

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**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ

Hà Nội – 2024

**Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ -
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam**

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Đào Ngọc Nhiệm

Người hướng dẫn khoa học 2: GS.TS. Trần Đại Lâm

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Thị Thanh Chi

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Minh Ngọc

Phản biện 3: PGS.TS. Lê Thị Trinh

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00', ngày 30 tháng 05 năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

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 CeO_2 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 CeO_2 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 CeO₂ 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 CeO₂ nói riêng làm phụ gia cho ngành sơn phủ công nghiệp.

5. Những đóng góp của luận án

Đã tổng hợp thành công vật liệu nanocomposite trên cơ sở CeO₂ (CeO₂, CeO₂-SiO₂, CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂) 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 CeO₂ 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 CeO₂ đều có khả năng kháng tia UV vượt trội và độ chống chịu thời tiết cao so với PU.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

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

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.

1.2. Cấu trúc và tính chất của polyurethane

1.3. Các phương pháp tổng hợp PU

1.3.1. Phương pháp tổng hợp PU một bước

1.3.2. Phương pháp tổng hợp PU hai bước

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

1.4.1. Nguyên tắc chung để tăng cường kháng tia UV

1.4.2. Tăng cường khả năng kháng tia UV bằng nano vô cơ

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

1.5.2. Ứng dụng của nano CeO₂

1.5.2.1. Tình hình nghiên cứu ngoài nước.

CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO_2*

b) *Tăng cường khả năng kháng tia UV bằng vật liệu nano trên cơ sở CeO_2*

CeO_2 có đỉnh hấp thụ quang ở khoảng 370 nm (vùng UV), tương tự như nano- TiO_2 . 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 TiO_2 , 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, CeO_2 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 CeO_2 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].

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 $\text{CeO}_2@SiO_2$ 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 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, 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 $\text{SiO}_2@Ce$ 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 CeO_2 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 CeO_2 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, CeO_2 tương đối đắt đỏ so với một số loại vật liệu khác.

Một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng nhất bao gồm việc sử dụng vật liệu nền SiO_2 , với các tính chất như độ bền hóa học cao và chi phí rất thấp. Không những thế việc sử dụng SiO_2 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 SiO_2 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 SiO_2 nhằm tăng cường khả năng phân tán của SiO_2 . Có nhiều báo cáo đã chỉ ra rằng sự kết hợp giữa CeO_2 , SiO_2 làm tăng khả năng phân tán trong nền polyme. Như nhóm Ye và cộng sự đã đính CeO_2 lên bề mặt hạt nano SiO_2 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 $\text{CeO}_2@ \text{SiO}_2$ 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, Fe_2O_3 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 CeO₂

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

1.6.1. Xử lý nóng chảy

1.6.2. Pha trộn dung dịch

1.6.3. Trùng hợp tại chỗ

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), tetraetyl 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 CeO₂, nano Fe₂O₃, nano SiO₂

2.2.2. Tổng hợp vật liệu CeO₂-SiO₂

2.2.3. Tổng hợp vật liệu CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂

2.2.3.1. Tổng hợp hạt nano SiO₂

2.2.3.2. Chế tạo hạt nano CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂

0,434 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,350 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 nano SiO₂ 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 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ (CFS-NC) từ đó làm cơ sở để lựa chọn điều kiện tổng hợp tối ưu cho vật liệu CFS-NC.

2.2.4. Phân tán vật liệu nano vào lớp phủ polyurethane

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 ($30 \text{ phút.vòng}^{-1}$). 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

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

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

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

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 $10^\circ.\text{phút}^{-1}$.

2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

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 hiển vi điện tử (SEM, TEM)

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)

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 Đại học sư phạm Hà Nội.

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

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 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 khô màng sơn: Byko-test 4500

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

2.3.6.3. Đo độ lệch màu: Cr-400

2.3.6.4. Đo góc tiếp xúc nước

2.3.6.5. Độ bền cơ tính của lớp phủ

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

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu nano CeO_2 , nano Fe_2O_3 , nano SiO_2

3.1.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái hạt nano CeO_2

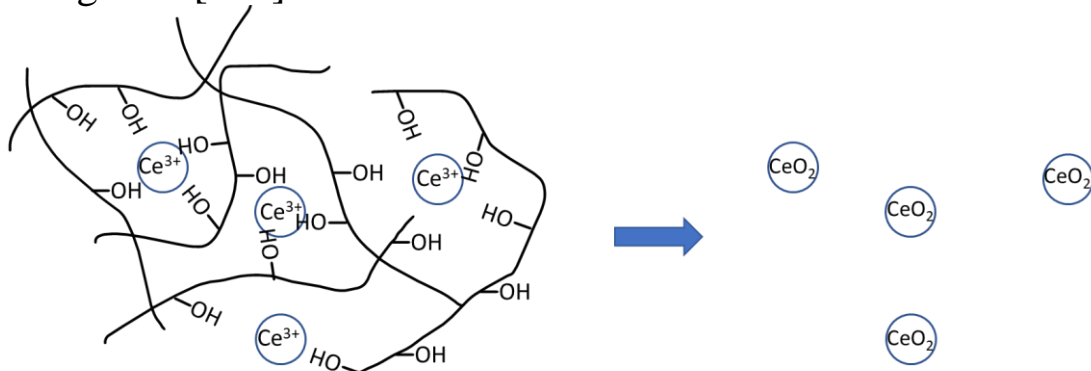
3.1.1.1. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của gel (Ce^{3+} +PVA)

