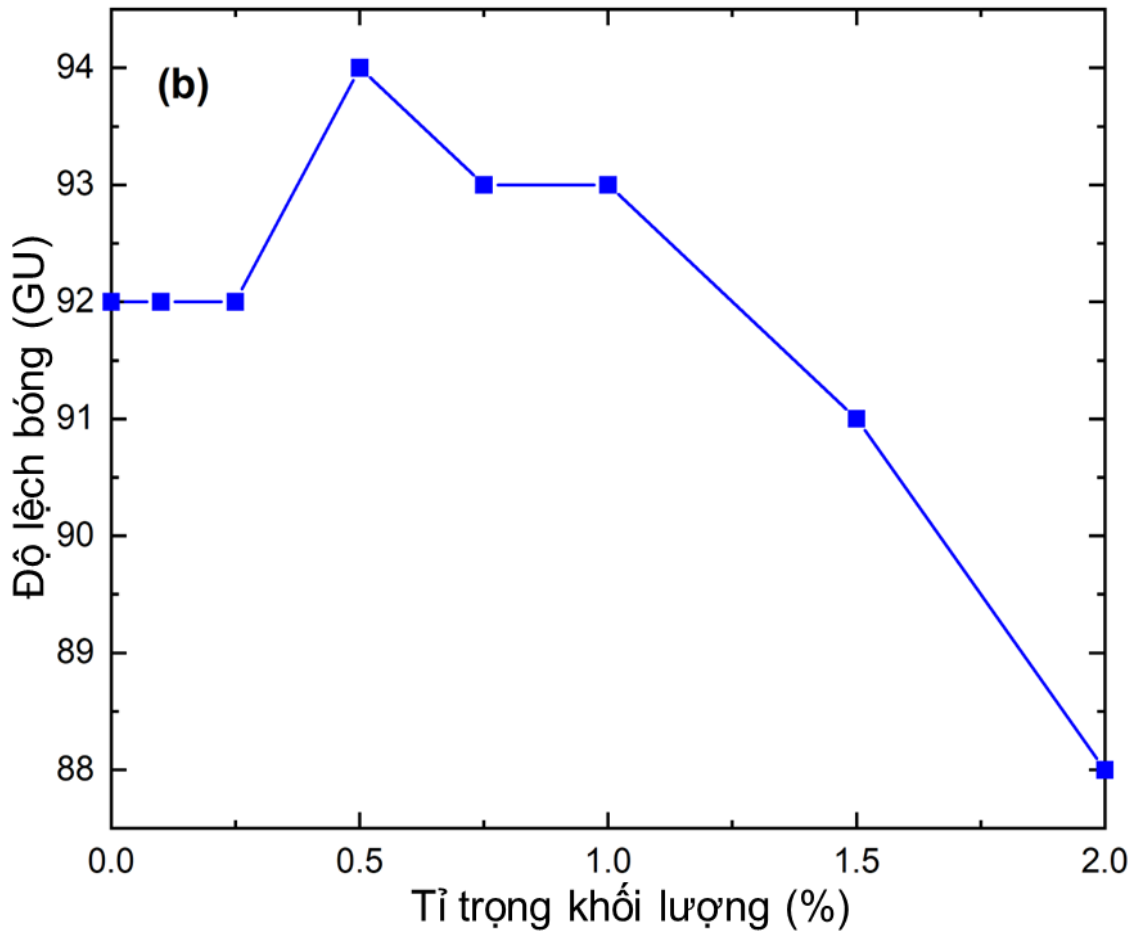
Sự phân tán của hạt nano vào nền PU có thể bắt đầu quá trình tái tổ chức mạng lưới hydro và liên kết của polyme. Sự thay đổi này góp phần vào việc tăng cường các tính chất khác của màng. Trong nghiên cứu của Feng và cộng sự, khả năng chống

mài mòn của lớp phủ PU tăng gấp 10 lần sau khi được pha tạp 2,0 wt% SiO₂ [166]. Trong nghiên cứu của Liu và cộng sự, góc tiếp xúc với nước của PU tăng từ dưới 120 lên 151° bằng cách thêm 20% khối lượng SiO₂ [167].

3.7.3. Độ lệch màu và độ lệch bóng của lớp phủ PU-CFS trong 700 giờ chiếu sáng tia UV

Trong nghiên cứu này, màng trắng **PU0** và màng phân tán hạt nano **PU-CFS0.1** đến **PU-CFS1.5** thể hiện góc tiếp xúc với nước giống hệt nhau ở 88°, trong khi **PU-CFS2.0** là 85°. Góc tiếp xúc với nước của **PU-CFS2.0** giảm nhẹ có thể là do độ nhám bề mặt tăng lên do tỉ lệ vô cơ quá mức. Mặt khác, độ lệch màu có xu hướng tăng khi hàm lượng hạt nano tăng lên (**Hình 3.41a**). Để so sánh, độ bóng của màng PU bổ sung hạt nano vẫn ở mức 92 GU đối với **PU0**, **PU-CFS0.1** và **PU-CFS0.25**, tăng lên 95 GU đối với **PU-CFS0.5** trước khi giảm dần xuống 88 GU đối với **PU-CFS2.0** (**Hình 3.41b**).



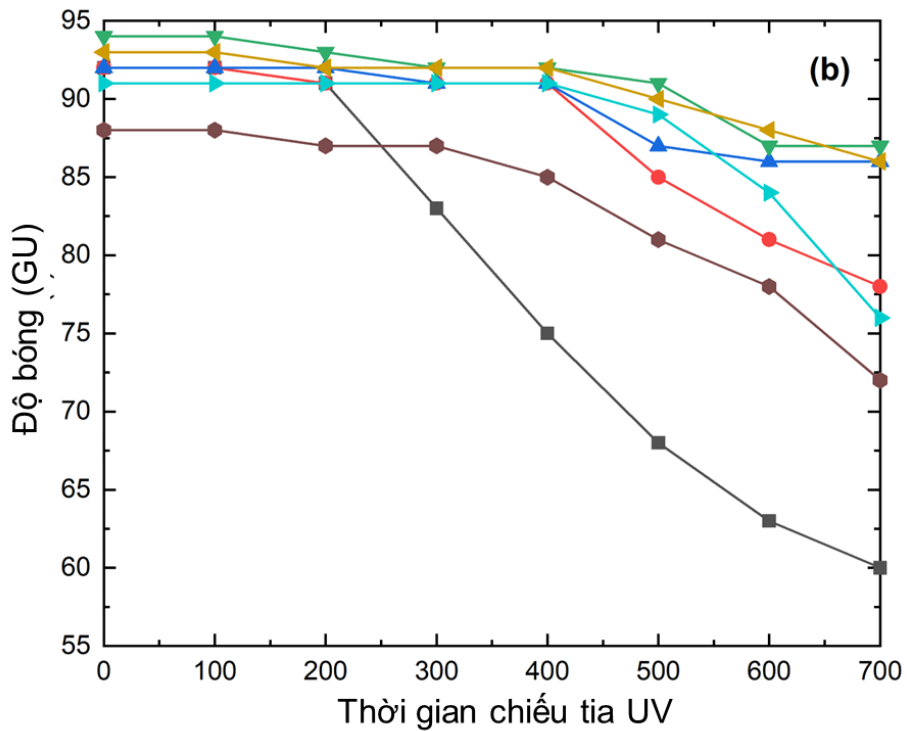
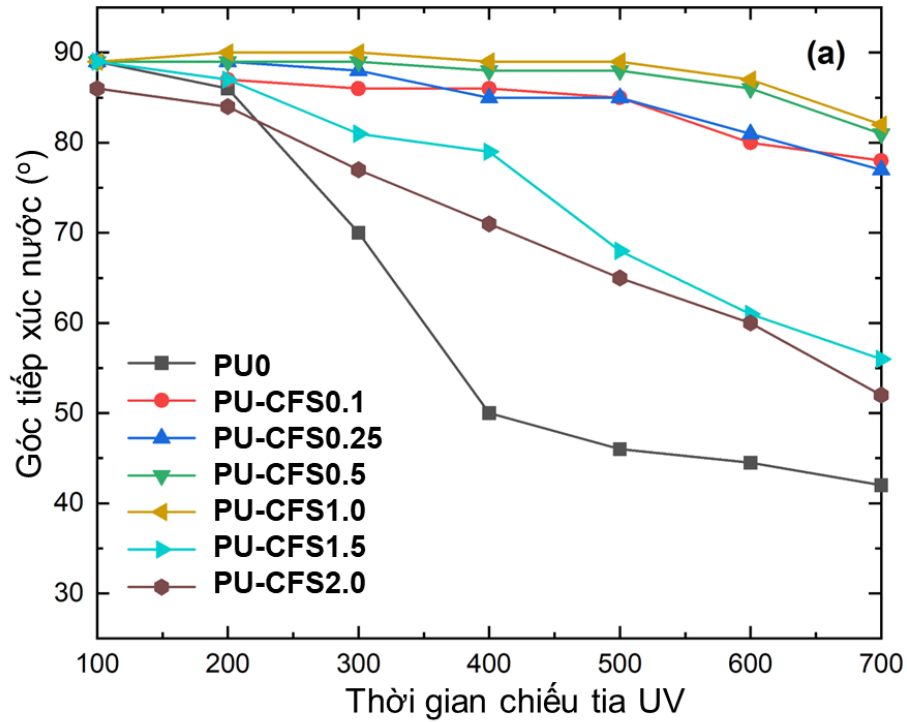


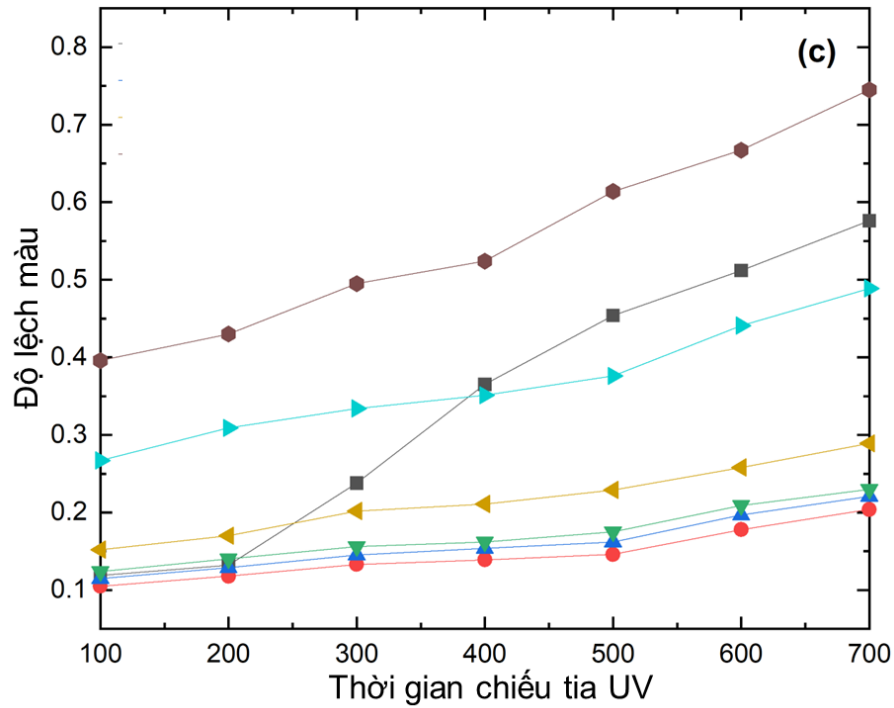
Hình 3.41. Sự khác biệt về màu sắc và độ bóng của màng PU được phân tán với tỷ lệ hạt nano khác nhau

Khả năng thấm ướt của màng polyurethane phụ thuộc vào tính ưa nước, độ nhám và năng lượng tự do bề mặt của bề mặt vật liệu. Nó có thể được đánh giá bằng cách đo góc tiếp xúc với nước (WCA). WCA nhỏ hơn 90° được phân loại là ưa nước, trong khi WCA lớn hơn 90° được coi là kỵ nước. Mặt khác, WCA lớn hơn 150° được coi là siêu kỵ nước, trong khi WCA nhỏ hơn 5° được coi là siêu ưa nước. Trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự, độ ẩm tăng lên khi tăng độ nhám đối với bề mặt kỵ nước và giảm khi tăng độ nhám đối với bề mặt ưa nước [168]. Về vấn đề này, vật liệu của chúng tôi có đặc tính ưa nước nhẹ, là 89° đối với **PU0** đến **PU-CFS1.5** và 86° đối với **PU-CFS2.0**. Giá trị cao hơn của **PU-CFS2.0** có thể là do độ nhám của vật liệu tăng lên do nồng độ hạt nano vượt quá mức.

Như được thể hiện trong **Hình 3.42a**, WCA của tất cả các màng PU đều giảm do sự xuống cấp của cấu trúc polyme trong quá trình chiếu sáng dưới bức xạ UV trong tủ thời tiết. Trong quá trình này, các liên kết C=O hình thành mới và tạo thành các hư hỏng bề mặt. Sự hình thành các liên kết C=O ưa nước làm tăng tính ưa nước của bề mặt, trong khi tổn thương bề mặt làm tăng độ nhám hay giảm độ bóng. Tỷ lệ

giảm tổng thể của WCA giảm dần sau **PU0** > **PU-CFS1.5**, **PU-CFS2.0** > **PU-CFS1.0** đến **PU-CFS0.1**. Lượng hạt nano thích hợp (0,1- 1,0 wt%) bên trong nền PU giúp phản xạ, phân tán và hấp thụ tia UV. Để so sánh, sự kết hợp quá mức của hạt nano (1,5 và 2,0% trọng lượng) cho thấy những tác động bất lợi do sự kết tụ của các hạt nano và khả năng tái tổ chức cấu trúc cũng như đứt gãy mạng lưới liên kết hydro.





