

Tăng cường khả năng chịu bức xạ UV của nhựa polyester không no dựa trên nano TiO_2 : Ứng dụng trong sản xuất đá thạch anh nhân tạo

Đồng Quang Thúc^{1,2*}, Nguyễn Anh Sơn¹, Mai Quân Đoàn³, Lê Anh Tuấn^{3,4}, Phạm Anh Tuấn^{2*}

¹Công ty Cổ phần Vicostone, Tập đoàn Phenikaa, Khu Công nghệ cao Hòa Lạc, xã Thạch Hoà, huyện Thạch Thất, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, đường Tố Hữu, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Nghiên cứu Nano (PHENA), Trường Đại học Phenikaa, đường Tố Hữu, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

⁴Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu (MSE), Trường Đại học Phenikaa, đường Tố Hữu, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận bài ngày 22/11/2023; ngày chuyển phân biện 24/11/2023; ngày nhận phân biện 18/12/2023; ngày chấp nhận đăng 20/12/2023

Tóm tắt:

Vật liệu polymer nanocomposite (PNC) trên cơ sở nhựa polyester không no (UPR) và nano TiO_2 (vật liệu PNC UPR/ TiO_2) được tổng hợp bằng phương pháp in-situ, giúp tích hợp các hạt nano vô cơ vào mạch polymer ngay từ giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp, giúp tăng khả năng phân tán các hạt nano và có thể tạo liên kết ngay trong quá trình hình thành mạch polymer. Các đặc trưng về hình thái bề mặt, cấu trúc và tính chất của vật liệu PNC UPR/ TiO_2 đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, vật liệu PNC UPR/ TiO_2 được tổng hợp thành công giúp tăng độ bền uốn lên 16,4% và độ bền kéo lên 7,2%. Vật liệu PNC UPR/ TiO_2 thu được có độ bền nhiệt được tăng cường, đặc biệt là mẫu UPR/ TiO_2 0,50% thể hiện ở giá trị T_{10} , T_{50} và T_g tăng 11,4%; module tích trữ (E') tăng 57,3% so với mẫu nhựa UPR. Vật liệu mới thu được thể hiện khả năng chịu bức xạ UV cao hơn 62,3% so với hệ nhựa nền UPR sau 1.000 giờ chiếu UV. Việc sử dụng vật liệu PNC UPR/ TiO_2 0,50% làm nhựa nền trong chế tạo đá nhân tạo gốc thạch anh cao cấp giúp tăng khả năng chịu UV lên 20% và giữ được màu sắc bề mặt cho sản phẩm ít bị biến đổi so với khi sử dụng nhựa UPR.

Từ khóa: bức xạ UV, đá nhân tạo gốc thạch anh, nanocomposite, nhựa polyester không no, TiO_2 .

Chỉ số phân loại: 2.5, 2.9

Enhancing the ultraviolet radiation resistance of unsaturated polyester resin based on nano TiO_2 : Application in the production of artificial quartz stone

Quang Thuc Dong^{1,2*}, Anh Son Nguyen¹, Quan Doan Mai³, Anh Tuan Le^{3,4}, Anh Tuan Pham^{2*}

¹Vicostone Joint Stock Company, Phenikaa Group, Hoa Lac High-Tech Park, Thach Hoa Commune, Thach That District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Biotechnology, Chemical and Environmental Engineering (BCEE), Phenikaa University, To Huu Street, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

³Phenikaa University Nano Institute (PHENA), Phenikaa University, To Huu Street, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

⁴Faculty of Materials Science and Engineering (MSE), Phenikaa University, To Huu Street, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

Received 22 November 2023; revised 18 December 2023; accepted 20 December 2023

Abstract:

Polymer nanocomposite material (PNC) based on the unsaturated polyester resin (UPR) and nano TiO_2 (PNC UPR/ TiO_2 material) is synthesised by the in-situ method, which allows the incorporation of inorganic nanoparticles into the polymer chain right from the beginning of the synthesis process, enhancing nanoparticle dispersion and enabling bond formation during polymer chain synthesis. The surface morphology, structure and properties of the PNC UPR/ TiO_2 material were investigated. The results show that the successfully synthesised PNC UPR/ TiO_2 material enhances bending strength by 16.4% and tensile strength by 7.2%. The obtained PNC UPR/ TiO_2 material has enhanced thermal stability, especially with the UPR/ TiO_2 0.50% sample, which shows an increase in T_{10} , T_{50} and T_g values of 11.4%; the storage modulus (E') increased by 57.3% compared to the UPR resin sample. The newly obtained material demonstrates 62.3% higher UV radiation resistance than the UPR resin system after 1,000 hours of UV irradiation. Applying PNC UPR/ TiO_2 0.50% material as a base resin in manufacturing high-quality quartz-based artificial stone products helps improve UV resistance by 20% and retains surface colour for products that are less susceptible to deformation compared to when using UPR adhesive.

Keywords: nanocomposite, quartz-based artificial stone, TiO_2 , ultraviolet radiation, unsaturated polyester resin.