Giản 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 $650\text{ }^\circ\text{C}$. Hiệu ứng giảm khối lượng đầu tiên $\sim 55,9\%$, trong khoảng nhiệt độ từ 50 đến $200\text{ }^\circ\text{C}$. Sự giảm này tương ứng với một hiệu ứng tỏa nhiệt ở $185\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 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 CeO_2 như $-\text{NO}_3$. Sự giảm khối lượng được ghi lại $\sim 34,45\%$. Ở nhiệt độ nung $> 500\text{ }^\circ\text{C}$, khối lượng của mẫu hầu như không thay đổi, điều đó chứng tỏ rằng sản phẩm CeO_2 có thể được tạo thành và các tiền chất đã cháy hết.

3.1.1.2. Hình ảnh TEM, SEM của vật liệu nano CeO_2

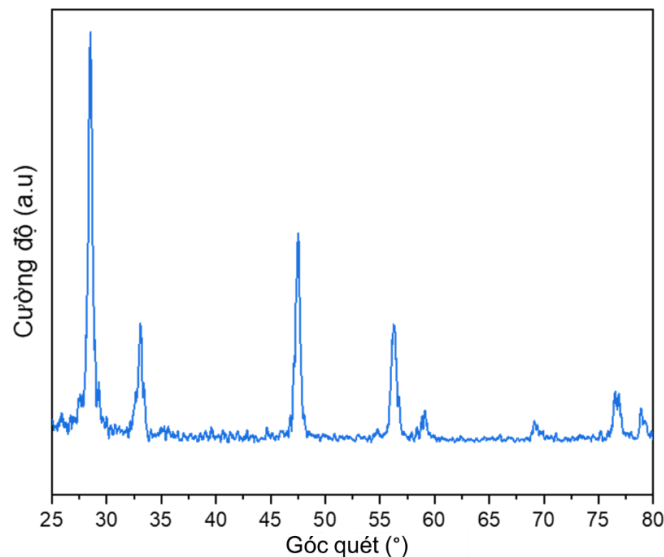
Trong luận án này, tất cả các vật liệu nano đều được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel đi từ tiền chất là PVA bởi một số đặc điểm ưu việt của nó. Cụ thể, cơ chế tổng hợp vật liệu sử dụng gel PVA được trình bày như sau: Sự hiện diện của PVA trong dung dịch nước cung cấp các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) có thể hoạt động như các phối tử cho cation kim loại và chuỗi dài của hydrocacbon (**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 3.1. Cơ chế hình thành vật liệu nano của phương pháp đốt cháy gel PVA.

3.1.1.3. Giảm đồ XRD của nano CeO_2 được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C



Hình 3.2. Phổ XRD của hạt nano CeO_2 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].

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

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 CeO_2 trong nghiên cứu này được thể hiện như trên **Hình 3.5**. Nhận thấy rằng, đỉnh hấp thụ cực đại của vật liệu nano CeO_2 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 CeO_2 .

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 ($\text{Fe}^{3+}+\text{PVA}$)

3.1.2.2. Hình ảnh SEM của vật liệu nano Fe_2O_3

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

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 ($\text{Si}^{4+}+\text{PVA}$)

3.1.3.2. Hình ảnh TEM của vật liệu nano SiO_2

3.1.3.3. Phổ FT-IR của vật liệu nano SiO_2 được nung ở 550 °C

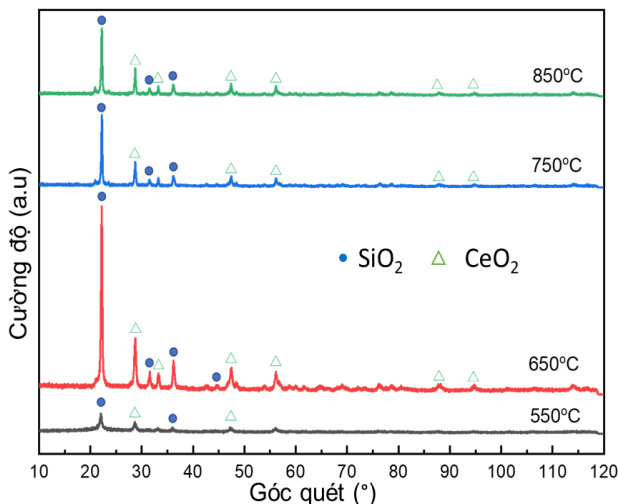
3.1.3.4. Giảm đồ XRD của nano SiO_2 được tổng hợp ở nhiệt độ nung 550 °C

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

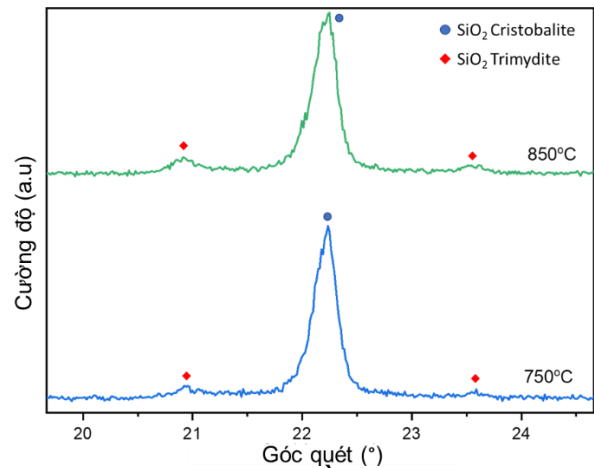
3.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$

Giảm 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 SiO_2 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 $2\theta \sim 20,8^\circ$ và 23,3° (**Hình 3.15**). Điều này cho thấy sự chuyển đổi của pha cristobalite SiO_2 sang pha tridymite SiO_2 [135]. Những quan sát tương tự cũng được báo cáo trong một số tài liệu [136].