Hình 3.42. Sự thay đổi góc tiếp xúc với nước (a), độ bóng (b) và màu sắc (c) của màng PU được bổ sung CFS-NC trong quá trình thử nghiệm tia UV trong tủ gia tốc thời tiết

Sự mất độ bóng của màng PU chủ yếu là do sự gia tăng độ nhám bề mặt do hình thành các hư hỏng bề mặt. Một lần nữa, **PU0** có độ bóng giảm nhanh nhất, tiếp theo là **PU-CFS2.0** (Hình 3.42b). Khi so sánh, **PU-CFS0.1** và **PU-CFS1.5** cho thấy tỷ lệ mất độ bóng tương đương, tiếp theo là **PU-CFS0.25** đến **PU-CFS1.0**. Từ 400 đến 700 giờ, tỷ lệ mất độ bóng của **PU-CFS0.25** đến **PU-CFS1.0** tăng lên đáng kể, có thể do hình thành các vết hư hỏng trên bề mặt.

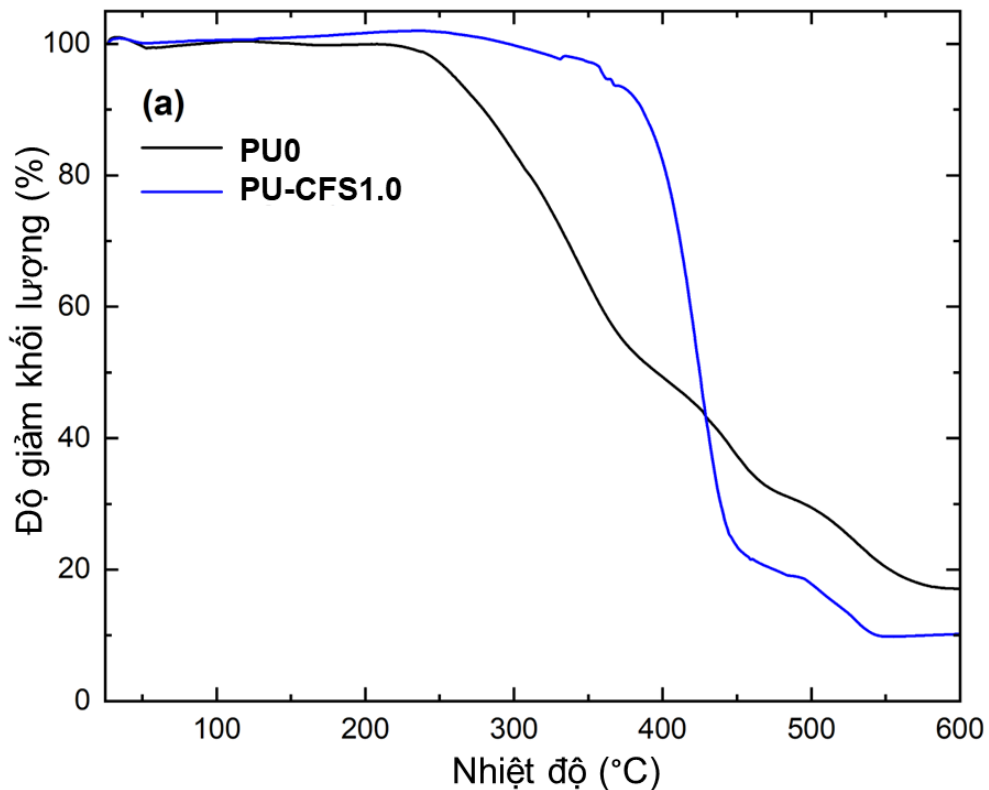
Dưới sự tiếp xúc kéo dài với bức xạ tia UV, màu sắc của polyme bị lệch dần. Sự khác biệt về màu sắc trong màng PU khi tiếp xúc với tia UV kéo dài được thể hiện trong Hình 3.42c. Tỷ lệ sai lệch màu của **PU0** là cao nhất. Khi so sánh, tỷ lệ sai lệch của **PU-CFS0.1** đến **PU-CFS2.0** thấp hơn và gần như tương đương với nhau. Nhìn chung, không có mối quan hệ rõ ràng giữa WCA, sự thay đổi độ bóng và độ lệch màu cũng như sự khác biệt về phổ FT-IR được nêu trong Hình 3.42.

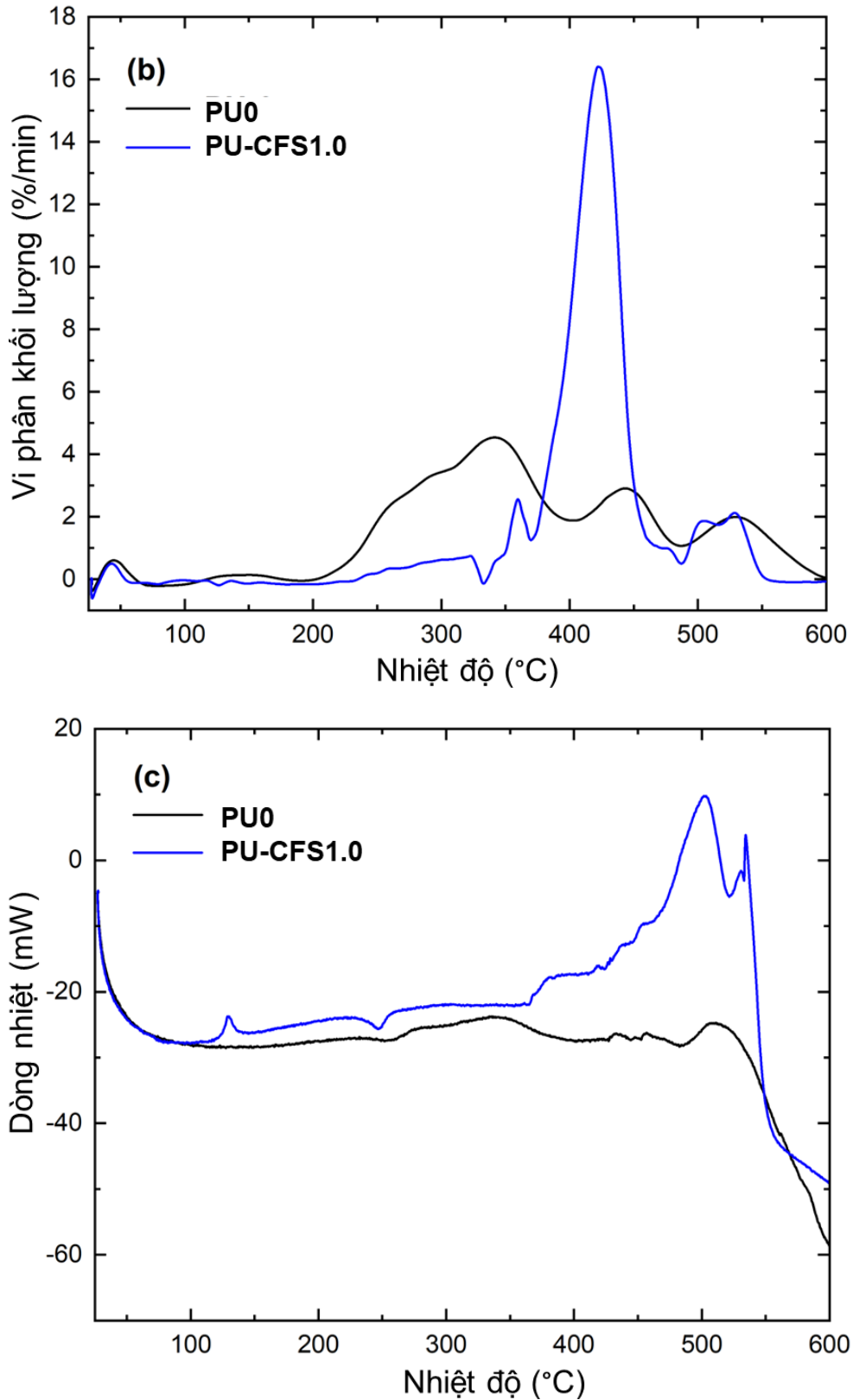
Vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy gel nhiều bước với kích thước trung bình khoảng 20 nm. Các đặc trưng tính chất của vật liệu cũng được nghiên cứu bằng các phương pháp hiện đại. Nhìn chung, nồng độ tối ưu của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ trong lớp phủ PU nằm trong khoảng 0,1 -1,0% khối lượng. Có thể nhận thấy rằng, ở nồng độ thấp, hiệu quả kháng tia UV của lớp phủ PU-CFS hiệu quả hơn so với PU-CS và PU-Ce. Điều

này được giải thích có thể là do việc có thêm thành phần Fe_2O_3 . Sự chuyển hóa qua lại giữa hai trạng thái oxy hóa $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [97] kết hợp với các lỗ trống trên SiO_2 khiến cho việc các cặp e^-/h^+ sinh ra bị dập tắt nhanh chóng. Quá trình quang sinh của CeO_2 dưới sự chiếu sáng của tia UV không sinh ra gốc tự do mà bị chuyển hóa ngay thành nhiệt năng từ đó bảo vệ được lớp phủ PU hiệu quả hơn. Ngoài ra, việc kết hợp các hạt CFS-NC có chứa thành phần Fe_2O_3 vào cấu trúc màng PU cho thấy một số tính chất ưu việt khác như độ bền nhiệt. Kết quả nghiên cứu về độ bền nhiệt của lớp phủ PU được trình bày ở phần sau.

3.8. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 đến độ ổn định nhiệt của lớp phủ PU

Độ ổn định nhiệt cũng là một tính chất quan trọng để thể hiện độ bền của lớp phủ trong các môi trường nhiệt độ cao. Các lớp phủ **PU0** và **PU-CFS1.0** được chọn để nghiên cứu độ ổn định nhiệt bằng phương pháp phân tích TGA-DSC (**Hình 3.43**). Từ đó đánh giá được vai trò của vật liệu nano đến sự ổn định nhiệt của lớp phủ PU. Trong khi đó, lớp phủ **PU-Ce1.0** và **PU-CS1.0** cũng được nghiên cứu độ bền nhiệt để từ đó có thể thấy rõ được vai trò của Fe_2O_3 có trong vật liệu CFS-NC (**Hình 3.44**).





Hình 3.43. Đường cong TGA-DSC của lớp phủ **PU0** và lớp phủ **PU-CFS1.0**

Độ ổn định nhiệt của màng PU tăng lên cùng với số lượng nhóm urethane tăng lên và sự hình thành các miền vi tinh thể urethane-urethane [169]. Cơ chế phân hủy nhiệt của màng polyurethane được thảo luận chi tiết trong tài liệu trước đây [170]. Sự

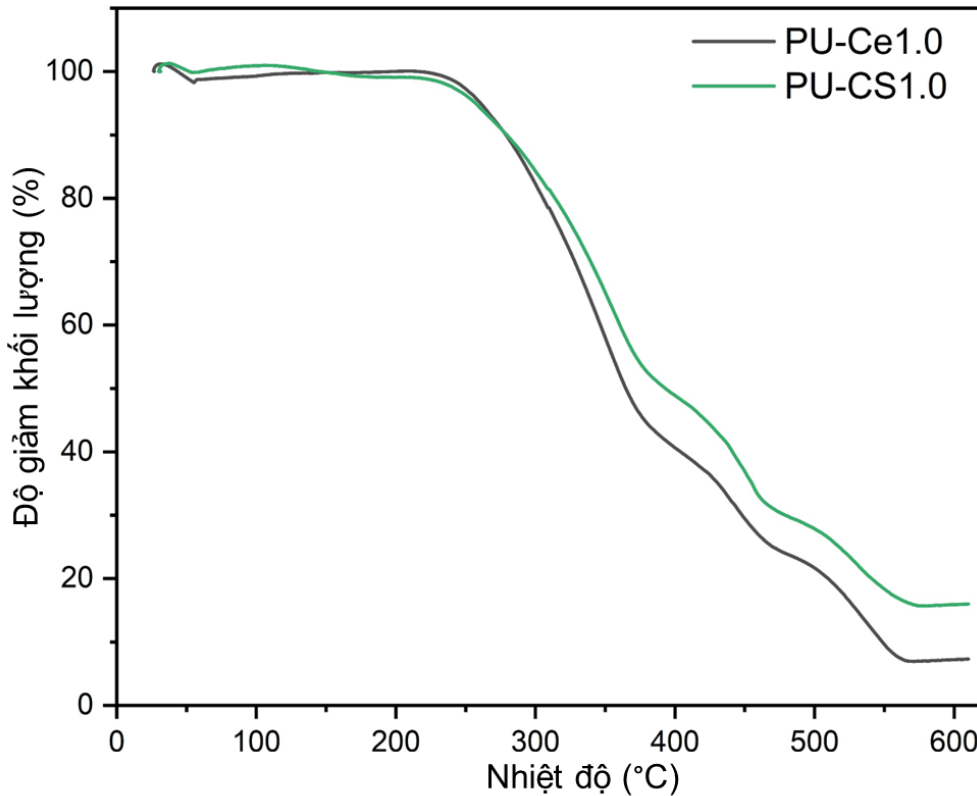
phân hủy thường bắt đầu ở vị trí liên kết yếu nhất của vật liệu thông thường là trên bề mặt hoặc điểm giao nhau giữa các lớp vật liệu. Trong một số nghiên cứu trước đây, quá trình này được coi là bắt đầu khi quan sát thấy sự mất mát khoảng 5,0% trọng lượng [171,172]. Trong nghiên cứu này, quá trình phân hủy màng **PU0** thể hiện ba giai đoạn trong khoảng từ 240 đến 580 °C [173]. Giai đoạn đầu tiên được quan sát thấy ở nhiệt độ từ 240 đến 370 °C, thể hiện sự hao hụt 44,1% trọng lượng. Sự mất mát này tương ứng với sự đứt gãy của miền urethane [174,175]. Giai đoạn thứ hai là từ 370 đến 470 °C, làm giảm trọng lượng 24,2% trọng lượng do sự phân hủy của vùng polyol [176]. Giai đoạn cuối cùng là từ 470 đến 580 °C, khi vật liệu bị phân hủy, tạo ra dư lượng các chất khác nhau, chẳng hạn như amin bậc một, amin bậc hai và ete. Phần cặn này có chức năng như một rào cản nhiệt, ngăn chặn sự phân hủy vật liệu hơn nữa. Trọng lượng cặn của màng trắng **PU0** là 18,1% trọng lượng.