Classification numbers: 2.5, 2.9

*Tác giả liên hệ: Email: thucdq@vicostone.com; fattuan@phenikaa-uni.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ gần đây, vật liệu polymer nanocomposite được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học và cả các doanh nghiệp hàng đầu về xây dựng, sơn và lớp phủ... bởi các đặc tính vượt trội của chúng so với vật liệu polymer composite thông thường. Vật liệu nanocomposite gồm hai thành phần cơ bản là pha nền (matrix) và pha gia cường (reinforced) trong đó có các phân tử với kích thước nano; pha nền được sử dụng phổ biến là nhựa polyester không no (UPR) với các ưu điểm: màu trong suốt, độ cứng cao, chịu hóa chất tốt và giá thành thấp [1]. Nhựa UPR với nhiều ưu điểm được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp, tuy nhiên, hiện nay nhựa UPR tồn tại một số nhược điểm như: khả năng chịu bức xạ UV và chịu nhiệt kém, giòn [1], vì vậy đã hạn chế rất nhiều trong các ứng dụng ngoài trời, vật liệu chống cháy... Khả năng chịu UV kém của nhựa UPR được giải thích là do trong mạch phân tử của nhựa UPR vẫn còn tồn tại các liên kết đôi kém bền, các liên kết này dễ dàng hấp thụ tia UV, tạo ra các gốc tự do gây phá hủy mạch phân tử của nhựa UPR [2-4].

Để giải quyết bài toán này, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu cải tiến bằng nhiều phương pháp khác nhau. Việc nghiên cứu cải tiến pha gia cường bằng các vật liệu nano vô cơ có khả năng phân tán trong nền polymer tốt và diện tích bề mặt riêng cao, giúp cải thiện đáng kể các tính chất đặc trưng của vật liệu nanocomposite như tính chất cơ học, độ ổn định nhiệt, khả năng chịu UV... [5-8]. Titanium dioxide (TiO_2) có các đặc tính vượt trội như trơ về mặt hóa học, độ ổn định quang học - điện tử cao, đặc biệt khả năng chịu UV theo cơ chế hấp thụ UV (TiO_2 là một dạng chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm rộng $E_g \sim 3,0 \div 3,2$ eV tương ứng với bước sóng $388 \div 413$ nm, vùng hóa trị được lấp đầy bởi các electron) [9-11], không độc hại, có tính kháng khuẩn [12], có khả năng dẫn điện [12], chi phí thấp. Các nghiên cứu của V. Goodarzi và cs (2008) [13] sử dụng phương pháp biến tính bề mặt TiO_2 bằng phương pháp đồng trùng hợp in-situ giữa hỗn hợp TiO_2 với silane [3-(Methacryloyloxy)propyl] trimethoxysilane và ethyl acrylate, methyl metaacrylate đã tạo một lớp polyacrylated trên bề mặt các hạt nano giúp cải thiện khả năng phân tán TiO_2 trong nhựa nền làm tăng khả năng chịu UV của vật liệu một cách đáng kể ngay cả ở hàm lượng nano rất thấp, đặc biệt trong trường hợp các hạt TiO_2 được biến tính và ứng dụng trong các ngành công nghiệp sợi, lớp phủ. Ngoài ra, các công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposite trên cơ sở nhựa nền UPR gia cường bằng vật liệu nano TiO_2 , Fe_2O_3 và đồng kết tủa NiFe_2O_4 theo phương pháp sol-gel của nhóm tác giả M.T. Rahman và cs (2019) [14] thu được đã cải thiện về các tính chất của vật liệu như tính chất cơ học độ bền kéo tăng 21,62%, module đàn hồi tăng 6,56%, cải thiện tối đa về độ hấp thụ ánh sáng (30,38%) trong vùng tử ngoại khả kiến (UV-Vis). V.M.F. Evora và cs (2003) [15] đã đưa ra kết quả của công trình nghiên cứu chế tạo, đặc tính của vật liệu nanocomposite trên cơ sở nhựa UPR gia cường bằng vật liệu nano TiO_2 theo phương pháp khuấy trộn cơ học giúp cải thiện các tính chất cơ lý của vật liệu như độ bền nén, độ bền đứt gãy của vật liệu với một lượng nhỏ chất gia cường TiO_2 là 1,2 và 3,0% khối lượng làm tăng độ dẻo dai của

vật liệu tạo ra tương ứng 57,42 và 41,0% so với nhựa nền ban đầu. Các tính chất cơ học, khả năng chịu nhiệt, khả năng chịu UV, khả năng chống cháy của vật liệu nanocomposite chế tạo trên cơ sở nhựa nền UPR được cải thiện bằng cách bổ sung các chất gia cường TiO_2 và các oxit kim loại theo các phương pháp tổng hợp trộn cơ học, phương pháp sol-gel [16-21].

Ngoài ra, phương pháp tổng hợp vật liệu polymer nanocomposite đã được một số tác giả đề cập nhằm mục đích tăng cường khả năng phân tán của vật liệu nano vào hệ nhựa nền polymer, tuy nhiên, các phương pháp chế tạo vật liệu nanocomposite được áp dụng thường là phương pháp trộn cơ học, trương nở trong dung môi sau đó phân tán trực tiếp vào nhựa nền thông qua rung siêu âm... Các phương pháp này có ưu điểm là dễ gia công và thiết bị đơn giản, tuy nhiên, hiệu quả phân tán vật liệu nano vào nền không cao vì các hạt nano có xu hướng hình thành các kết tụ hoặc các cụm chứa nhiều hạt nano mà không phân tán đồng đều trong nhựa nền dẫn đến các đặc tính vật liệu không được cải thiện nhiều [22]. Để giải quyết vấn đề trên, nhóm tác giả lựa chọn phương pháp trùng hợp in-situ đi từ các monomer ban đầu để tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở UPR/ TiO_2 . Ưu điểm của phương pháp này là dưới các điều kiện tổng hợp: thời gian khuấy, nhiệt độ cao được duy trì kéo dài trong điều kiện môi trường khí trơ đã cải thiện khả năng phân tán của nano TiO_2 trong nền UPR, đồng thời cải thiện các tính chất của vật liệu polymer nanocomposite. Kết quả ứng dụng vật liệu polymer nanocomposite trên cơ sở UPR/ TiO_2 thu được để làm nhựa nền trong chế tạo mẫu đá nhân tạo gia cường bằng cốt liệu hạt thạch anh với các tính chất cơ lý được cải thiện và khả năng chịu bức xạ UV cũng được đề cập đến trong công trình này.

2. Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

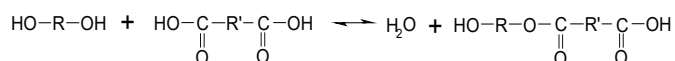
Các hoạt chất được sử dụng trong nghiên cứu này được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Danh mục các hóa chất sử dụng.

STT	Hóa chất	Độ tinh khiết	Nhà cung cấp	Vai trò
1	Nano TiO_2 (Titanium dioxide)	99,9%	Grafi, Thổ Nhĩ Kỳ	Chất gia cường có kích thước nano
2	MA (Maleic anhydride)	99,8%	NanYa Plastic, Đài Loan (Trung Quốc)	Monomer
3	PA (Phthalic anhydride)	99,85%	Continental Petrochemicals, Thái Lan	Monomer
4	PG (1,2 propylene glycol)	99,9%	Shell Chemicals, Malaysia	Monomer
5	HQ (Hydroquinone)	99,0%	Jmao Chemical, Trung Quốc	Chất chống gel hóa
6	SM (Styrene monomer)	99,5%	Wee Tee Tong Chemicals, Singapore	Dung môi hoạt tính
7	DBTO (Dibutyltin (IV) oxide)	98,0%	Ackoss, Bỉ	Chất tăng tốc độ ester hóa
8	TBPB (Tert-butyl peroxybenzoate)	80% acetylacetone	AkzoNobel, Anh	Chất khơi mào
9	Cobalt (Cobalt (II) 2-ethylhexanoat)	10% khối lượng	AkzoNobel, Bỉ	Chất xúc tiến

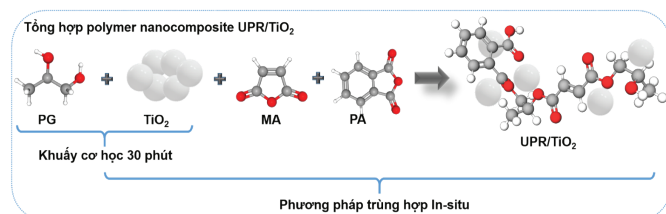
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nhựa polyester không no (UPR) được tổng hợp bằng phương pháp trùng ngưng trong thể nóng chảy (hình 1). Tỷ lệ mol tối ưu của MA:PA:PG là 0,6:0,4:1,05 và bình ba cổ 1.000 ml được sử dụng để thực hiện phản ứng ngưng tụ MA, PA và PG. Phản ứng được thực hiện thông qua quá trình gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ từ 150-190°C trong 9 giờ. Để cải thiện tốc độ ester hóa, 0,2% khối lượng DBTO đã được thêm vào và ngăn chặn sự đổi màu do quá trình oxy hóa các nối đôi C=C ở nhiệt độ cao, phản ứng tổng hợp được diễn ra trong môi trường khí trơ (N₂). Tiến trình của phản ứng polyester hóa được kiểm soát bằng cách phân tích chỉ số axit theo thời gian phản ứng và quá trình tổng hợp được coi là hoàn thành khi chỉ số axit dưới 30 mg KOH/g nhựa gốc UPR. Nhựa UPR gốc sau khi tổng hợp được làm mát về 100°C và pha loãng bằng dung môi styrene monomer, với hàm lượng 33% khối lượng và bổ sung chất ức chế HQ ngăn chặn gel hóa trong quá trình tổng hợp và lưu kho [23].



Hình 1. Tổng hợp nhựa UPR bằng phương pháp trùng ngưng trong thể nóng chảy.

Vật liệu polymer nanocomposite UPR/TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp trùng hợp In-situ trong đó các hạt nano TiO₂ được phân tán vào nền UPR trong quá trình trùng hợp (hình 2). Để đảm bảo độ đồng nhất của vật liệu, TiO₂ được phân tán trong PG 30 phút bằng máy khuấy cơ học, sau đó sử dụng hỗn hợp PG/TiO₂ để tổng hợp vật liệu UPR/TiO₂. Theo các nghiên cứu trước đây đã được công bố [15-21], thường sử dụng các hàm lượng TiO₂ trên 1,00% nhằm cải thiện độ bền cơ lý, độ bền nhiệt hay khả năng chống chịu ăn mòn... Tuy nhiên việc sử dụng hàm lượng TiO₂ lớn có thể mang lại nhiều lợi ích không mong muốn cho vật liệu tổng hợp. Bởi vì hạt nano TiO₂ có khả năng hấp thụ tốt tia UV và có hoạt tính quang xúc tác tương đối cao. Do đó, chúng tôi lựa chọn các tỷ lệ thấp hơn như 0,25; 0,50; 0,75 và 1,00% khối lượng (theo tổng nguyên vật liệu sử dụng), chưa có các bài công bố tương tự để khảo sát và mong muốn mang đến được sự cải thiện toàn diện về tính chất, đặc biệt là tăng cường khả năng chịu tia UV cho nhựa UPR. Ngoài ra, khi sử dụng hàm lượng nano thấp hơn, còn mong muốn giảm chi phí phát sinh, do đó, hoàn toàn có thể triển khai trên quy mô công nghiệp mà không cần quá quan tâm đến vấn đề chi phí.