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°, 33,2°, 47,4° và 56,1° 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.

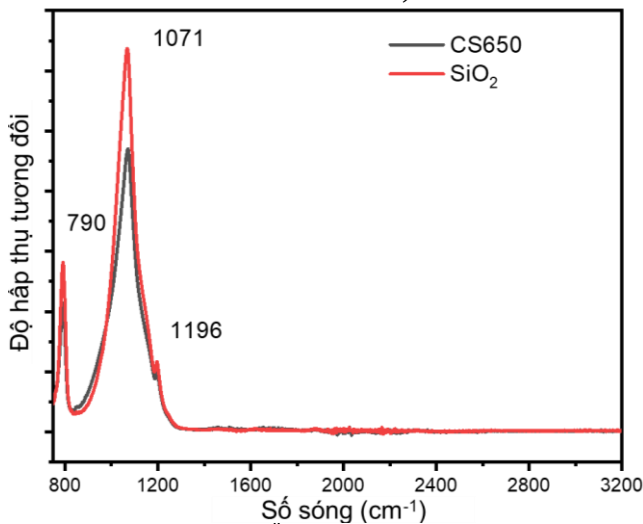


Hình 3.3. Giải đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu CS-NC ở các nhiệt độ nung khác nhau

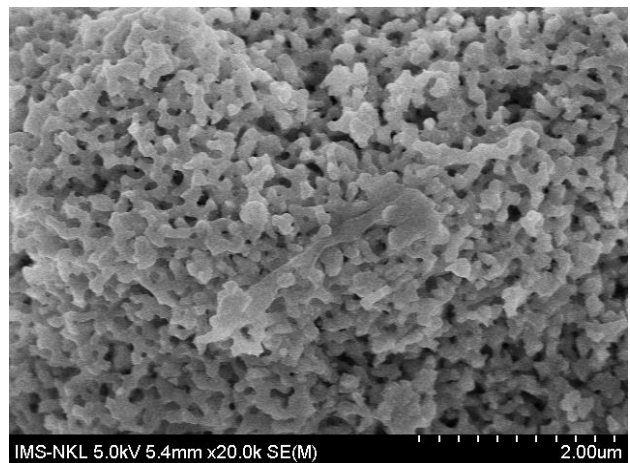


Hình 3.4. Giải đồ XRD của CS-NC được nung ở nhiệt độ 750 °C và 850 °C (CS750, CS850) tại góc quét 2θ từ $20^\circ - 25^\circ$

3.2.2. Phân tích FT-IR, ảnh SEM và EDX của nanocomposite CeO₂-SiO₂



Hình 3.5. Phổ FT-IR của vật liệu nano CS650 được tổng bằng phương pháp đốt cháy gel PVA



Hình 3.6. Hình ảnh SEM của vật liệu CS650

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 CeO₂, SiO₂. 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 790 cm⁻¹, được gán cho dao động kéo dài Si–O–Si [22]. Các tài liệu trước đây thường báo cáo rằng, các vùng dao động trong khoảng 3500-3200 cm⁻¹ và 1600-1500 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 dài 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

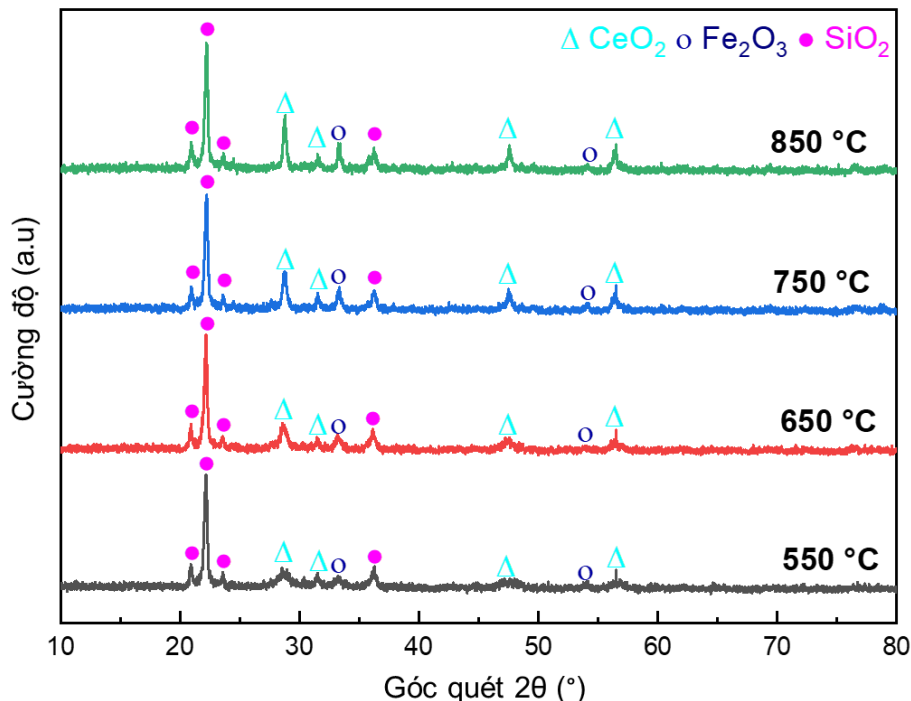
chỉ ra rằng vùng dao động kéo dài không đối xứng Si–O–Si trong $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ở 1071 cm^{-1} đã dịch chuyển. Điều này có thể xảy ra do ảnh hưởng của CeO_2 lên cấu trúc SiO_2 hoặc do sự gắn kết của các ion xeri mang điện dương với oxy có độ âm điện cao của các hạt nano silica [147,148].