Một số nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, các hạt nano oxide kim loại cho thấy khả năng nâng cao đặc tính kháng nhiệt cho lớp phủ PU [177]. Trong nghiên cứu này, **PU-CFS1.0** có khả năng chịu được nhiệt độ 320 °C, tốt hơn so với trường hợp của **PU0**. Một giải thích hợp lý cho sự tăng cường này có thể là do sự giảm khả năng linh động của các miền urethane trong nền polyme [178]. Từ 320 đến 380 °C, **PU-CFS1.0** giảm 7,5% trọng lượng. Sau đó, từ 380 đến 450 °C, **PU-CFS1.0** thể hiện sự phân hủy nhanh chóng và đáng chú ý (giảm 69,1% trọng lượng), tiếp theo là sự phân hủy nhỏ từ 450 đến 540 °C (giảm 13,5% trọng lượng). Cả hai sự phân hủy (380 đến 540 °C) đều được đặc trưng bởi đặc tính tỏa nhiệt của chúng được quan sát thấy trên đường cong DSC (**Hình 3.43c**). Tính chất tỏa nhiệt là do tác dụng nhiệt của quá trình đốt cháy oxy hóa các chất hữu cơ của nền PU [179]. Ở nhiệt độ 550 °C, **PU-CFS1.0** cho hàm lượng chất rắn còn lại là 9,5% trọng lượng, thấp hơn **PU0**. Tóm lại, các hạt nano CFS giúp ổn định màng PU ở nhiệt độ lên tới 320 °C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ trên 360 °C, các hạt nano CFS hoạt động xúc tác, đẩy nhanh quá trình phân hủy nhiệt và giảm phần trăm khối lượng cặn (tức là đốt cháy hiệu quả hơn).

Bảng 3.7. Bảng so sánh độ bền nhiệt của các vật liệu nano trên cơ sở CeO₂

	Các lớp phủ PU			
	PU0	PU-Ce1.0	PU-CS1.0	PU-CFS1.0
Nhiệt độ đến khi khối lượng giảm >5% trên đường TGA (°C)	238	256	259	320

Kết quả so sánh độ bền nhiệt giữa các vật liệu nano trên cơ sở CeO₂ được thể hiện qua **Bảng 3.7** và **Hình 3.44**.



Hình 3.44. Đường cong TGA-DSC của lớp phủ **PU-Ce1.0** và lớp phủ **PU-CS1.0**

Kết quả cho thấy rằng CFS-NC cải thiện độ ổn định nhiệt của vật liệu lên đến nhiệt độ 320 °C và khả năng chống chịu tia UV trong điều kiện tiếp xúc kéo dài. Trong khi đó CS-NC và nano CeO₂ chỉ có độ bền nhiệt lặn lượt là 259 °C và 256 °C. Điều này có được một phần liên quan đến sự giảm khả năng linh động của các miền urethane trong nền PU hay có được là do miêu tả là do sự tăng cường tương tác bề mặt giữa oxit và polyme [94]. Điều này cũng góp phần giải thích vì sao tất cả các vật liệu đều tăng độ bền nhiệt hơn so với **PU0** (**Bảng 3.7**). Tuy nhiên, **PU-CFS1.0** có độ bền nhiệt cao nhất bởi thành phần Fe₂O₃ trong composite làm tăng nhiệt độ chớp cháy của polyme từ đó làm lớp phủ bền hơn [94].

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu nano SiO_2 , nano Fe_2O_3 , nano CeO_2 , nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

- Đối với vật liệu nano CeO_2 : Điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu nano CeO_2 có kích thước đồng nhất (khoảng 30 nm) là pH 4, tỉ lệ mol Ce/PVA là 1/3, nung ở 550 °C trong 2 giờ. Đi với khả năng hấp thụ tia UV tương đối tốt với đỉnh hấp thụ vào khoảng 344 nm.
- Đối với vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$: Điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu CS có kích thước đồng nhất (khoảng 30 nm) là pH 4, tỉ lệ mol Ce+Si/PVA là 1/3, nung ở 650 °C trong 2 giờ.
- Đối với vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$: Điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu CFS có kích thước đồng nhất (khoảng 20 nm) là pH 4, tỉ lệ mol Ce+Fe/PVA là 1/3, nung ở 550 °C trong 2 giờ

2. Đã nghiên cứu phân tán lớp phủ PU có chứa vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ và đánh giá một số tính chất cơ lý, khả năng kháng tia UV của lớp phủ. Trong 700 giờ thử nghiệm, kết quả cho thấy lớp phủ có chứa vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO_2 có một số tính chất vượt trội so với mẫu PU trắng.

- Đối với **PU-Ce**: Lớp phủ có khả năng hấp thụ tia UV với đỉnh hấp thụ khoảng 348 nm. Lớp phủ cũng thể hiện khả năng kháng tia UV tốt tuy nhiên hiện tượng kết tụ của nano CeO_2 diễn ra mạnh với tỉ trọng >1% khối lượng.
- Đối với **PU-CS**: Vật liệu CS-NC được phân tán vào nền PU tốt hơn so với nano CeO_2 . Lớp phủ có khả năng kháng tia UV tốt thông qua độ bền màu và độ bóng. **PU0** sau 700 giờ bị sai lệch mất 31 GU, trong khi đó **PU-CS0.5**, **PU-CS0.75**, và **PU-CS1.0** chỉ lệch 6 GU. Đối với độ lệch màu, chỉ cần 0,5% khối lượng CS, độ lệch màu gần như không thay đổi đáng kể sau 700 giờ chiếu tia UV. Tỉ lệ tối ưu của vật liệu CS-NC trong lớp phủ là từ 0,5-1,0% trọng lượng.
- Đối với **PU-CFS**: Vật liệu CFS-NC có khả năng phân tán tốt tương tự như với CS-NC, vật liệu cũng thể hiện khả năng hấp thụ tia UV tốt trong thời gian dài. Bên cạnh đó, vật liệu CFS còn tăng cường độ bền nhiệt cho lớp phủ PU lên tới 320 °C. Tỉ lệ tối ưu của vật liệu CFS trong lớp phủ PU là từ 0,1-1,0% trọng lượng.
- Kết quả cho thấy rằng SiO_2 trong nanocomposite tăng cường khả năng phân tán cho vật liệu vào nền PU trong khi đó, Fe_2O_3 tăng cường độ bền nhiệt cho lớp phủ.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

Những kết quả đạt được trong thời gian làm nghiên cứu sinh:

1. **Nguyen Quang Bac**, Pham Ngoc Chuc, Nguyen Thi Ha Chi, Doan Trung Dung, Duong Thi Lim, Pham Ngo Nghia, Nguyen Vu Ngoc Mai, Dao Ngoc Nhiem, **2021**, Porous nonhierarchical CeO₂-SiO₂ nanocomposites for improving the ultraviolet resistance capacity of polyurethane coatings, *Materials Research Express*, 8(5), 056405. DOI: 10.1088/2053-1591/abff77
2. Dao Ngoc Nhiem, Nguyen Thi Ha Chi, Doan Trung Dung, Pham Ngoc Chuc, **Nguyen Quang Bac**, Duong Thi Lim, Pham Ngo Nghia, Nguyen Vu Ngoc Mai and Tran Dai Lam, **2021**, Effect of CeO₂-Fe₂O₃ coated SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and UV resistance of polyurethane films, *Journal of Polymer Research*, 28(4), 1-11. DOI: 10.1007/s10965-021-02487-0
3. **Nguyễn Quang Bắc**, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chúc, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Thị Hà Chi, **2021**, Nghiên cứu đặc trưng tính chất của màng sơn polyurethan có chứa vật liệu nano CeO₂, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 26, 192-195.
4. **Nguyen Quang Bac**, Nguyen Thi Ha Chi, Doan Trung Dung, Pham Ngoc Chuc, Duong Thi Lim, Dao Ngoc Nhiem, Tran Dai Lam, **2022**, Mechanical and weather resistance improvement of polyurethane thin films embedded with nanocomposites CeO₂-SiO₂, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), 173-179. DOI: 10.51316/jca.2021.117
5. **Nguyen Quang Bac**, Nguyen Trung Kien, Tran Dai Lam, Dao Ngoc Nhiem, **2024**, Application of Ce-based nanomaterial in polyurethane for weather resistance: A review, *Polymers* (submitted)

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Somarathna H.M.C.C., Raman S.N., Mohotti D., Mutalib A.A., Badri K.H., 2018, The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review, *Construction and Building Materials*, 190, pp. 995–1014.
- [2] Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A., 2020, Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications, *International Journal of Polymer Science*, 2020, pp. 1-12.
- [3] Insight P., Polyester Properties, Production, Price, Market and Uses. [Online]. Available: <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyester/>
- [4] Tran T. Van, Abedin F., Usta A., Asmatulu R., 2019, Polyurethane nanocomposite coating with silanized graphene and hexagonal boron nitride as nanoadditives for improved resistance against ultraviolet degradation, *Journal of Composite Materials*, 53(10), pp. 1387–1399.
- [5] Willocq B., Odent J., Dubois P., Raquez J.M., 2020, Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites, *RSC Advances*, 10(23), pp. 13766–13782.
- [6] Pickett J.E., 2002, Permanence of UV absorbers in plastics and coatings, *ACS Symposium Series*, 805, pp. 250–265.
- [7] Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P., 2016, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials, *Chemical Reviews*, 116(10), pp. 5987–6041.
- [8] Dunne P.W., Carnerup A.M., Węgrzyn A., Witkowski S., Walton R.I., 2012, Hierarchically structured ceria-silica: Synthesis and thermal properties, *Journal of Physical Chemistry C*, 116(24), pp. 13435–13445.
- [9] Dao N.N., Luu M.D., Nguyen Q.K., Kim B.S., 2011, UV absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4), pp. 2–6.
- [10] Wang J., Tsuzuki T., Sun L., Wang X., 2010, Reverse microemulsion-mediated synthesis of SiO₂-coated ZnO composite nanoparticles: Multiple cores with tunable shell thickness, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(4), pp. 957–960.

- [11] Mathew J., Joy J., George S.C., 2019, Potential applications of nanotechnology in transportation: A review, *Journal of King Saud University - Science*, 31(4), pp. 586–594.
- [12] Cai J., Murugadoss V., Jiang J., Gao X., Lin Z., Huang M., Guo J., Alsareii S.A., Algadi H., Kathiresan M., 2022, Waterborne polyurethane and its nanocomposites: a mini-review for anti-corrosion coating, flame retardancy, and biomedical applications, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5(2), pp. 641–650.
- [13] Groenewolt M., 2019, Polyurethane coatings: a perfect product class for the design of modern automotive clearcoats, *Polymer International*, 68(5), pp. 843–847.
- [14] Yang X.F., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Croll S.G., Rohlik S., 2002, Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests, *Polymer Degradation and Stability*, 77(1), pp. 103–109.
- [15] Liu J., Li Z., Zhang L., Hou J., Lu Z., Zhang P., Wang B., Jin N., 2019, Degradation behavior and mechanism of polyurethane coating for aerospace application under atmospheric conditions in South China Sea, *Progress in Organic Coatings*, 136(September), p. 105310.
- [16] Liu F., Liu A., Tao W., Yang Y., 2020, Preparation of UV curable organic/inorganic hybrid coatings-a review, *Progress in Organic Coatings*, 145(March), p. 105685.
- [17] Fajzuln I., Zhu X., Möller M., 2015, Nanoparticulate inorganic UV absorbers: a review, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(4), pp. 617–632.
- [18] Nhiem D.N., Bac N.Q., Dung D.T., Chuc P.N., Chi N.T.H., Lim D.T., 2018, Novel anti-ultraviolet performances of thin films polyurethane containing nano-mixed oxides CeO₂-TiO₂, *Advances in Mechanical Engineering*, 10(12), pp. 1–5.
- [19] Kausar A., 2018, Polyurethane nanocomposite coatings: state of the art and perspectives, *Polymer International*, 67(11), pp. 1470–1477.
- [20] Zhang S., Zhang D., Bai H., Ming W., 2020, ZnO Nanoparticles Coated with Amphiphilic Polyurethane for Transparent Polyurethane Nanocomposites with Enhanced Mechanical and UV-Shielding Performance, *ACS Applied Nano Materials*, 3(1), pp. 59–67.