Hình 2. Tổng hợp polymer nanocomposite UPR/TiO₂ bằng phương pháp trùng hợp in-situ.

Hình thái bề mặt của vật liệu PNC PNC UPR/TiO₂ được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi S-4000 ở điện áp gia tốc 5 kV. Cấu trúc tinh thể, cấu trúc hóa học của vật liệu PNC UPR/TiO₂ được xác định bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện bằng máy đo nhiễu xạ XRD (Equinox 5000) với

bức xạ Cu-Kα (λ=1,5406 Å), phương pháp quang phổ Raman bằng thiết bị Raman MacroRaman, Horiba (Nhật bản), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được thực hiện bằng Spectrum Two, Perkin Elmer trong phạm vi 350-8300 cm⁻¹. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được tiến hành trên thiết bị 4000 Perkin Elmer (Mỹ) trong khoảng 25-700°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường khí nitơ. Các đặc tính độ bền uốn và kéo của vật liệu tổng hợp nano UPR/TiO₂ được thực hiện bằng máy thử nghiệm vạn năng (Instron 100 kN). Các đặc tính cơ học động của các mẫu được thực hiện bằng DMA 8000 (PerkinElmer), chế độ thử nghiệm được sử dụng ở đây là uốn một điểm với kích thước mẫu thử là 30x10x2 mm. Nhiệt độ được đặt trong khoảng từ 30 đến 150°C với tốc độ gia nhiệt không đổi là 4°C/phút ở tần số dao động 1 Hz. Khả năng chịu UV của vật liệu PNC UPR/TiO₂ được xác định bằng việc phơi nhiễm mẫu vật liệu trên thiết bị UV Test của Atlas (Mỹ) với 4 chế độ thời tiết: phơi nhiễm UV (ở bước sóng 340 nm), độ ẩm, tia phun và bóng tối theo thời gian. Mẫu vật liệu được thu thập sau mỗi 100 giờ chiếu UV, kéo dài đến 1000 giờ. Khả năng chịu bức xạ UV của mẫu vật liệu được đánh giá dựa trên sự thay đổi màu sắc ΔE và sự thay đổi cấu trúc hóa học của đỉnh đặc trưng thông qua phổ FTIR. Giá trị ΔE được xác định trên máy đo màu Xrite C17800, với phần mềm đo màu theo tiêu chuẩn ASTM D2244 và sử dụng không gian màu CIE Lab với các giá trị L*, a*, b* và ΔE. Công thức Euclide được sử dụng để tính toán sự thay đổi màu sắc, như thể hiện trong phương trình dưới đây:

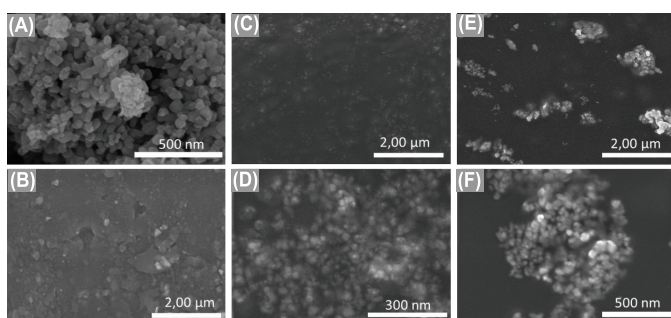
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

trong đó: trong đó ΔL biểu thị mối quan hệ độ sáng giữa sáng và tối, Δa biểu thị mối quan hệ giữa màu lục và đỏ và Δb biểu thị mối quan hệ giữa màu xanh dương và màu vàng. Ký hiệu Δ thể hiện sự khác biệt giữa mẫu trước và sau khi già hóa. Thông tin chi tiết các phép khảo sát được trình bày trong nghiên cứu trước đó của chúng tôi [24].

3. Kết quả và bàn luận

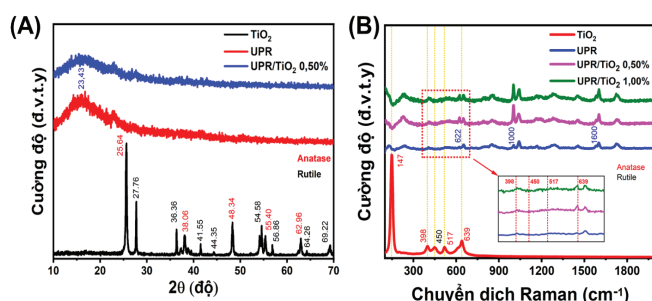
3.1. Hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể của vật liệu PNC UPR/TiO₂

Hình thái bề mặt vật liệu PNC UPR/TiO₂ được phân tích thông qua hình ảnh SEM ở hình 3. Ảnh SEM của vật liệu nano TiO₂ ở hình 3A cho thấy, các hạt nano TiO₂ dạng hình cầu, có kích thước tương đối đồng đều từ 10 đến 50 nm. Đây là hình ảnh của nano TiO₂ ở dạng bột, do đó các hạt nano có xu hướng kết đám tạo nên các hạt nano có kích thước lớn hơn. Quan sát kỹ hơn có thể thấy, hình 3A là tập hợp các hạt nano có kích thước khác nhau, trong đó có cả những hạt nano kích thước nhỏ nằm đan xen lẫn nhau. Trong khi đó, hình ảnh SEM của mẫu nhựa UPR/TiO₂ các hạt TiO₂ có kích thước nano có xu hướng phân tách nhau ra và phân tán đồng đều trong mạch phân tử polymer, điều này cũng chứng tỏ rằng các hạt nano TiO₂ tương thích tốt với mạng nền UPR. Ảnh SEM của mẫu PNC UPR/TiO₂ 0,50% ở hình 3C và 3D cho thấy, các hạt nano TiO₂ phân bố đồng đều trong nền UPR với kích thước nano khoảng 15-50 nm (hình 3D), trong khi đó, ảnh SEM của mẫu nhựa UPR đã đóng rắn (hình 3B) không xuất hiện các hạt/đám hạt nano TiO₂ này. Khi tăng lên hàm lượng 1,00% đã xuất hiện các điểm kết tụ lớn của các đám hạt nano TiO₂ (hình 3E, 3F). Điều này có thể ảnh hưởng đến các tính chất của vật liệu PNC UPR/TiO₂.