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.

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 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$

Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng của pha tridymite của SiO_2 được quan sát ở góc $20,9^\circ$; $22,1^\circ$; $23,6^\circ$ và $36,2^\circ$ [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 $28,7^\circ$; $31,5^\circ$; $47,6^\circ$ và $56,4^\circ$, trong khi những đỉnh được gán cho pha hematit Fe_2O_3 được nhìn thấy ở $33,3^\circ$ và $54,1^\circ$ [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 $550\text{ }^\circ\text{C}$ (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.



Hình 3.7. Giải đồ nhiễu xạ XRD của hạt nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$

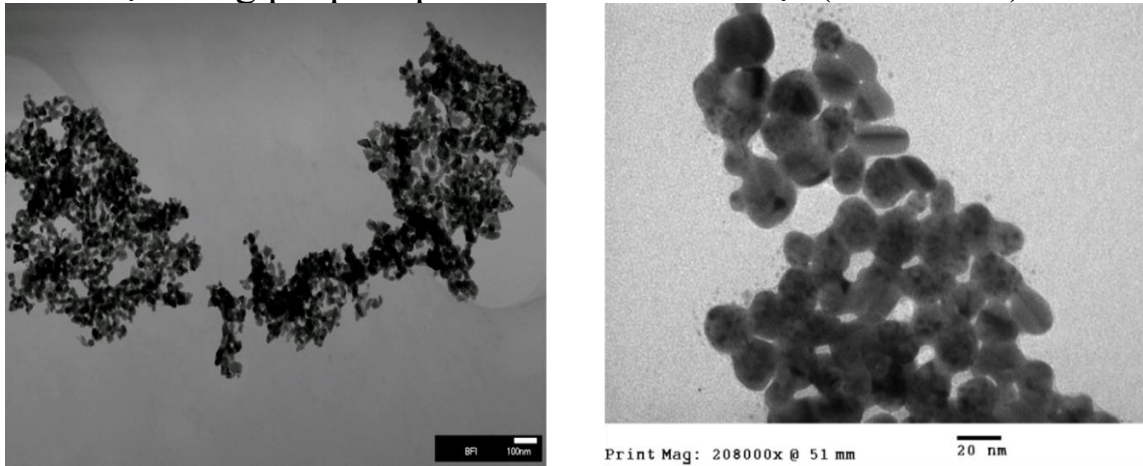
3.3.2. Phổ FT-IR của vật liệu nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$

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 khoảng 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 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.

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**).



Hình 3.8. Ảnh TEM 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

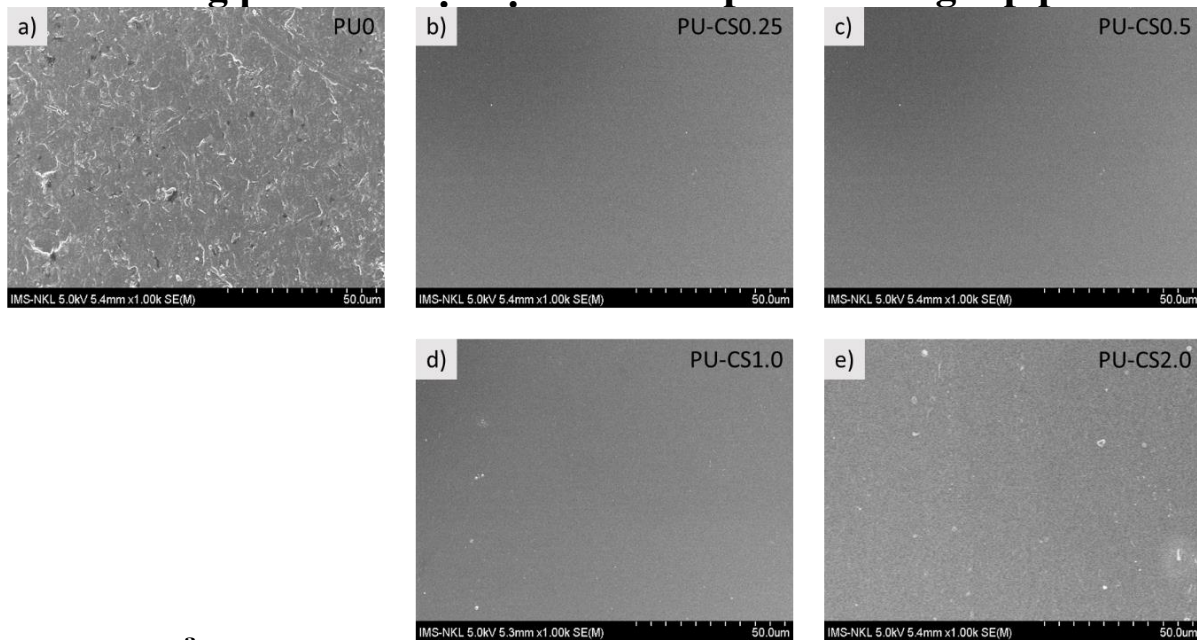
3.4.1. Khả năng phân tán vật liệu nano CeO_2 , nano Fe_2O_3 , nano SiO_2 trong PU