- [21] Choi H.Y., Bae C.Y., Kim B.K., 2010, Nanoclay reinforced UV curable waterborne polyurethane hybrids, *Progress in Organic Coatings*, 68(4), pp. 356–362.
- [22] Christy E.J.S., Alagar R., M D., Pius A., 2020, Porous nonhierarchical CeO₂/SiO₂ monolith for effective degradation of organic pollutants, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 14, p. 100365.
- [23] Xia H., Song M., 2005, Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites, *Soft Matter*, 1(5), p. 386.
- [24] Anil D., Berksun E., Durmuş-Sayar A., Sevinis, -Özbulut E.B., Ünal S., Recent advances in waterborne polyurethanes and their nanoparticle-containing dispersions, in *Handbook of Waterborne Coatings*, Elsevier, 2020, pp. 249–302.
- [25] Honarkar H., 2018, Waterborne polyurethanes: A review, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(4), pp. 507–516.
- [26] Ashjari M., Mahdavian A.R., Ebrahimi N.G., Mosleh Y., 2010, Efficient Dispersion of Magnetite Nanoparticles in the Polyurethane Matrix Through Solution Mixing and Investigation of the Nanocomposite Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20(2), pp. 213–219.
- [27] Peruzzo P.J., Anbinder P.S., Pardini F.M., Pardini O.R., Plivelic T.S., Amalvy J.I., 2016, On the strategies for incorporating nanosilica aqueous dispersion in the synthesis of waterborne polyurethane/silica nanocomposites: Effects on morphology and properties, *Materials Today Communications*, 6, pp. 81–91.
- [28] Xavier J.R., 2023, Influence of surface modified mixed metal oxide nanoparticles on the electrochemical and mechanical properties of polyurethane matrix, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 17(1), pp. 1–14.
- [29] Enders K., Lenz R., Ivar do Sul J.A., Tagg A.S., Labrenz M., 2020, When every particle matters: A QuEChERS approach to extract microplastics from environmental samples, *MethodsX*, 7, p. 100784.
- [30] Petrovic Z., 2008, Polyurethanes from Vegetable Oils, *Polymer Reviews*, 48(1), pp. 109–155.
- [31] Sonnenschein M.F., *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. John Wiley & Sons, 2021.

- [32] Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R., 2016, Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Advances*, 6(115), pp. 114453–114482.
- [33] Petrović Z.S., Ferguson J., 1991, Polyurethane elastomers, *Progress in Polymer Science*, 16(5), pp. 695–836.
- [34] Szycher M., Structure–Property Relations in Polyurethanes, in *Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition*, CRC Press, 2012, pp. 37–86.
- [35] Ames K.A., 2004, Elastomers for Shoe Applications, *Rubber Chemistry and Technology*, 77(3), pp. 413–475.
- [36] Huang G., Yang T., He Z., Yu L., Xiao H., 2022, Polyurethane as a modifier for road asphalt: A literature review, *Construction and Building Materials*, 356, p. 129058.
- [37] Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F., 2013, On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane, *Chemical Reviews*, 113(1), pp. 80–118.
- [38] KROL P., 2007, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progress in Materials Science*, 52(6), pp. 915–1015.
- [39] Sardon H., Irusta L., Fernández-Berridi M.J., Luna J., Lansalot M., Bourgeat-Lami E., 2011, Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features, *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), pp. 2054–2062.
- [40] Zweifel H., *Stabilization of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [41] Nikafshar S., Zabihi O., Ahmadi M., Mirmohseni A., Taseidifar M., Naebe M., 2017, The Effects of UV Light on the Chemical and Mechanical Properties of a Transparent Epoxy-Diamine System in the Presence of an Organic UV Absorber, *Materials*, 10(2), p. 180.
- [42] Dobashi Y., Ohkatsu Y., 2008, Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength, *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), pp. 436–447.

- [43] Ávár L., Bechtold K., 1999, Studies on the interaction of photoreactive light stabilizers and UV-absorbers, *Progress in Organic Coatings*, 35(1–4), pp. 11–17.
- [44] Yi T., Morrell J.J., 2022, Ability of metallic nano-particles to provide UV protection to wood surface: a preliminary experiment, *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(5), pp. 1535–1550.
- [45] Rashvand M., Ranjbar Z., Rastegar S., 2011, Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings, *Progress in Organic Coatings*, 71(4), pp. 362–368.
- [46] Gao Q., Wang L., Luo H., Fan H., Xiang J., Yan J., Li C., Chen Z., 2023, Photodegradation behavior and blocking strategy of waterborne polyurethane under UV and Xenon irradiation, *Materials Today Communications*, 34, p. 105212.
- [47] Wang H., Wang Y., Liu D., Sun Z., Wang H., 2014, Effects of Additives on Weather-Resistance Properties of Polyurethane Films Exposed to Ultraviolet Radiation and Ozone Atmosphere, *Journal of Nanomaterials*, 2014, pp. 1–7.
- [48] Saadat-Monfared A., Mohseni M., Tabatabaei M.H., 2012, Polyurethane nanocomposite films containing nano-cerium oxide as UV absorber. Part 1. Static and dynamic light scattering, small angle neutron scattering and optical studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 408, pp. 64–70.
- [49] Allen N.S., Edge M., Ortega A., Liauw C.M., Stratton J., McIntyre R.B., 2002, Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 78(3), pp. 467–478.
- [50] Yang H., Zhu S., Pan N., 2004, Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme, *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), pp. 3201–3210.
- [51] Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W., 2018, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, pp. 536–551.
- [52] Zhu T., Gao S.-P., 2014, The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(21), pp. 11385–11396.

- [53] Goh E.G., Xu X., McCormick P.G., 2014, Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles, *Scripta Materialia*, 78–79, pp. 49–52.
- [54] Jalili M.M., Moradian S., 2009, Deterministic performance parameters for an automotive polyurethane clearcoat loaded with hydrophilic or hydrophobic nano-silica, *Progress in Organic Coatings*, 66(4), pp. 359–366.
- [55] Maganty S., Roma M.P.C., Meschter S.J., Starkey D., Gomez M., Edwards D.G., Ekin A., Elskén K., Cho J., 2016, Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition, *Progress in Organic Coatings*, 90, pp. 243–251.
- [56] Escudero M.J., Maffiotte C.A., Serrano J.L., 2021, Long-term operation of a solid oxide fuel cell with MoNi–CeO₂ as anode directly fed by biogas containing simultaneously sulphur and siloxane, *Journal of Power Sources*, 481, p. 229048.
- [57] Zhao R., Huan L., Gu P., Guo R., Chen M., Diao G., 2016, Yb,Er-doped CeO₂ nanotubes as an assistant layer for photoconversion-enhanced dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 331, pp. 527–534.
- [58] Marinho A.L.A., Toniolo F.S., Noronha F.B., Epron F., Duprez D., Bion N., 2021, Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous CeO₂-Al₂O₃ catalysts for production of syngas by dry reforming of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 281, p. 119459.
- [59] Labhane P.K., Sonawane G.H., 2020, Fabrication of raspberry-shaped reduced graphene oxide labelled Fe/CeO₂ ternary heterojunction with an enhanced photocatalytic performance, *Inorganic Chemistry Communications*, 113, p. 107809.
- [60] Bui H.T., Weon S., Bae J.W., Kim E.-J., Kim B., Ahn Y.-Y., Kim K., Lee H., Kim W., 2021, Oxygen vacancy engineering of cerium oxide for the selective photocatalytic oxidation of aromatic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 404, p. 123976.
- [61] Ma Y., Gao W., Zhang Z., Zhang S., Tian Z., Liu Y., Ho J.C., Qu Y., 2018, Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis, *Surface Science Reports*, 73(1), pp. 1–36.
- [62] Trovarelli A., Llorca J., 2017, Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?, *ACS Catalysis*, 7(7), pp. 4716–4735.

- [63] Cureton W.F., Tracy C.L., Lang M., 2021, Review of Swift Heavy Ion Irradiation Effects in CeO₂, *Quantum Beam Science*, 5(2), p. 19.
- [64] Wu T., Guo R., Li C., Pan W., 2023, Recent progress of CeO₂-based catalysts with special morphologies applied in air pollutants abatement: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), p. 109136.
- [65] Matussin S.N., Harunsani M.H., Khan M.M., 2023, CeO₂ and CeO₂-based nanomaterials for photocatalytic, antioxidant and antimicrobial activities, *Journal of Rare Earths*, 41(2), pp. 167–181.
- [66] Schmitt R., Nenning A., Kraynis O., Korobko R., Frenkel A.I., Lubomirsky I., Haile S.M., Rupp J.L.M., 2020, A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions, *Chemical Society Reviews*, 49(2), pp. 554–592.
- [67] Huang X., Zhang K., Peng B., Wang G., Muhler M., Wang F., 2021, Ceria-Based Materials for Thermocatalytic and Photocatalytic Organic Synthesis, *ACS Catalysis*, 11(15), pp. 9618–9678.
- [68] Mullins D.R., 2015, The surface chemistry of cerium oxide, *Surface Science Reports*, 70(1), pp. 42–85.
- [69] Carabineiro S.A.C., Bastos S.S.T., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., Delgado J.J., Figueiredo J.L., 2010, Exotemplated ceria catalysts with gold for CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 381(1–2), pp. 150–160.
- [70] Ansari S.A., Khan M.M., Ansari M.O., Kalathil S., Lee J., Cho M.H., 2014, Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications, *RSC Adv.*, 4(32), pp. 16782–16791.
- [71] de Oliveira R.C., Amoresi R.A.C., Marana N.L., Zaghete M.A., Ponce M., Chiquito A.J., Sambrano J.R., Longo E., Simões A.Z., 2020, Influence of Synthesis Time on the Morphology and Properties of CeO₂ Nanoparticles: An Experimental–Theoretical Study, *Crystal Growth & Design*, 20(8), pp. 5031–5042.
- [72] Ma R., Zhang S., Wen T., Gu P., Li L., Zhao G., Niu F., Huang Q., Tang Z., Wang X., 2019, A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants, *Catalysis Today*, 335, pp. 20–30.
- [73] Qi Y., Ye J., Zhang S., Tian Q., Xu N., Tian P., Ning G., 2019, Controllable synthesis of transition metal ion-doped CeO₂ micro/nanostructures for

- improving photocatalytic performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 782, pp. 780–788.
- [74] Sasikumar Y., Kumar A.M., Gasem Z.M., Ebenso E.E., 2015, Hybrid nanocomposite from aniline and CeO₂ nanoparticles: Surface protective performance on mild steel in acidic environment, *Applied Surface Science*, 330, pp. 207–215.
- [75] Shetty K., Jayadev, Raj K., Mohan N., 2020, Synthesis, characterization and corrosion studies of polyaniline(PANI)/cerium dioxide(CeO₂) nano composite, *Materials Today: Proceedings*, 27, pp. 2158–2163.
- [76] Schem M., Schmidt T., Gerwann J., Wittmar M., Veith M., Thompson G.E., Molchan I.S., Hashimoto T., Skeldon P., Phani A.R., Santucci S., Zheludkevich M.L., 2009, CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy, *Corrosion Science*, 51(10), pp. 2304–2315.
- [77] Sababi M., Pan J., Augustsson P.-E., Sundell P.-E., Claesson P.M., 2014, Influence of polyaniline and ceria nanoparticle additives on corrosion protection of a UV-cure coating on carbon steel, *Corrosion Science*, 84, pp. 189–197.
- [78] Li J., Ecco L., Ahniyaz A., Pan J., 2019, Probing electrochemical mechanism of polyaniline and CeO₂ nanoparticles in alkyd coating with in-situ electrochemical-AFM and IRAS, *Progress in Organic Coatings*, 132, pp. 399–408.
- [79] Bishop S.R., Stefanik T.S., Tuller H.L., 2011, Electrical conductivity and defect equilibria of Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(21), p. 10165.
- [80] Pham T.-D., Le T.-M.-A., Pham T.-M.-Q., Dang V.-H., Vu K.-L., Tran T.-K., Hoang T.-H., 2021, Synthesis and Characterization of Novel Hybridized CeO₂@SiO₂ Nanoparticles Based on Rice Husk and Their Application in Antibiotic Removal, *Langmuir*, 37(9), pp. 2963–2973.
- [81] Duc D.H., Nhiem D.N., Bac N.Q., Trung D.Q., 2017, Study on adsorption of phosphate from aqueous solution by nanomaterial CeO₂, *Vietnam Journal of Chemistry*, 55(4)
- [82] Cao Van H., Nguyen Thi Dieu C., Nguyen Ngoc H., Nguyen Van L., Nguyen Dinh D., Nguyen Quang B., Dao Ngoc N., 2021, Preparation nano CeO₂ from

- Binh Dinh monazite ore by acid method and applying to environmental treatment, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), pp. 98–102.
- [83] Lim D.T., Tuyen T.N., Nhiem D.N., Duc D.H., Chuc P.N., Bac N.Q., Tung D.X., Pham N.N., Ha L.T.V., Tu N.T.T., Nguyen V.T., Khieu D.Q., 2021, Fluoride and Arsenite Removal by Adsorption on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ /Laterite, *Journal of Nanomaterials*, 2021, pp. 1–13.
- [84] Dai L.M., Nhiem D.Ng., Lim D.Th., Van N.D., 2013, Nanostructured $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalytic Powders for m-Xylene and Toluene Combustion, *Materials Transactions*, 54(6), pp. 1060–1062.
- [85] Pham C.N., Trinh Q. Van, Van Thai D., Dao N.N., Nguyen B.Q., Doan D.T., Le H.B., Nguyen V. Van, Duong L.T., Tran L.D., 2022, Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mixed Oxides for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation, *Adsorption Science & Technology*, 2022, pp. 1–12.
- [86] T. D. N., T. T. T., A. S. N., 2020, Effect of cerium salt-activated ceria on the UV degradation resistance of waterborne epoxy coatings, *Vietnam J. Sci. Technol.*, 58(3), pp. 296–305..
- [87] Nguyen T.V., Tran D.L., Nguyen T.A., Nguyen T.T.H., Dao P.H., Mac V.P., Do M.T., Nguyen T.M., Dang T.M.L., 2022, Ce-loaded silica nanoparticles in the epoxy nanocomposite coating for anticorrosion protection of carbon steel, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 69(5), pp. 514–523.
- [88] Zhou S., Wu L., Sun J., Shen W., 2002, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, *Progress in Organic Coatings*, 45(1), pp. 33–42.
- [89] Liu H., Li X., Lv L., Liu Z., Chen J., 2020, Fast fabrication of silicone-modified polyurethane/ SiO_2 composite superhydrophobic coating with excellent anti-icing and self-cleaning behaviour, *Materials Research Express*, 7(11), p. 116403
- [90] Wen B., Wang F., Xu X., Ding Y., Zhang S., Yang M., 2011, The Effect of Encapsulation of Nano Zinc Oxide with Silica on the UV Resistance of Polypropylene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(13), pp. 1375–1382.
- [91] Ye H., Zhu L., Li W., Jiang G., Liu H., Chen H., 2017, Anchoring CeO_2 nanoparticles on monodispersed SiO_2 spheres to construct hydrophobic