Hình 3. Ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu TiO_2 (A); UPR đã đóng rắn (B); UPR/ TiO_2 0,50% đã đóng rắn độ phân giải khác nhau (C, D); UPR/ TiO_2 1,00% đã đóng rắn độ phân giải khác nhau (E, F).

Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano TiO_2 và PNC UPR/ TiO_2 được xác định thông qua mẫu nhiễu xạ XRD (hình 4A) và phổ tán xạ Raman (hình 4B). Từ kết quả hình 4A nhận thấy, mẫu nhiễu xạ XRD của TiO_2 , xuất hiện đỉnh đặc trưng của pha Anatase tại góc nhiễu xạ $2\theta=25,5^\circ$; $38,6^\circ$; 48° ; 53° ; 55° và $62,8^\circ$ [25]. Đỉnh đặc trưng pha Rutile tại góc $2\theta=27,5^\circ$ và $69,1^\circ$ [25, 26] khẳng định nano TiO_2 sử dụng trong nghiên cứu này tồn tại ở cả hai pha Anatase và Rutile với tỷ lệ Anatase/Rutile = 77/23 theo phần trăm khối lượng. Việc lựa chọn TiO_2 có cả 2 pha Anatase và Rutile, do độ rộng vùng cấm của hai pha là khác nhau có thể mang lại hoạt tính quang học cao hơn so với một pha đơn thuần [27-32]. Mẫu nhiễu xạ XRD của nhựa nền UPR và PNC UPR/ TiO_2 trên hình 4A cho thấy một đỉnh rộng ở góc nhiễu xạ $2\theta=23,43^\circ$ cho thấy, cả 2 mẫu vật liệu này đều ở trạng thái vô định hình tương tự như kết quả công bố trước đây [33, 34]. Kết quả này chỉ ra rằng, sự có mặt của một hàm lượng nhỏ nano TiO_2 0,50% KL trong nền UPR có thể không quan sát được bằng nhiễu xạ XRD.



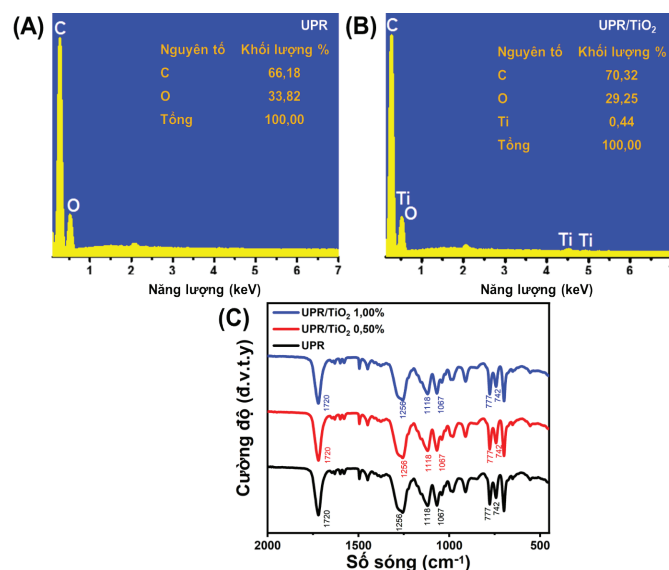
Hình 4. Mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của TiO_2 , UPR và UPR/ TiO_2 (A); phổ Raman của TiO_2 , UPR và UPR/ TiO_2 các hàm lượng khác nhau (B).

Mặt khác, phổ tán xạ Raman của TiO_2 trên hình 4B xuất hiện các đỉnh đặc trưng pha anatase của TiO_2 ở các đỉnh 147, 398, 517 và 639 cm^{-1} và đỉnh 450 cm^{-1} của pha Rutile [35] cũng cho thấy cấu trúc tinh thể của nano TiO_2 tồn tại ở cả hai pha Anatase và Rutile. Phổ Raman của mẫu nhựa nền UPR xuất hiện các đỉnh tán xạ đặc trưng ở tần số 622, 1000 và 1600 cm^{-1} tương ứng với các dao động biến dạng vòng, mở vòng và kéo giãn mạch phân tử [36, 37] các đỉnh này cũng xuất hiện trong phổ Raman của UPR/ TiO_2 0,50% và UPR/ TiO_2 1,00%. Ngoài ra, khi phân tích kỹ hơn, có thể thấy rằng, ở cường độ đỉnh khoảng 130 cm^{-1} của UPR/ TiO_2 tăng lên khi tăng hàm lượng của TiO_2 . Điều này có thể là do sự cộng hưởng của nano TiO_2 với hàm lượng tăng dần và hình thành các liên kết giữa TiO_2 với mạch phân tử polymer, nên cường độ đỉnh Anatase của TiO_2 ở 147 cm^{-1} có sự

chuyển dịch đỉnh và tăng dần cường độ theo hàm lượng nano ở đỉnh khoảng 130 cm^{-1} trong UPR/ TiO_2 . Hơn nữa, khi phân tích bằng hình ảnh phóng đại ở các đỉnh 398, 450, 517, 639 cm^{-1} cho thấy các đỉnh đặc trưng của TiO_2 xuất hiện trong phổ raman của UPR và có cường độ tăng lên khi tăng hàm lượng TiO_2 , tương tự với các đỉnh ở 1000 và 1600 cm^{-1} . Điều này chứng minh sự có mặt và khả năng tương thích tốt của TiO_2 trong mạch nhựa nền UPR.