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 CeO_2 là hết sức cần thiết. Kết quả sẽ được đánh giá đầy đủ ở phần sau.

Nano Fe_2O_3 , nano SiO_2 khó phân tán hơn nano CeO_2 . Sự hiện diện của các hạt nano CeO_2 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 Fe_2O_3 và nano SiO_2 . Chính vì lẽ đó, việc phát triển các hệ vật liệu composite trên cơ sở CeO_2 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



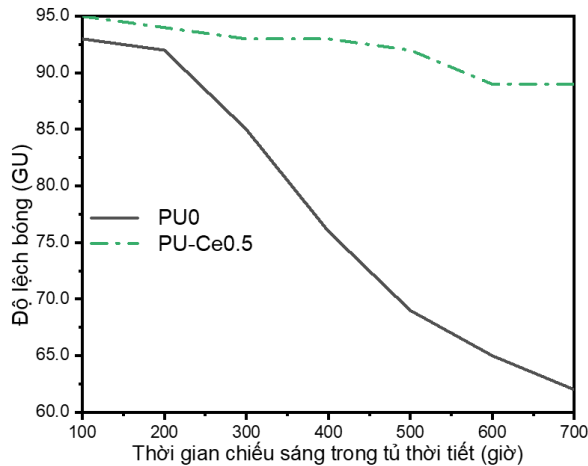
Hình 3.26. Ảnh SEM của (a) lớp phủ PU nguyên bản và (b-e) lớp phủ PU có hàm lượng CS-NC khác nhau.

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**. Ngoài ra, mức độ phân tán tốt sẽ giúp tăng cường tính đồng nhất (ở hàm lượng CS-NC thấp). Ở hàm lượng nanocomposite cao hơn (>1,0 khối lượng), sự xuất hiện ngẫu nhiên

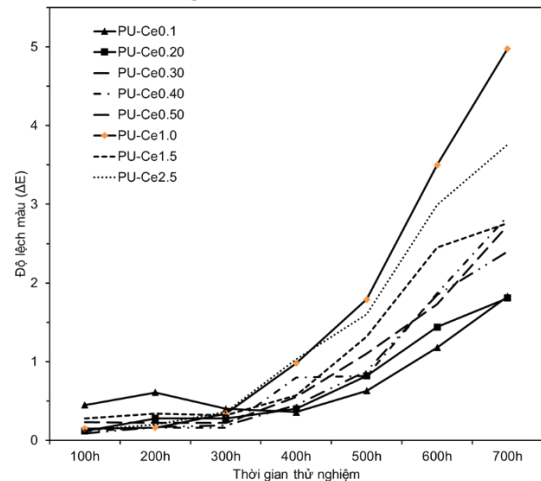
của các hạt lớn trên bề mặt lớp phủ PU (các chấm trắng trong **Hình 3.25d, 3.25e**) là do sự tự kết tụ mạnh của các hạt nano có kích thước nhỏ.

3.5. Ảnh hưởng của vật liệu nano CeO₂ đến khả năng kháng tia UV của lớp phủ PU

Kết quả trên **Hình 3.27** cho thấy khi chỉ cần có sự có mặt của CeO₂ với nồng độ 0.5% (**PU-Ce0.5**) thì độ lệch bóng giảm 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 CeO₂ (**PU0**).



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



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

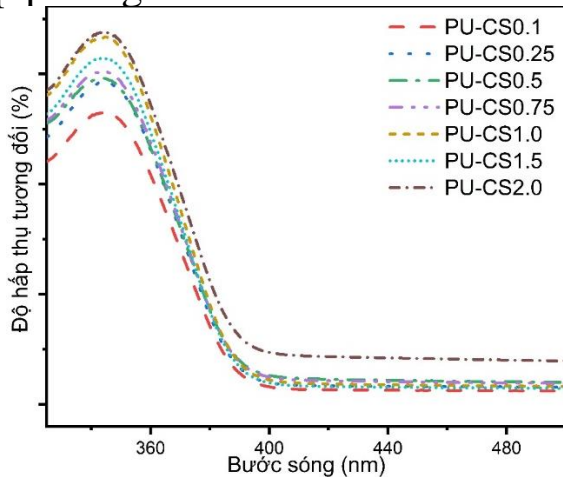
Độ lệch màu cũng là một trong những giá trị có thể đánh giá được sự xuống cấp của một lớp phủ. Sự khác biệt về độ lệch màu của lớp phủ PU với các nồng độ hạt nano CeO₂ khác nhau được trình bày trong **Hình 3.27**. Trong 350 giờ đầu tiên, với các nồng độ khác nhau, lớp phủ vẫn có cùng độ lệch màu tương 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 CeO₂ thấp hơn có độ lệch màu thấp hơn theo thời gian. Điều này có thể là do chính các hạt nano CeO₂ có màu vàng, và ở nồng độ cao hơn, chúng gây ra sự khác biệt về màu sắc lớn hơn.