- polymer coating with enhanced UV absorption ability, *Chemical Engineering Journal*, 321, pp. 268–276.
- [92] Xunwen S., Liqun Z., Weiping L., Huicong L., Hui Y., 2020, The synthesis of monodispersed M-CeO₂/SiO₂ nanoparticles and formation of UV absorption coatings with them, *RSC Advances*, 10(8), pp. 4554–4560.
- [93] Wang W., Chen Y., Chen A., Ma X., 2020, Composite particles with dendritic mesoporous-silica cores and nano-sized CeO₂ shells and their application to abrasives in chemical mechanical polishing, *Materials Chemistry and Physics*, 240, p. 122279.
- [94] Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Cuesta J.M., 2005, Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 89(2), pp. 344–352.
- [95] Kuljanin J., MarinovićCincović M., Zec S., Čomor M.I., Nedeljković J.M., 2003, Influence of Fe₂O₃-filler on the thermal properties of polystyrene, *Journal of Materials Science Letters*, 22(3), pp. 235–237.
- [96] Palimi M.J., Rostami M., Mahdavian M., Ramezanzadeh B., 2014, Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites, *Applied Surface Science*, 320, pp. 60–72.
- [97] Machida M., Kawada T., Fujii H., Hinokuma S., 2015, The Role of CeO₂ as a Gateway for Oxygen Storage over CeO₂ -Grafted Fe₂O₃ Composite Materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(44), pp. 24932–24941.
- [98] Huang W., Gao Y., 2014, Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of CeO₂ nanocrystals, *Catal. Sci. Technol.*, 4(11), pp. 3772–3784.
- [99] Li Y., Shen W., 2014, Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides, *Chem. Soc. Rev.*, 43(5), pp. 1543–1574.
- [100] Deng W., Chen D., Chen L., 2015, Synthesis of monodisperse CeO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic activity, *Ceramics International*, 41(9), pp. 11570–11575.
- [101] Spezzati G., Fant K., Ahniyaz A., Lundin-Johnson M., Hensen E.J.M., Langermans H., Hofmann J.P., 2017, Synthesis, Physicochemical

- Characterization, and Cytotoxicity Assessment of CeO₂ Nanoparticles with Different Morphologies, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(25), pp. 3184–3190.
- [102] Aslam M., Qamar M.T., Soomro M.T., Ismail I.M.I., Salah N., Almeelbi T., Gondal M.A., Hameed A., 2016, The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO₂ for the degradation of phenol and its derivatives, *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, pp. 391–402.
- [103] Choudhary S., Sahu K., Bisht A., Singhal R., Mohapatra S., 2020, Template-free and surfactant-free synthesis of CeO₂ nanodiscs with enhanced photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 503, p. 144102.
- [104] Chen B., Li X., Zheng R., Chen R., Sun X., 2017, Bimetallic (Au–Cu core)@(ceria shell) nanotubes for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol: improved reactivity by Cu, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(26), pp. 13382–13391.
- [105] Zhang C., Zhang X., Wang Y., Xie S., Liu Y., Lu X., Tong Y., 2014, Facile electrochemical synthesis of CeO₂ hierarchical nanorods and nanowires with excellent photocatalytic activities, *New J. Chem.*, 38(6), pp. 2581–2586.
- [106] Zhong L.-S., Hu J.-S., Cao A.-M., Liu Q., Song W.-G., Wan L.-J., 2007, 3D Flowerlike Ceria Micro/Nanocomposite Structure and Its Application for Water Treatment and CO Removal, *Chemistry of Materials*, 19(7), pp. 1648–1655.
- [107] Mitchell S.L., Guzman J., 2009, Synthesis and characterization of nanocrystalline and mesostructured CeO₂: Influence of the amino acid template, *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), pp. 462–466.
- [108] Yuan S., Zhang Q., Xu B., Jin Z., Zhang Y., Yang Y., Zhang M., Ohno T., 2014, Porous cerium dioxide hollow spheres and their photocatalytic performance, *RSC Adv.*, 4(107), pp. 62255–62261.
- [109] Choi S., Lee M., Shin E., 2019, One-Pot Processing of Regenerated Cellulose Nanoparticles/Waterborne Polyurethane Nanocomposite for Eco-friendly Polyurethane Matrix, *Polymers*, 11(2), p. 356.
- [110] Noreen A., Zia K.M., Zuber M., Tabasum S., Saif M.J., 2016, Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(2), pp. 388–400.

- [111] Krause B., Pötschke P., Häußler L., 2009, Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites, *Composites Science and Technology*, 69(10), pp. 1505–1515.
- [112] Liang J., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y., Guo T., Chen Y., 2009, Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 19(14), pp. 2297–2302.
- [113] Du K., He A.H., Liu X., Han C.C., 2007, High-Performance Exfoliated Poly(propylene)/Clay Nanocomposites by In Situ Polymerization with a Novel Z–N/Clay Compound Catalyst, *Macromolecular Rapid Communications*, 28(24), pp. 2294–2299.
- [114] Tseng C.-H., Wang C.-C., Chen C.-Y., 2007, Functionalizing Carbon Nanotubes by Plasma Modification for the Preparation of Covalent-Integrated Epoxy Composites, *Chemistry of Materials*, 19(2), pp. 308–315.
- [115] Bunaciu A.A., Udriștioiu E. gabriela, Aboul-Enein H.Y., 2015, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), pp. 289–299.
- [116] Mokkelbost T., Kaus I., Grande T., Einarsrud M.-A., 2004, Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂ -Based Powders, *Chemistry of Materials*, 16(25), pp. 5489–5494.
- [117] Phoka S., Laokul P., Swatsitang E., Promarak V., Seraphin S., Maensiri S., 2009, Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route, *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), pp. 423–428.
- [118] Bai T., Lv L., Du W., Fang W., Wang Y., 2020, Improving the tribological and anticorrosion performance of waterborne polyurethane coating by the synergistic effect between modified graphene oxide and polytetrafluoroethylene, *Nanomaterials*, 10(1), p. 137.
- [119] Wang H., Lin W., Qiu X., Fu F., Zhong R., Liu W., Yang D., 2018, In Situ Synthesis of Flowerlike Lignin/ZnO Composite with Excellent UV-Absorption Properties and Its Application in Polyurethane, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(3), pp. 3696–3705.
- [120] Magudieshwaran R., Ishii J., Raja K.C.N., Terashima C., Venkatachalam R., Fujishima A., Pitchaimuthu S., 2019, Green and chemical synthesized CeO₂

nanoparticles for photocatalytic indoor air pollutant degradation, *Materials Letters*, 239, pp. 40–44.

- [121] Xu B., Xia L., Zhou F., Zhao R., Chen H., Wang T., Zhou Q., Liu Q., Cui G., Xiong X., Gong F., Sun X., 2019, Enhancing Electrocatalytic N₂ Reduction to NH₃ by CeO₂ Nanorod with Oxygen Vacancies, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(3), pp. 2889–2893.
- [122] Dai Q., Zhang Z., Yan J., Wu J., Johnson G., Sun W., Wang X., Zhang S., Zhan W., 2018, Phosphate-Functionalized CeO₂ Nanosheets for Efficient Catalytic Oxidation of Dichloromethane, *Environmental Science & Technology*, 52(22), pp. 13430–13437.
- [123] Li C., Sun Y., Djerdj I., Voepel P., Sack C.-C., Weller T., Ellinghaus R., Sann J., Guo Y., Smarsly B.M., Over H., 2017, Shape-Controlled CeO₂ Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction, *ACS Catalysis*, 7(10), pp. 6453–6463.
- [124] Yadav L.S.R., Thippeswamy R., Shekarappa P., Kempegowda R.G., Ganganagappa N., 2019, Photocatalytic Activities, Kinetics and Adsorption Isotherm Studies of CeO₂ Nanoparticles Synthesized via Low Temperature Combustion Method, *Current Nanomaterials*, 4(3), pp. 223–234.
- [125] Ravishankar T.N., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Rajanaika H., 2015, Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies, *ChemistryOpen*, 4(2), pp. 146–154.
- [126] Wang F., Wang K., Muhammad Y., Wei Y., Shao L., Wang X., 2019, Preparation of CeO₂@SiO₂ Microspheres by a Non-sintering Strategy for Highly Selective and Continuous Adsorption of Fluoride Ions from Wastewater, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(17), pp. 14716–14726.
- [127] Ali M.M., Mahdi H.S., Parveen A., Azam A., 2018, Optical properties of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method, *AIP Conference Proceedings*, 1953(1), p. 030044.
- [128] Tsunekawa S., Sivamohan R., Ohsuna T., Takahashi H., Tohji K., 1999, Ultraviolet Absorption Spectra of CeO₂ Nano-Particles, *Materials Science Forum*, 315–317, pp. 439–445.

- [129] Hu C., Zhang Z., Liu H., Gao P., Wang Z.L., 2006, Direct synthesis and structure characterization of ultrafine CeO₂ nanoparticles, *Nanotechnology*, 17(24), pp. 5983–5987.
- [130] Miri A., Sarani M., 2018, Biosynthesis, characterization and cytotoxic activity of CeO₂ nanoparticles, *Ceramics International*, 44(11), pp. 12642–12647.
- [131] Wang G., Mu Q., Chen T., Wang Y., 2010, Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1–2), pp. 202–207.
- [132] Ibrahim M., Nada A., Kamal D.E., 2015, Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group, *CSIR*, 43(12), pp. 911–917..
- [133] Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S., 2017, Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method, *Results in Physics*, 7, pp. 3007–3015.
- [134] Ibrahim I.A., Zikry A.A.F., Sharaf M.A., 2010, Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica, *Journal of American Science*, 6(11), pp. 985–989..
- [135] Shinohara Y., Kohyama N., 2004, Quantitative Analysis of Tridymite and Cristobalite Crystallized in Rice Husk Ash by Heating, *Industrial Health*, 42(2), pp. 277–285.
- [136] Rani N., Ahlawat R., Goswami B., 2020, Annealing effect on bandgap energy and photocatalytic properties of CeO₂–SiO₂ nanocomposite prepared by sol-gel technique, *Materials Chemistry and Physics*, 241(July 2019), p. 122401.
- [137] Sengupta J., Sahoo R.K., Bardhan K.K., Mukherjee C.D., 2011, Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Materials Letters*, 65(17–18), pp. 2572–2574.
- [138] Mai N.V.N., Lim D.T., Bac N.Q., Chi N.T.H., Dung D.T., Pham N.N., Nhiem D.N., 2020, Fe₂O₃/Mn₂O₃ nanoparticles: Preparations and applications in the photocatalytic degradation of phenol and parathion in water, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 67(2), pp. 242–245.
- [139] Nguyen B.Q., Dao N.N., Doan D.T., Pham C.N., Thi Nguyen C.H., Duong L.T., 2018, Low-temperature synthesis and characterisation of its photocatalytic properties of BiNbO₄ by combustion method using polyvinyl alcohol, *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 13(3–4), pp. 161-172.

- [140] Jiang L., Yang S., Zheng M., Wu A., Chen H., 2017, Synthesis of polycrystalline CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 powders by auto-combustion method using a novel amino-based gel, *Materials Research Express*, 4(12), p. 126102.
- [141] Stoia M., Barbu M., Ștefănescu M., Barvinschi P., Barbu-Tudoran L., 2012, Synthesis of nanosized zinc and magnesium chromites starting from PVA-metal nitrate solutions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(1), pp. 85–92.
- [142] Poonia E., Mishra P.K., Kiran V., Sangwan J., Kumar R., Rai P.K., Malik R., Tomer V.K., Ahuja R., Mishra Y.K., 2019, Aero-gel based CeO_2 nanoparticles: Synthesis, structural properties and detailed humidity sensing response, *Journal of Materials Chemistry C*, 7(18), pp. 5477–5487.
- [143] R. M., Almeida, C. G. P., 1990, Vibrational spectra and structure of silica gel films spun on C-Si substrates, 1328, pp. 329–337..
- [144] Ahlawat R., Aghamkar P., 2014, Influence of annealing temperature on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ nanocomposite prepared by sol-gel process, *Acta Physica Polonica A*, 126(3), pp. 736–739.
- [145] Lin J., Wu Y., Khayambashi A., Wang X., Wei Y., 2018, Preparation of a novel $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ adsorbent and its adsorption behavior for fluoride ion, *Adsorption Science and Technology*, 36(1–2), pp. 743–761.
- [146] Ho C., Yu J.C., Kwong T., Mak A.C., Lai S., 2005, Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO_2 nano- and microstructures, *Chemistry of Materials*, 17(17), pp. 4514–4522.
- [147] Singh A., Hogarth C.A., 1988, An infrared spectroscopic study of vacuum-evaporated $\text{SiO}-\text{CeO}_2$ thin films, *Journal of Materials Science*, 23(3), pp. 1090–1097.
- [148] Munusamy P., Sanghavi S., Varga T., Suntharampillai T., 2014, Silica supported ceria nanoparticles: A hybrid nanostructure to increase stability and surface reactivity of nano-crystalline ceria, *RSC Advances*, 4(17), pp. 8421–8430.
- [149] Abadi M.S., Delbari A., Fakoor Z., Baedi J., 2015, Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 6(1), pp. 41–46..