3.2. Thành phần và cấu trúc hóa học của vật liệu PNC UPR/ TiO_2

Sự có mặt của vật liệu nano TiO_2 trong vật liệu PNC UPR/ TiO_2 được xác định bằng kết quả phân tích phổ phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên hình 5. Kết quả trên hình 5A cho thấy, phổ EDX của mẫu nhựa nền UPR có mặt của các nguyên tố C và O với tỷ lệ khối lượng tương ứng là 66,18 và 33,82%, đây là thành phần nguyên tố chính của phân tử nhựa UPR, trong đó hydro (H) không thể có mặt trong phổ EDX nên kết quả EDX này phù hợp với cấu trúc hóa học của UPR chứa C, O và H [38]. Trong khi đó, phổ EDX của mẫu UPR/ TiO_2 cho thấy sự hiện diện của Ti bên cạnh 2 nguyên tố C và O. Việc bổ sung 0,50%KL nano TiO_2 vào nền UPR và hàm lượng Ti xác định được từ kết quả phân tích phổ EDX (hình 5B) là 0,44% trong khi hàm lượng C và O lần lượt là 70,32 và 29,25%KL. Kết quả này khẳng định sự tồn tại của vật liệu nano TiO_2 trong mẫu PNC UPR/ TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp in-situ.



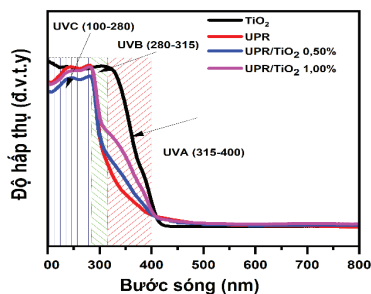
Hình 5. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của (A) UPR và (B) UPR/ TiO_2 ; Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của UPR và UPR/ TiO_2 các hàm lượng khác nhau (C).

Cấu trúc hóa học của mẫu nhựa nền UPR và các mẫu vật liệu PNC UPR/ TiO_2 được xác định bằng kết quả phân tích phổ FTIR (hình 5C). Phổ FTIR của mẫu nhựa nền UPR trên hình 5C cho thấy, sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng ở số sóng 742 cm^{-1} là dao động của liên kết C-H trong nhân benzen gây ra, đỉnh đặc trưng tại 777 cm^{-1} gây ra bởi dao động của nhóm ester phthalate, đỉnh đặc trưng tại số sóng 1118 cm^{-1} là do dao động của liên kết $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, đỉnh 1067 cm^{-1} của liên kết C=C từ quá trình isome hóa anhydrit maleic (AM) để tạo thành fumarate. Ngoài ra, đỉnh tại xuất hiện tại số sóng 1256 và 1720 cm^{-1} đặc trưng bởi dao động của liên kết C=C và nhóm cacbonyl C=O trong nhóm ester tương ứng của phân tử nhựa UPR [24, 39, 40]; Phổ FTIR của

mẫu vật liệu UPR/TiO₂ 0,50% xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương tự của mẫu nhựa nền UPR và không xuất hiện thêm các đỉnh mới. Chứng tỏ vật liệu TiO₂ với hàm lượng 0,50% không làm ảnh hưởng đến cấu trúc hóa học của nhựa UPR.

3.3. Tính chất quang của vật liệu PNC UPR/TiO₂

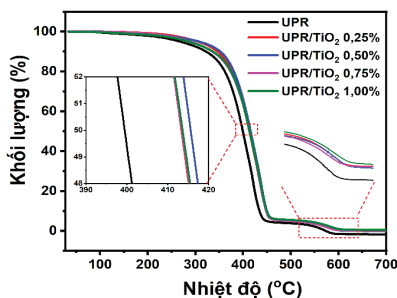
Tính chất quang của vật liệu nano TiO₂, UPR và PNC UPR/TiO₂ được xác định bằng phổ hấp thụ UV-Vis trên hình 6. Phổ hấp thụ UV-Vis của TiO₂ thể hiện dải hấp thụ rộng với bờ hấp thụ ở khoảng 325 cm⁻¹, bao phủ các vùng UVC (200-280 nm), UVB (280-315 nm), UVA (315-400 nm). Trong khi đó, phổ UV-Vis của mẫu nhựa nền UPR chỉ thể hiện sự hấp thụ tại vùng UVC. Hơn nữa, độ dốc lớn cho thấy sự hấp thụ kém của UPR trong hai khu vực UVB (280-315 nm), UVA (315-400 nm) còn lại [41]. Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu PNC UPR/TiO₂ 0,50% và UPR/TiO₂ 1,00% chỉ ra rằng, với sự có mặt của TiO₂, các sườn lồi được phát hiện trong phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu UPR/TiO₂. Do đó, có thể quan sát thấy sự cải thiện về mức độ hấp thụ ở vùng UVA và một phần vùng UVB. Khi sử dụng hàm lượng TiO₂ tăng, sườn lồi cũng tăng lên. Những thay đổi đáng kể về tính chất quang học của vật liệu tổng hợp do sự có mặt của TiO₂ cho thấy, việc bổ sung TiO₂ có thể cải thiện khả năng chống tia cực tím của chúng. Tuy nhiên, khi càng tăng hàm lượng TiO₂ tinh thể, càng làm tăng hiệu ứng xúc tác quang của vật liệu, có thể gây ra sự phá hủy các hợp chất hữu cơ. Do đó, tỷ lệ TiO₂ lớn có thể giảm các tính chất của vật liệu PNC khi bị chiếu xạ, có thể gây ra các phá hủy trên bề mặt vật liệu [42].