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

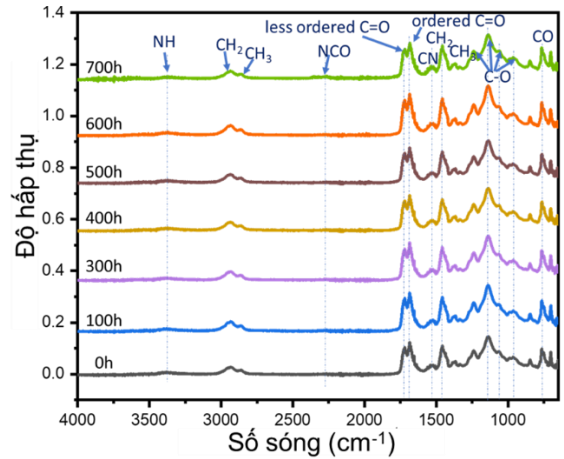
3.6.1. Phổ UV-Vis của lớp PU-CS

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 CeO₂ [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.



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

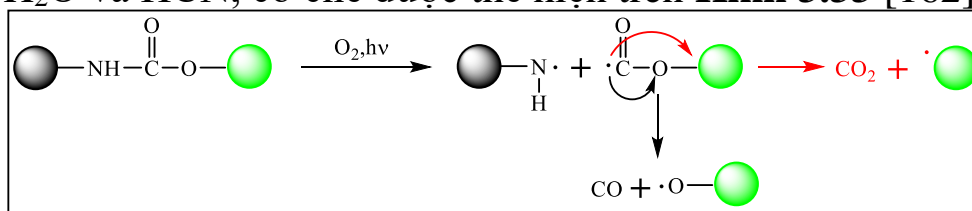


Hình 3.31. Phổ FTIR của lớp phủ PU-CS1.0 trong 700 giờ thử nghiệm dưới bức xạ tia UV

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

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 chồng lên chúng. Nhận thấy rằng có một dao động yếu tồn tại trong khoảng $2250\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$, 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 $1635\text{--}1703\text{ cm}^{-1}$ là dao động đặc trưng cho cấu trúc C=O có trật tự, trong khi các dao động trong phạm vi $1703\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ 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].

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].



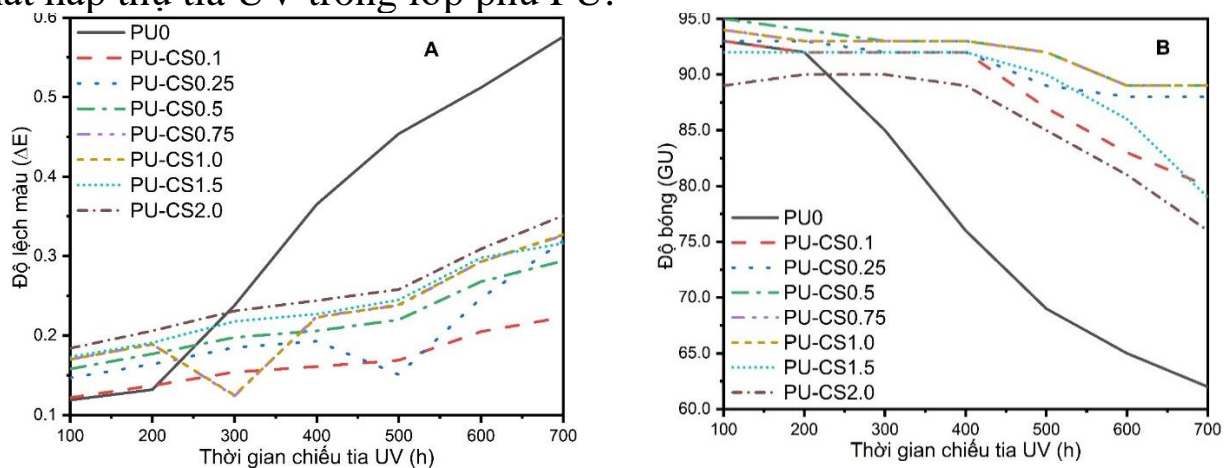
Hình 3.33. Cơ chế phân hủy liên kết urethane của lớp phủ PU hình thành khí CO và CO₂

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.