- [150] Luo Z., Hong R.Y., Xie H.D., Feng W.G., 2012, One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings, *Powder Technology*, 218, pp. 23–30.
- [151] Chang C.C., Oyang T.Y., Hwang F.H., Chen C.C., Cheng L.P., 2012, Preparation of polymer/silica hybrid hard coatings with enhanced hydrophobicity on plastic substrates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(1), pp. 72–76.
- [152] Yulizar Y., Juliyanto S., Sudirman, Apriandanu D.O.B., Surya R.M., 2021, Novel sol-gel synthesis of CeO₂ nanoparticles using *Morinda citrifolia* L. fruit extracts: Structural and optical analysis, *Journal of Molecular Structure*, 1231, p. 129904.
- [153] Júnior J.H.S.A., Bertuol D.A., Meneguzzi A., Ferreira C.A., Amado F.D.R., 2013, Castor oil and commercial thermoplastic polyurethane membranes modified with polyaniline: A comparative study, *Materials Research*, 16(4), pp. 860–866.
- [154] Yen F. Sen, Lin L.L., Hong J.L., 1999, Hydrogen-bond interactions between urethane-urethane and urethane-ester linkages in a liquid crystalline poly(ester-urethane), *Macromolecules*, 32(9), pp. 3068–3079.
- [155] Teo L.S., Chen C.Y., Kuo J.F., 1997, Fourier transform infrared spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s, *Macromolecules*, 30(6), pp. 1793–1799.
- [156] Yang X.F., Vang C., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Croll S.G., Rohlik S., 2001, Weathering degradation of a polyurethane coating, *Polymer Degradation and Stability*, 74(2), pp. 341–351.
- [157] Kim H., Urban M.W., 2000, Molecular level chain scission mechanisms of epoxy and urethane polymeric films exposed to UV/H₂O. Multidimensional spectroscopic studies, *Langmuir*, 16(12), pp. 5382–5390.
- [158] Gradinaru L.M., Vlad S., Spiridon I., Petrescu M., 2019, Durability of polyurethane membranes in artificial weathering environment, *Polymer Testing*, 80(56), p. 106144.
- [159] Gedam S.S., Chaudhary A.K., Vijayakumar R.P., Goswami A.K., Bajad G.S., Pal D., 2019, Thermal, mechanical and morphological study of carbon

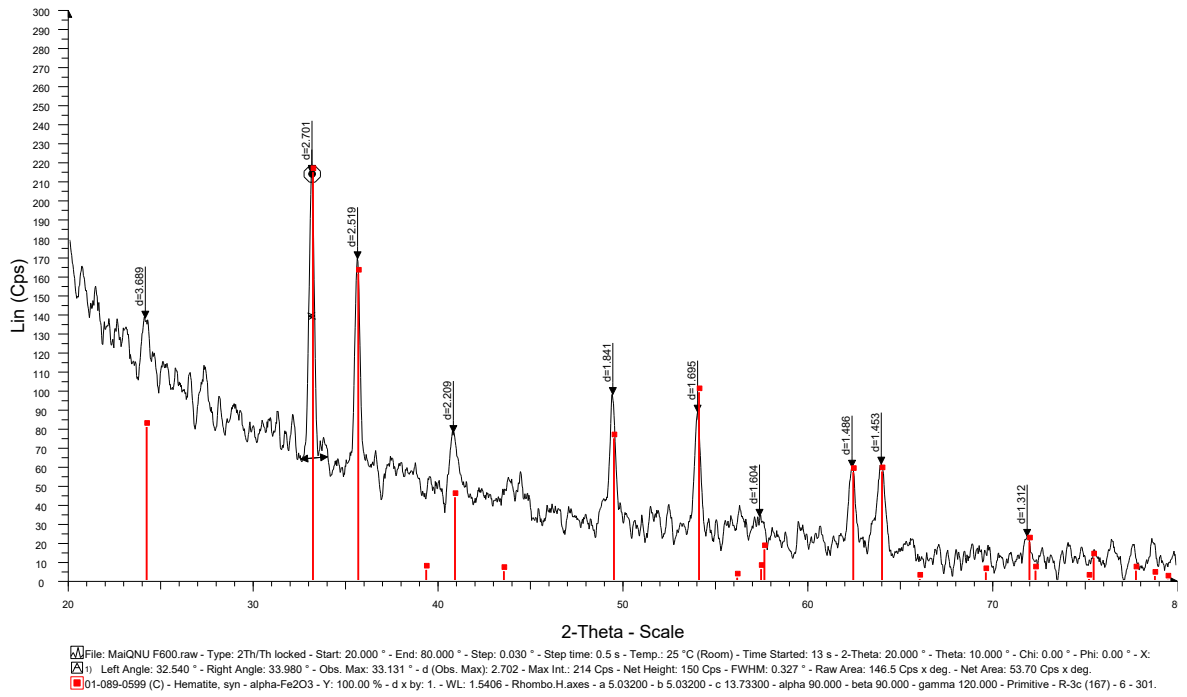
nanotubes-graphene oxide and silver nanoparticles based polyurethane composites, *Materials Research Express*, 6(8), p.085308.

- [160] Rosu D., Rosu L., Cascaval C.N., 2009, IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), pp. 591–596.
- [161] Larché J.F., Bussire P.O., Gardette J.L., 2010, How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light, *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), pp. 1810–1817.
- [162] Newman C.R., Forciniti D., 2001, Modeling the Ultraviolet Photodegradation of Rigid Polyurethane Foams, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(15), pp. 3346–3352.
- [163] Boubakri A., Guermazi N., Elleuch K., Ayedi H.F., 2010, Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material, *Materials Science and Engineering: A*, 527(7–8), pp. 1649–1654.
- [164] Cai G., Xiao S., Deng C., Jiang D., Zhang X., Dong Z., 2021, CeO₂ grafted carbon nanotube via polydopamine wrapping to enhance corrosion barrier of polyurethane coating, *Corrosion Science*, 178(September 2020), p. 109014.
- [165] Adak B., Butola B.S., Joshi M., 2019, Calcination of UV shielding nanopowder and its effect on weather resistance property of polyurethane nanocomposite films, *Journal of Materials Science*, 54(19), pp. 12698–12712.
- [166] Wang F., Feng L., Ma H., Zhai Z., Liu Z., 2019, Influence of nano-SiO₂ on the bonding strength and wear resistance properties of polyurethane coating, *Science and Engineering of Composite Materials*, 26(1), pp. 77–83.
- [167] Fang W., Liu L., Guo G., 2017, Tunable Wettability of Electrospun Polyurethane/Silica Composite Membranes for Effective Separation of Water-in-Oil and Oil-in-Water Emulsions, *Chemistry – A European Journal*, 23(47), pp. 11253–11260.
- [168] Wang X., Zhang Q., 2020, Insight into the Influence of Surface Roughness on the Wettability of Apatite and Dolomite, *Minerals*, 10(2), p. 114.
- [169] Ciobanu C., Han X., Cascaval C.N., Guo F., Rosu D., Ignat L., Moroi G., 2003, Influence of urethane group on properties of crosslinked polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 87(11), pp. 1858–1867.

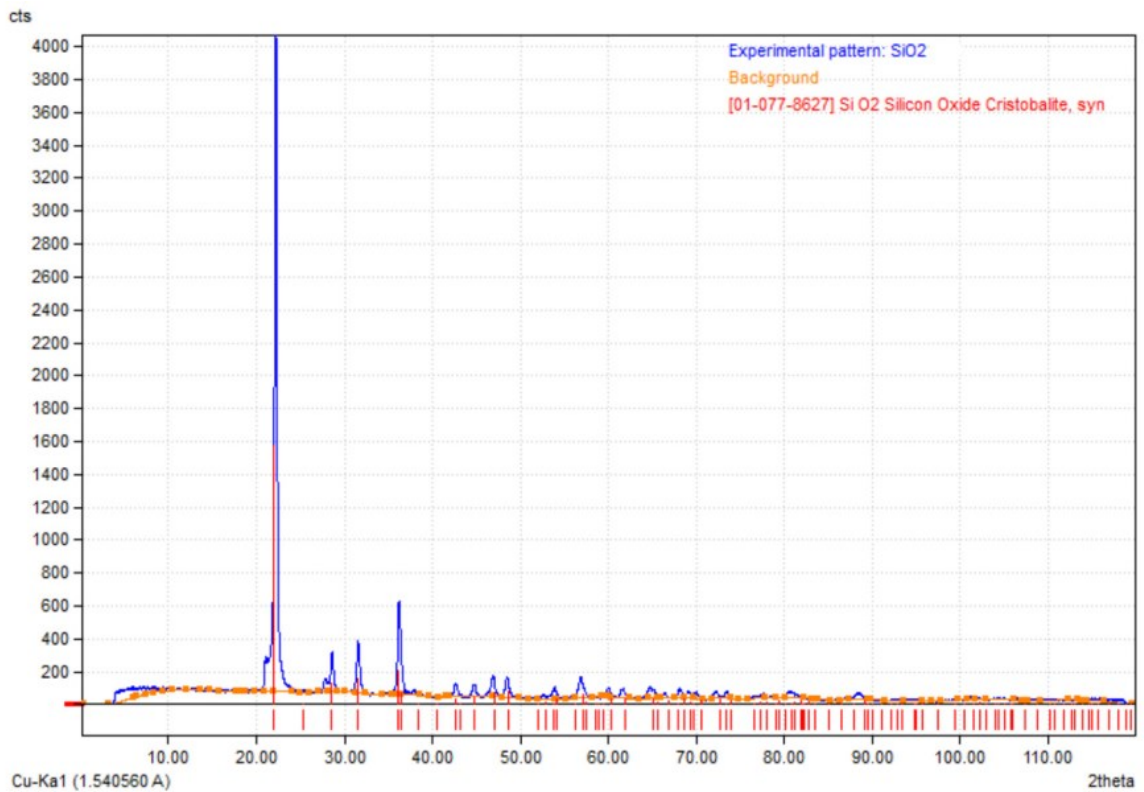
- [170] Chattopadhyay D.K., Webster D.C., 2009, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science*, 34(10), pp. 1068–1133.
- [171] Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R., Camino G., Eling B., Lindsay C., Roels T., 2001, Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), pp. 493–499.
- [172] Ciecierska E., Jurczyk-Kowalska M., Bazarnik P., Kowalski M., Krauze S., Lewandowska M., 2016, The influence of carbon fillers on the thermal properties of polyurethane foam, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(1), pp. 283–291.
- [173] Tounici A., Martín-Martínez J.M., 2020, Addition of Graphene Oxide in Different Stages of the Synthesis of Waterborne Polyurethane-Urea Adhesives and Its Influence on Their Structure, Thermal, Viscoelastic and Adhesion Properties, *Materials*, 13(13), p. 2899.
- [174] Tabuani D., Bellucci F., Terenzi A., Camino G., 2012, Flame retarded Thermoplastic Polyurethane (TPU) for cable jacketing application, *Polymer Degradation and Stability*, 97(12), pp. 2594–2601.
- [175] Herrera M., Matuschek G., Kettrup A., 2002, Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI, *Polymer Degradation and Stability*, 78(2), pp. 323–331.
- [176] Villani M., Consonni R., Canetti M., Bertoglio F., Iervese S., Bruni G., Visai L., Iannace S., Bertini F., 2020, Polyurethane-Based Composites: Effects of Antibacterial Fillers on the Physical-Mechanical Behavior of Thermoplastic Polyurethanes, *Polymers*, 12(2), p. 362.
- [177] Zhang J., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y., 2004, Structural Changes and Crystallization Dynamics of Poly(L-lactide) during the Cold-Crystallization Process Investigated by Infrared and Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy, *Macromolecules*, 37(17), pp. 6433–6439.
- [178] Cao Y., Zhou Y.M., Shan Y., Ju H.X., Xue X.J., Wu Z.H., 2004, (Ti,Sn)O₂ Solid Solution Self-Aligned into “Sandwich” Array on Grafted Modification Collagen Matrix, *Advanced Materials*, 16(14), pp. 1189–1192.

- [179] Lyman D.J., 1960, Polyurethanes. I. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol, *Journal of Polymer Science*, 45(145), pp. 49–59.