Hình 6. Phổ hấp thụ từ ngoại khả kiến (UV-Vis) của TiO₂, UPR, UPR/TiO₂ 0,50%, UPR/TiO₂ 1,00%.

3.4. Tính chất nhiệt của vật liệu UPR/TiO₂

Tính chất nhiệt của vật liệu UPR và UPR/TiO₂ được khảo sát thông qua kết quả phân tích đường TGA trên hình 7. Kết quả cho thấy, mỗi biểu đồ nhiệt có thể được chia thành 3 giai đoạn: (i) giai đoạn 1: bay hơi dung môi từ nhiệt độ phòng đến 200°C;



Hình 7. Đường nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu UPR và UPR/TiO₂ các hàm lượng khác nhau.

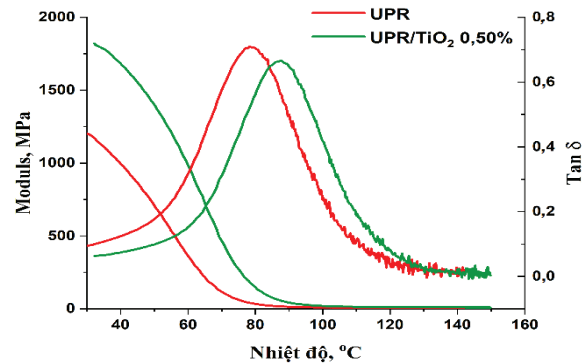
(ii) giai đoạn 2: phân hủy nhiệt từ 200 đến 450°C; (iii) giai đoạn 3: đốt cháy từ 450 đến 580°C. Trong giai đoạn 1, khối lượng đầu tiên giảm khoảng 5% xảy ra do sự bay hơi của nước hấp thụ và các hợp chất hữu cơ tồn dư. Trong các giai đoạn tiếp theo, các biểu đồ nhiệt độ cho thấy trọng lượng giảm mạnh do sự xuống cấp nhiệt của các mẫu UPR. Sự phân hủy của các polyester được chỉ ra là bắt đầu ở 200°C, tuy nhiên, phải đến nhiệt độ đạt tới 350°C thì quá trình này mới tăng tốc mạnh [43-45].

Sự có mặt của nano TiO₂ ở các hàm lượng 0,25; 0,50; 0,75 và 1,00%KL trong vật liệu PNC UPR/TiO₂ cho thấy độ bền nhiệt được cải thiện thể hiện ở các giá trị T₁₀, T₅₀ và hàm lượng phần tro của các mẫu PNC cao hơn so với mẫu nhựa UPR (bảng 2). Trong đó, mẫu UPR/TiO₂ 0,50% có giá trị nhiệt độ tại T₁₀, T₅₀ cao nhất được giải thích là có thể do ở tỷ lệ này khả năng phân tán TiO₂ vào nền UPR tốt nhất (xem ảnh SEM) và các hạt nano TiO₂ với vai trò ổn định nhiệt bằng cách làm giảm độ dẫn nhiệt và tăng mật độ liên kết ngang [46, 47].

Bảng 2. Giá trị phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu UPR và PNC UPR/TiO₂ các hàm lượng TiO₂ khác nhau.

Mẫu	Nhiệt độ			Tro ở 700°C (% KL)
	T ₁₀	T ₅₀	T _{1đỉnh} /T _{2đỉnh}	
UPR	322,09	399,40	419,04/570,62	0,00
UPR/TiO ₂ 0,25%	346,10	413,24	437,06/579,27	0,28
UPR/TiO ₂ 0,50%	352,15	415,60	437,70/585,77	0,03
UPR/TiO ₂ 0,75%	335,32	413,39	433,75/580,11	0,19
UPR/TiO ₂ 1,00%	336,34	413,33	436,82/580,62	0,49

Để làm sáng tỏ về ảnh hưởng của nano TiO₂ đến các tính chất của nhựa UPR, chúng tôi đã tiến hành phân tích cơ động lực (DMA) của mẫu nhựa UPR và vật liệu PNC UPR/TiO₂ 0,50%, kết quả phân tích được thể hiện ở hình 8.



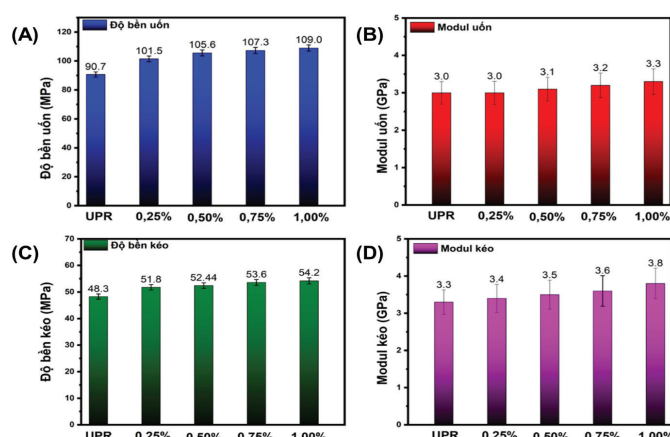
Hình 8. Module tích trữ và hệ số phân tán (tanδ) của nhựa nền UPR và vật liệu PNC UPR/0,50%TiO₂ theo nhiệt độ.