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 CeO₂ 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

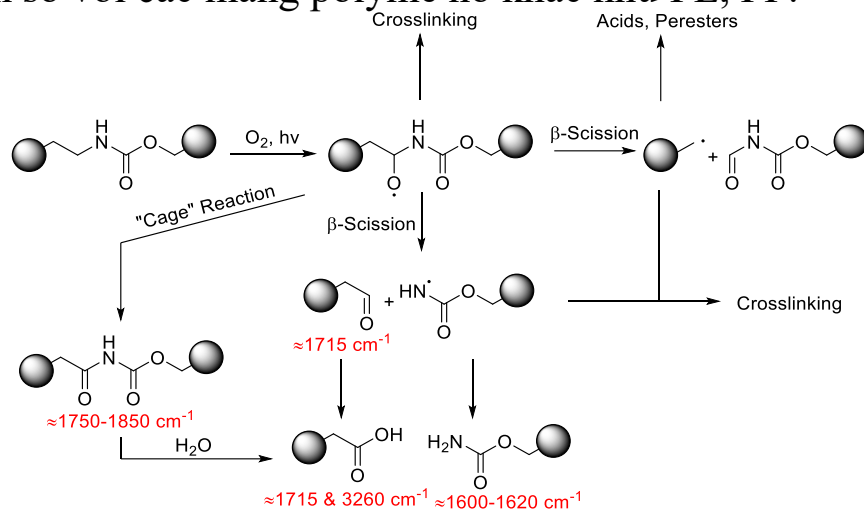
Sự mất độ bóng của màng polyurethane chủ yếu là do sự gia tăng độ nhám do hình thành các hư hỏng trên bề mặt [14]. Một lần nữa, lớp phủ PU trắng (**PU0**) có tốc độ suy giảm nhanh nhất, tiếp theo là **PU-CS2.0** (**Hình 3.35b**). Khi so sánh, **PU-CS0.1** và **PU-CS1.5** cho thấy tỷ lệ mất độ bóng tương 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.

3.7. Ảnh hưởng của vật liệu nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ 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

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** 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 ($R-NH\cdot$, $R-CH_2-CH_2\cdot$), 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.



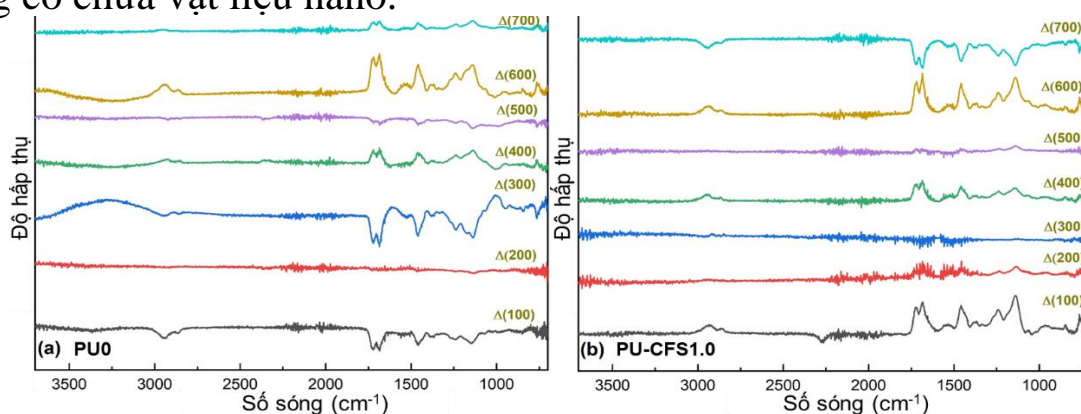
Hình 3.39. Một số con đường phân hủy có thể xảy ra trong điều kiện tiếp xúc với tia cực tím kéo dài

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 trình 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 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 $3200-3500\text{ cm}^{-1}$), liên kết C=O ($1700-1750\text{ cm}^{-1}$), liên kết C-C bão hòa ($1300-1400\text{ cm}^{-1}$) và liên kết C-O ($1000-1250\text{ cm}^{-1}$) đã được phát hiện. Trong phạm vi từ $3300-3700\text{ cm}^{-1}$, 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

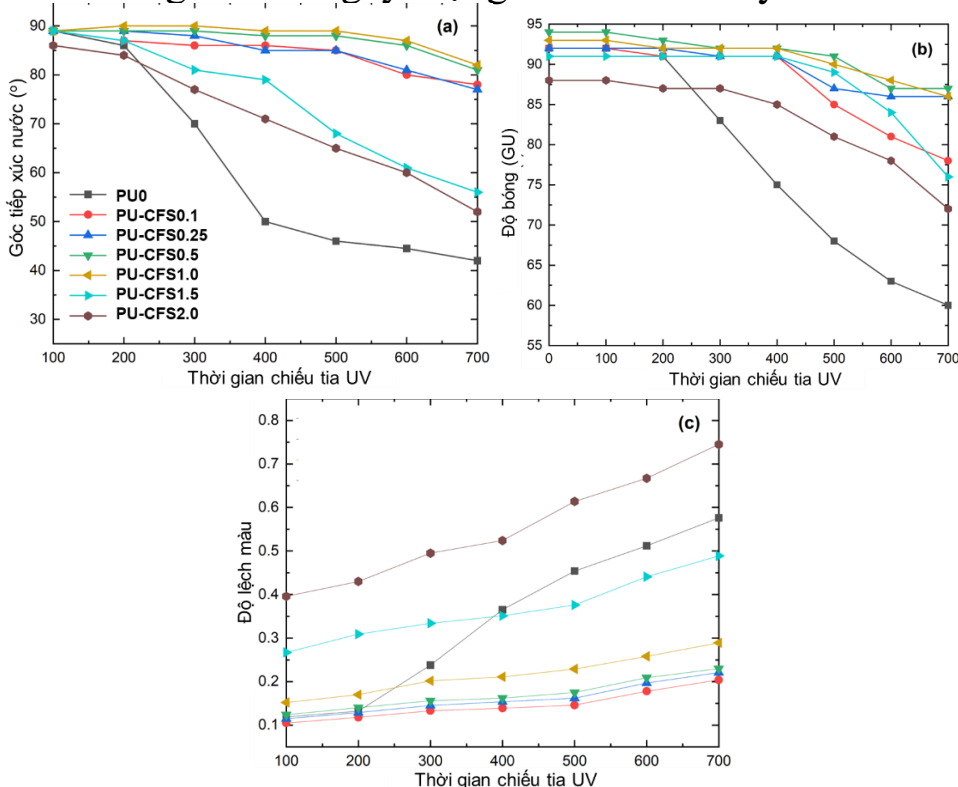
Sự phân tán của hạt nano vào nền PU có thể bắt đầu quá trình tái tổ chức mạng lưới hydro và liên kết của polyme. Sự thay đổi này góp phần vào việc tăng cường các tính chất khác của màng. Trong nghiên cứu của Feng và cộng sự, khả năng chống mài mòn của lớp phủ PU tăng gấp 10 lần sau khi được pha tạp 2,0 wt% SiO_2 [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 SiO_2 [167].