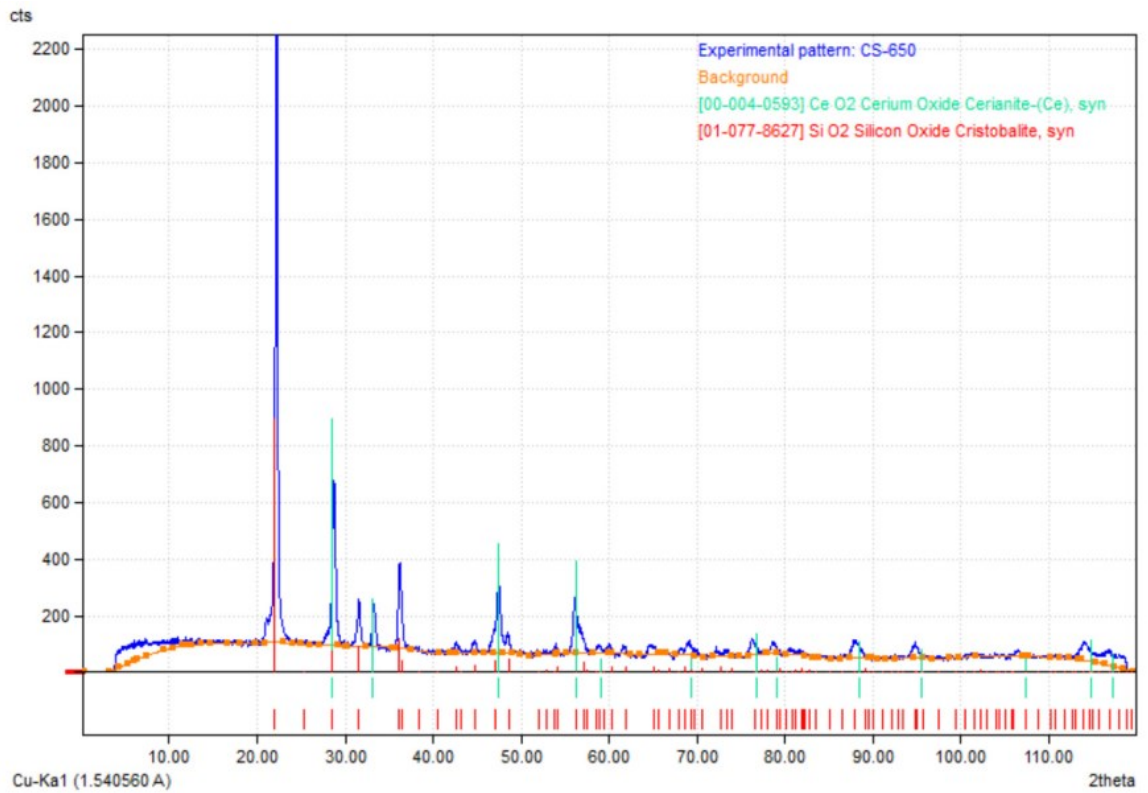
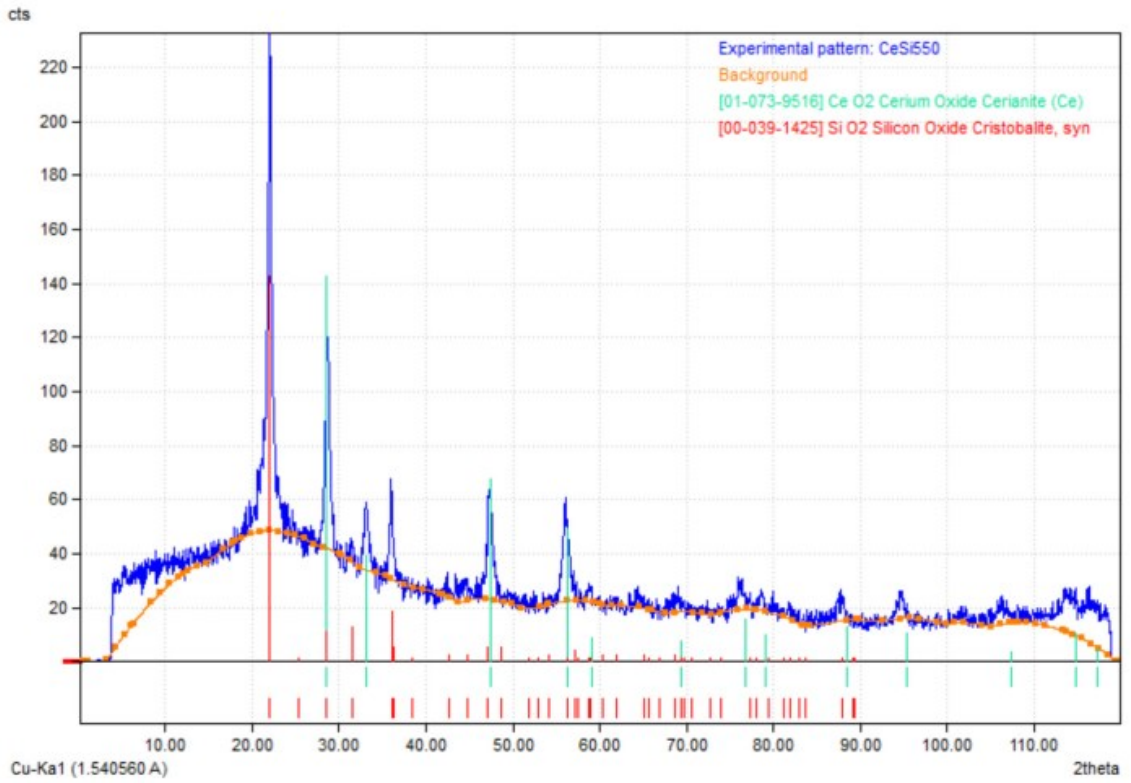
PHỤ LỤC

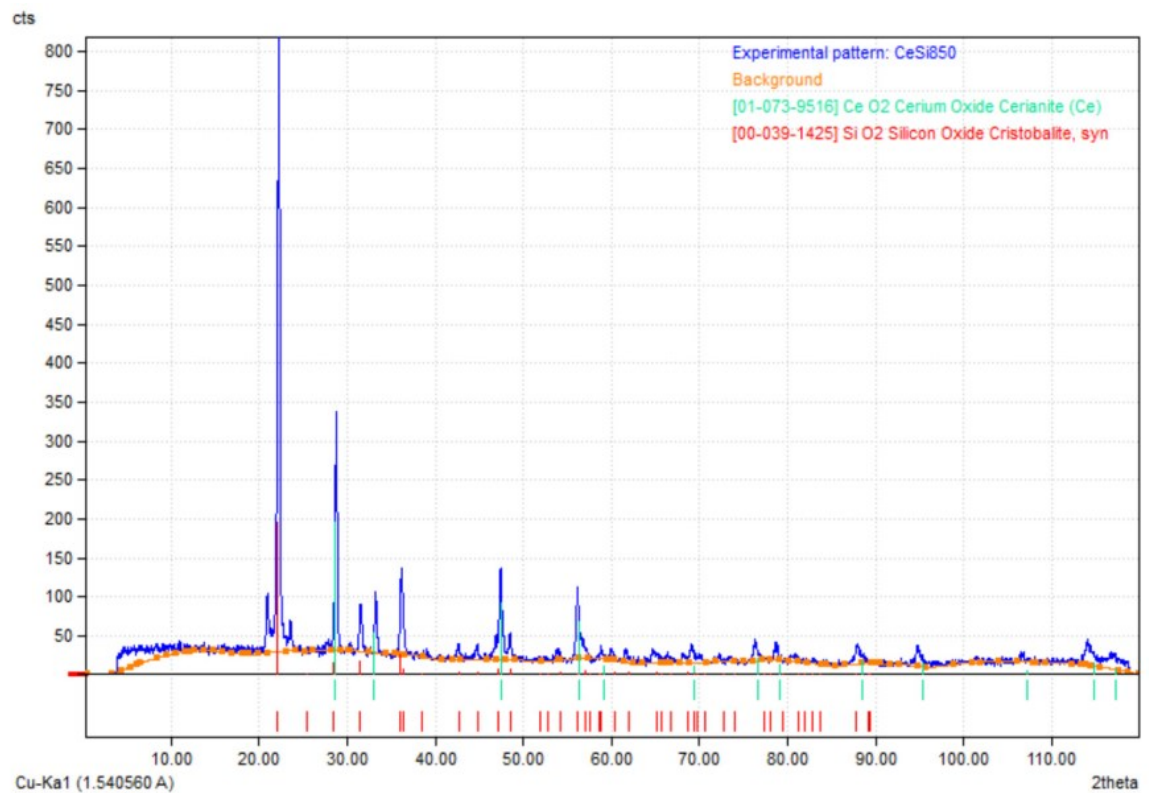
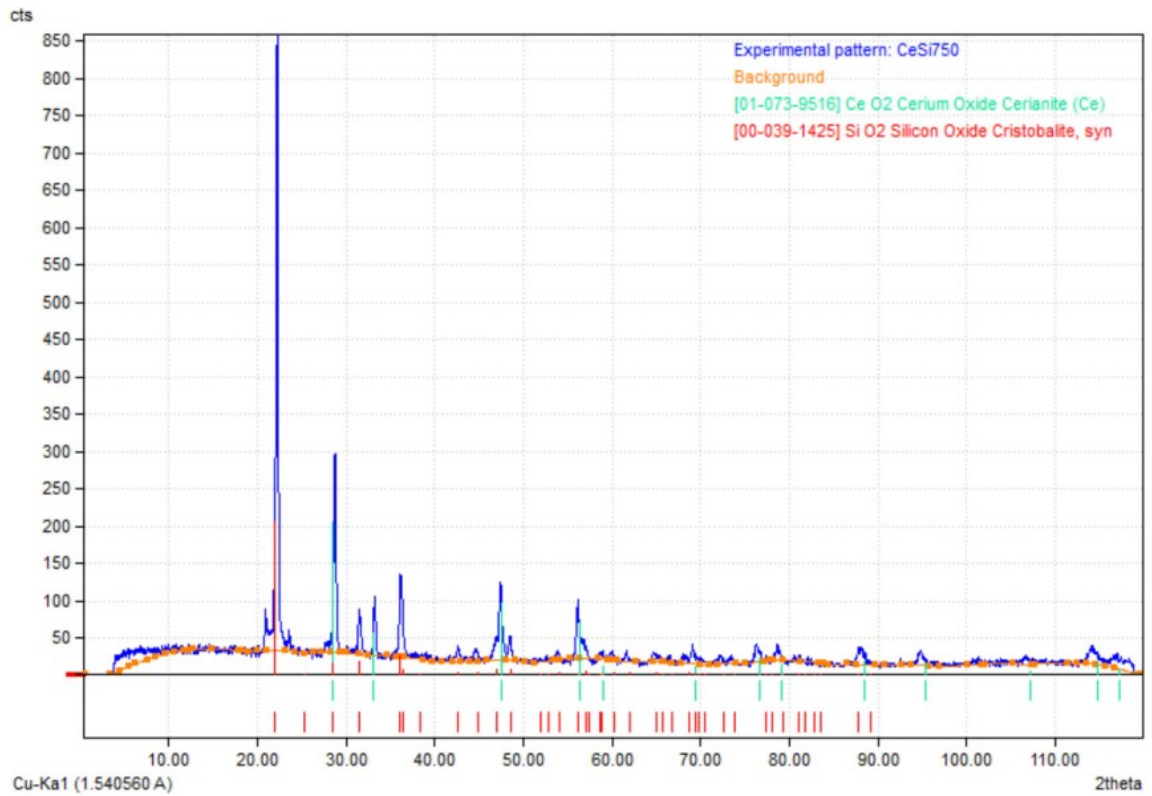


Hình S1. Phổ XRD gốc của nano Fe₂O₃ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 400 °C



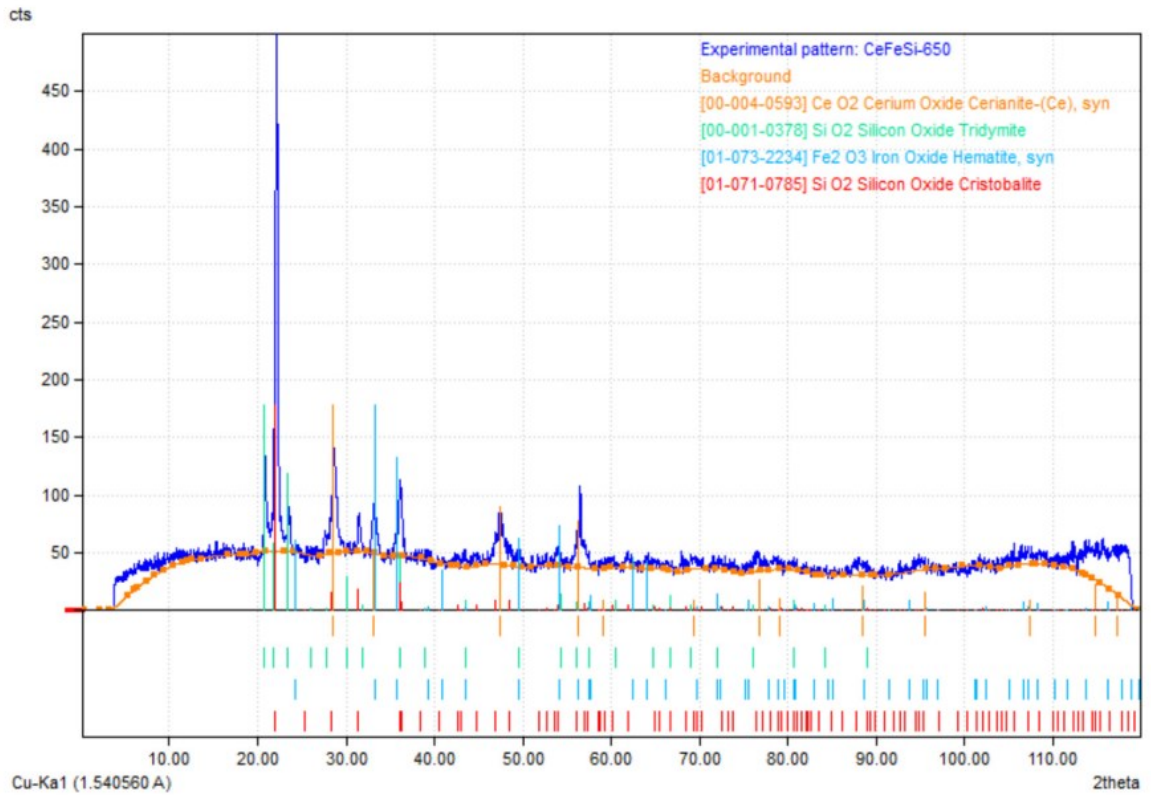
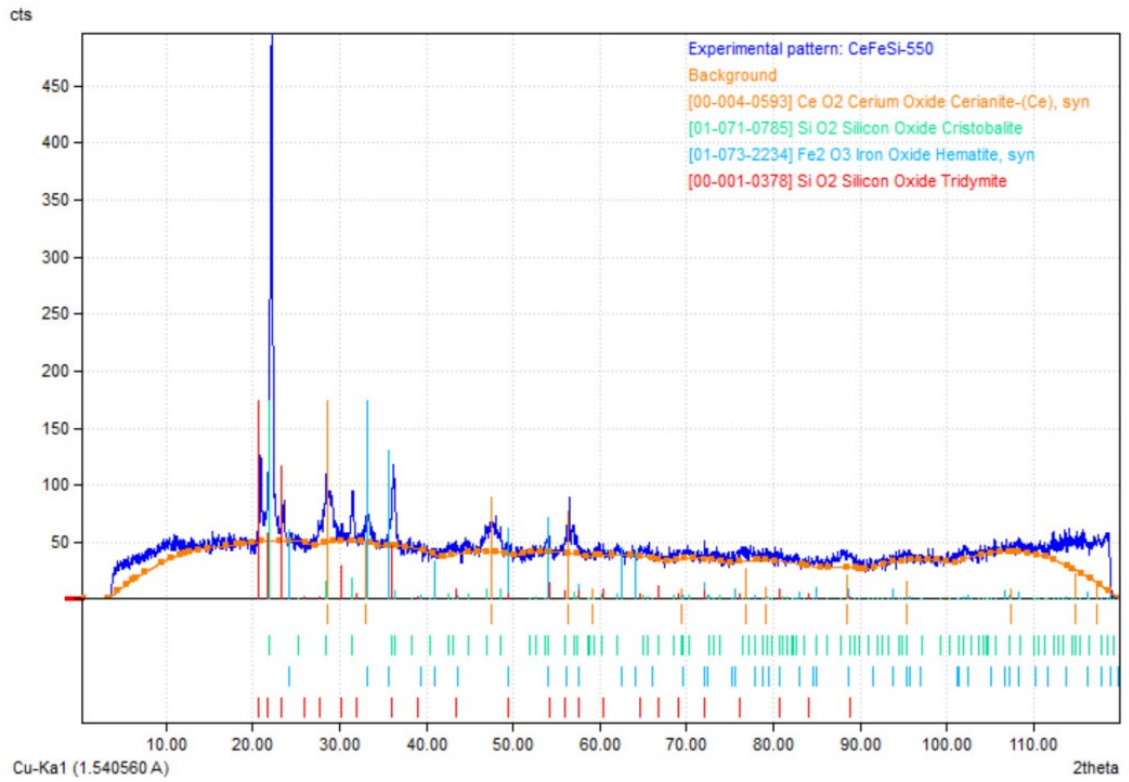
Hình S2. Phổ XRD gốc của nano SiO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C

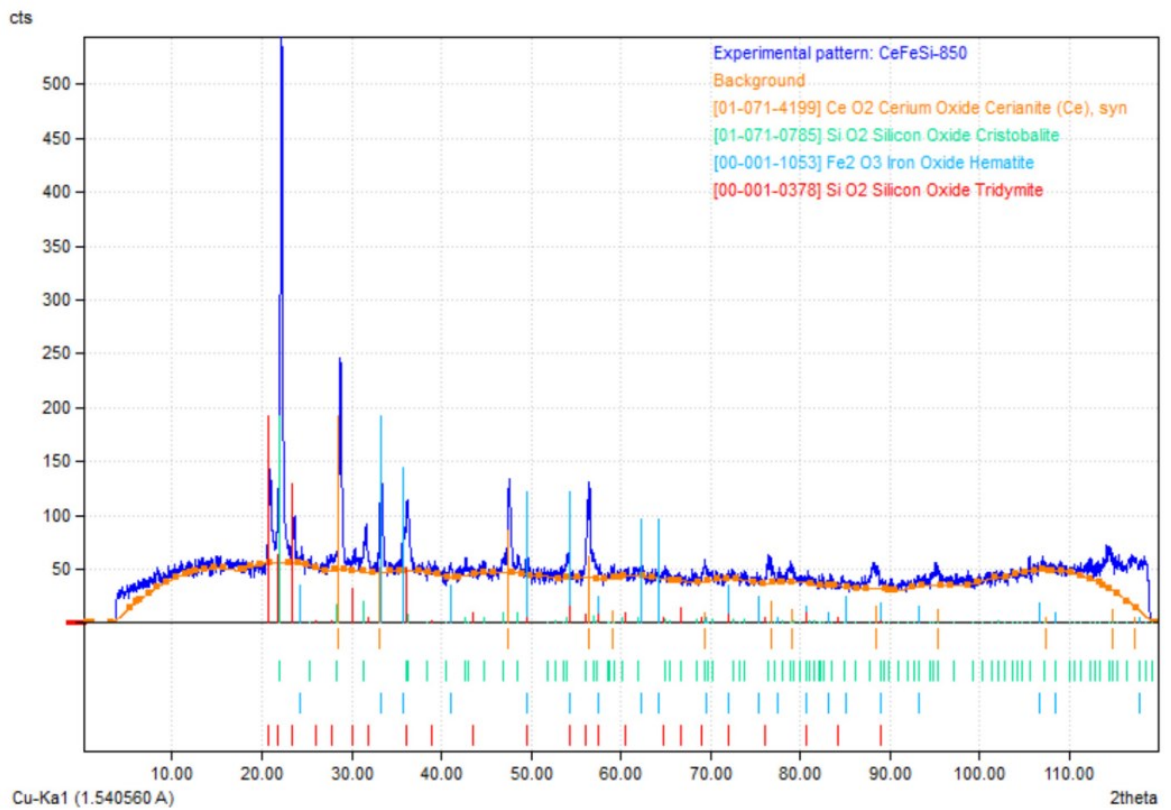
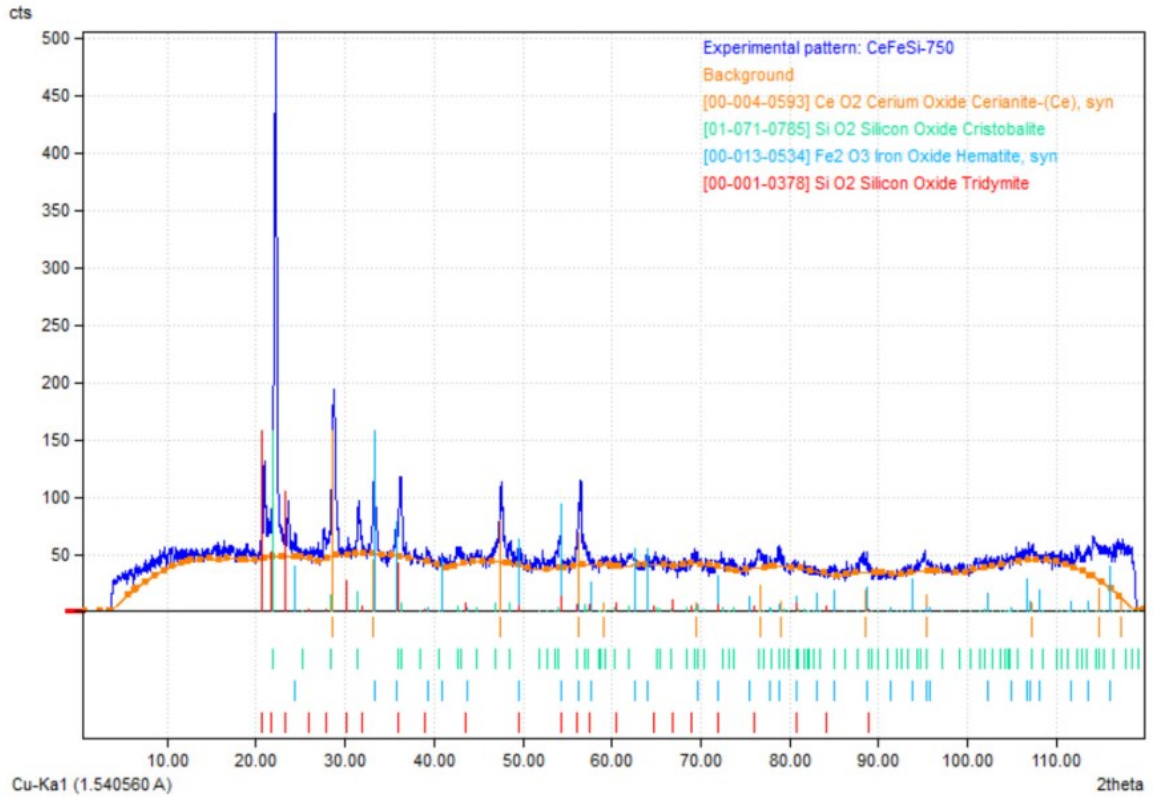




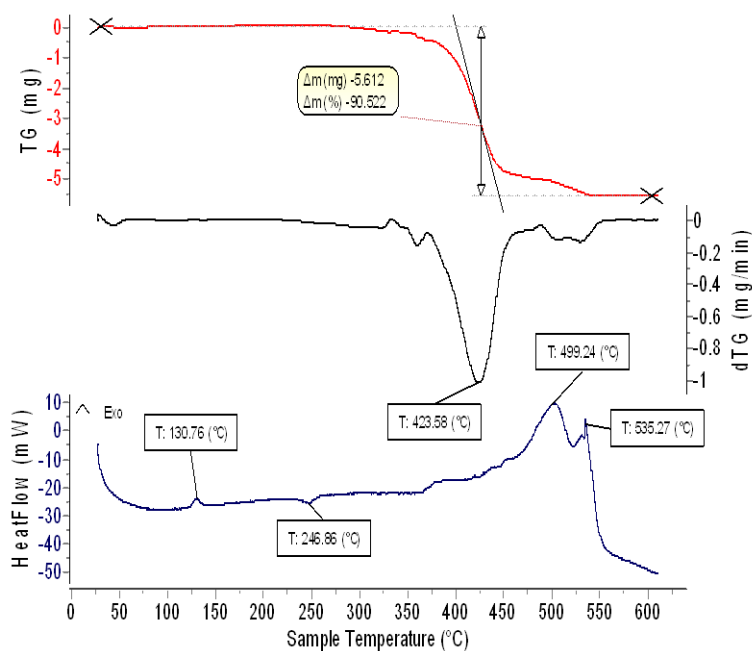
Hình S3. Phổ XRD gốc của mẫu nano CeO₂-SiO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550, 650, 750 và 850 °C

Diffraction Pattern Graphics





Hình S4. Phổ góc XRD của mẫu CFS được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550, 650, 750, 850 °C



Hình S5. Phổ gốc TG-DTA của mẫu PU-CFS

Bảng S1: Độ lệch màu (ΔE) của lớp phủ PU-CS trong quá trình chiếu sáng tia UV

Mẫu	100h	200h	300h	400h	500h	600h	700h
PU0	0.119	0.132	0.238	0.365	0.454	0.512	0.576
PU-CS0.1	0.122	0.137	0.154	0.161	0.169	0.205	0.323
PU-CS0.25	0.1469	0.164	0.185	0.193	0.151	0.247	0.319
PU-CS0.5	0.158	0.177	0.198	0.206	0.220	0.268	0.294
PU-CS0.75	0.17	0.189	0.124	0.224	0.238	0.293	0.326
PU-CS1.0	0.17	0.189	0.125	0.223	0.239	0.293	0.327
PU-CS1.5	0.173	0.191	0.218	0.227	0.245	0.298	0.316
PU-CS2.0	0.184	0.206	0.231	0.244	0.258	0.309	0.351

Bảng S2: Độ bóng của lớp phủ PU-CS trong quá trình chiếu sáng tia UV

Mẫu	100h	200h	300h	400h	500h	600h	700h
PU0	93	92	85	76	69	65	62
PU-CS0.1	93	92	92	92	87	83	80
PU-CS0.25	93	93	92	92	89	88	88
PU-CS0.5	95	94	93	93	92	89	89
PU-CS0.75	94	93	93	93	92	89	89
PU-CS1.0	94	93	93	93	92	89	89

PU-CS1.5	92	92	92	92	90	86	79
PU-CS2.0	89	90	90	89	85	81	76

Bảng S3. Độ dày lớp phủ **PU-CFS** sử dụng kỹ thuật siêu âm bằng thiết bị Byko-test 8500 theo tiêu chuẩn DIN.

Hàm lượng CFS-NCs (%) trong PU	Độ dày của lớp phủ (μm)									Độ dày trung bình (μm)
0,1	22,5	23,7	24,1	22,8	23,9	25,3	25,3	26,4	24,1	24,2
0,25	23,4	24,2	23,4	22,9	26,1	24,7	25,4	25,7	24,5	24,5
0,5	25,8	23,6	25,3	25,2	25,8	24,4	24,1	24,3	22,9	24,6
0,75	26,2	22,6	22,6	26,1	23,5	23,7	22,7	26,2	23,6	24,1
1	23,5	24,1	25,3	25,3	24,7	22,9	22,6	25	22,7	24,0
1,5	25,2	26,3	24,1	24,3	23,5	24,2	24,6	24,3	24,3	24,5
2	22,1	25,7	23,7	24,6	25,2	25,7	24,1	24,6	21,8	24,2
Tổng										24,3

Bảng S4. Độ dày lớp phủ **PU-Ce** sử dụng kỹ thuật siêu âm bằng thiết bị Byko-test 8500 theo tiêu chuẩn DIN.

Hàm lượng CeO₂ (%) trong PU	Độ dày của lớp phủ (μm)									Độ dày trung bình (μm)
0,1	23,5	27,7	23,1	21,8	22,9	26,3	25,3	27,4	25,1	24,8
0,25	26,4	24,2	26,4	21,9	27,1	23,7	23,4	25,7	23,5	24,7
0,5	29,8	24,6	23,3	24,2	25,8	27,4	25,1	24,3	24,9	25,5
0,75	27,2	22,6	25,6	28,1	26,5	23,7	24,7	28,2	23,6	25,6
1	23,5	25,1	27,3	26,3	24,7	23,9	24,6	26	25,7	25,2
1,5	27,2	28,3	25,1	25,3	24,5	28,2	24,6	26,3	25,3	26,1
2	24,1	29,7	24,7	23,6	26,2	28,7	25,1	24,6	23,8	25,6
Tổng										25,4