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

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.

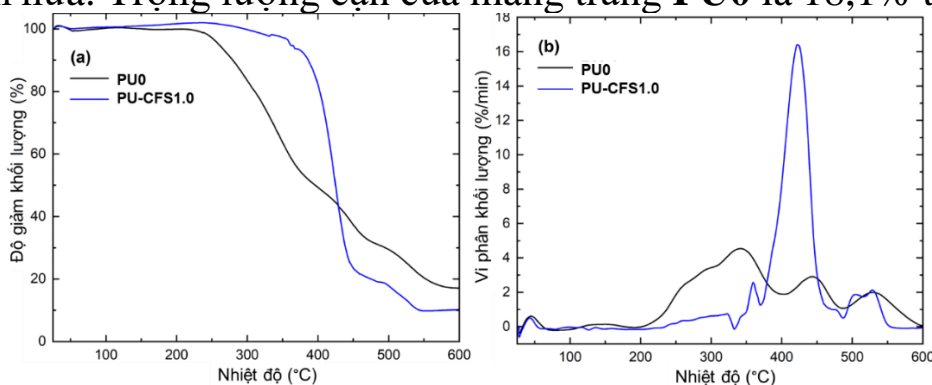
Dưới sự tiếp xúc kéo dài với bức xạ tia UV, màu sắc của polyme bị lệch dần. Sự khác biệt về màu sắc trong màng PU khi tiếp xúc với tia UV kéo dài được thể hiện trong **Hình 3.42c**. Tỷ lệ sai lệch màu của **PU0** là cao nhất. Khi so sánh, tỷ lệ sai lệch của **PU-CFS0.1** đến **PU-CFS2.0** thấp hơn và gần như tương

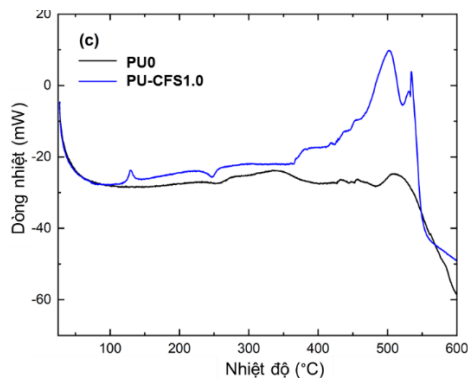
đương với nhau. Nhìn chung, không có mối quan hệ rõ ràng giữa WCA, sự thay đổi độ bóng và độ lệch màu cũng như sự khác biệt về phổ FT-IR được nêu trong **Hình 3.42**.

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 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.





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

Một số nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, các hạt nano oxit 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).

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 lần 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 SiO₂, nano Fe₂O₃, nano CeO₂, nanocomposite CeO₂-SiO₂, nanocomposite CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂ bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

- Đối với vật liệu nano CeO₂: Điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu nano CeO₂ 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 CeO₂-SiO₂: 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 CeO₂-Fe₂O₃@SiO₂: 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂. 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 SiO₂ trong nanocomposite tăng cường khả năng phân tán cho vật liệu vào nền PU trong khi đó, Fe₂O₃ 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. Porous nonhierarchical CeO₂-SiO₂ nanocomposites for improving the ultraviolet resistance capacity of polyurethane coatings, **2021**, *Materials Research Express*, 8(5), 056405. DOI: 10.1088/2053-1591/abff77
2. Effect of CeO₂-Fe₂O₃ coated SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and UV resistance of polyurethane films, **2021**, *Journal of Polymer Research*, 28(4), 1-11. DOI: 10.1007/s10965-021-02487-0
3. Nghiên cứu đặc trưng tính chất của màng sơn polyurethan có chứa vật liệu nano CeO₂, **2021**, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 26, 192-195.
4. Mechanical and weather resistance improvement of polyurethane thin films embedded with nanocomposites CeO₂-SiO₂, **2022**, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), 173-179. DOI: 10.51316/jca.2021.117