Module tích trữ (E') của mẫu nhựa UPR và vật liệu PNC UPR/TiO₂ 0,50% theo nhiệt độ ở hình 8 cho thấy, sự hiện diện của nano TiO₂ trong vật liệu PNC UPR/TiO₂ 0,50% đã giúp module tích trữ của vật liệu PNC cao hơn so với UPR. Nhựa UPR có module tích trữ ở 40°C khoảng 995 MPa. Khi có mặt TiO₂, module tích trữ tăng lên 1566 MPa, tăng khoảng 57,3% so với module tích trữ của UPR. Do đó, sự có mặt của TiO₂ đã làm tăng năng lượng tích trữ bên trong của vật liệu, giúp cho vật liệu PNC UPR/TiO₂ 0,50% bền hơn với các tác nhân bên ngoài, khi năng lượng tích trữ là năng lượng cần để gây ra phá hủy vật liệu cao hơn.

Bên cạnh đó, nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của mẫu vật liệu UPR/TiO₂ là 87,7°C (đỉnh của đường parabol màu xanh) tăng lên ~10°C so với mẫu UPR (T_g = 78,7°C, đỉnh đường parabol màu đỏ) (tương đương tăng 11,4%). Kết quả này cho thấy, mật độ liên kết ngang của vật liệu PNC UPR/TiO₂ tăng lên [48]. Hơn nữa, giá trị cực đại tanh của vật liệu PNC UPR/TiO₂ giảm xuống (hình 8) so với giá trị tanh của UPR, thể hiện rằng độ linh động phân tử của mạch phân tử polyester giảm sau khi tương tác với các hạt nano TiO₂ [49]. Vật liệu nano UPR/TiO₂ sở hữu giá trị E' cao hơn và giá trị tanh thấp hơn so với UPR, xác nhận liên kết mạnh mẽ giữa các hạt nano TiO₂ và mạch polymer. Sự tương tác này có thể được quy cho liên kết hydro mạnh và liên kết giữa các hạt nano và chuỗi polymer. Đây cũng là minh chứng cho sự tăng của các tính chất của vật liệu UPR/TiO₂ so với nhựa UPR thông thường [50, 51].

3.5. Tính chất cơ học của vật liệu UPR/TiO₂

Các tính chất cơ học của UPR/TiO₂, bao gồm các độ bền uốn và độ bền kéo đã được nghiên cứu để xác định ảnh hưởng của TiO₂ đến độ ổn định tính chất cơ học của vật liệu PNC UPR/TiO₂ thu được. Hình 9A cho thấy, độ bền uốn của các mẫu tổ hợp UPR và UPR/TiO₂ về cường độ và module (hình 9B) ở các hàm lượng TiO₂ khác nhau. Kết quả chỉ ra rằng, việc bổ sung TiO₂ dẫn đến cải thiện 11,9-20,1% độ bền uốn và 3,0-10,0% module uốn của vật liệu PNC UPR/TiO₂ so với UPR. Hàm lượng TiO₂ càng cao thì tính chất uốn của vật liệu càng được cải thiện tốt hơn. Ngoài ra, một kết quả tương tự đã được quan sát thấy ở độ bền kéo (hình 9C) và module kéo (hình 9D) của vật liệu PNC UPR/TiO₂. Sự cải tiến được tính toán là 7,2-12,2% về độ bền kéo và 3,0-15,1% về module kéo. Hàm lượng TiO₂ cao hơn cũng dẫn đến những cải tiến tốt hơn về độ bền uốn và độ bền kéo của vật liệu PNC UPR/TiO₂ thu được. Do đó, việc bổ sung nano TiO₂ không làm gián đoạn quá trình hình thành liên kết ngang styrene trong nền UPR. Hơn nữa, TiO₂ đã thể hiện vai trò chất gia cường hiệu quả cho nhiều vật liệu nanocomposite tổng hợp trên nền polymer khác nhau [22, 52, 53].

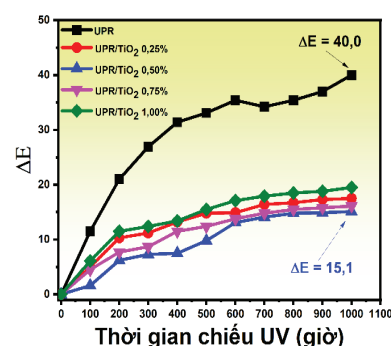


Hình 9. Tính chất cơ học của vật liệu UPR và UPR/TiO₂. (A) Độ bền uốn; (B) Module uốn; (C) Độ bền kéo; (D) Module kéo.

3.6. Khả năng chịu bức xạ ultraviolet của vật liệu UPR/TiO₂

Khả năng chịu bức xạ UV của mẫu nhựa UPR và vật liệu PNC UPR/TiO₂ ở các tỷ lệ TiO₂ khác nhau được đánh giá khi phơi nhiễm các mẫu vật liệu trên thiết bị UV Test theo tiêu chuẩn ASTM G154-06:2006 trong thời gian từ 0 đến 1.000 giờ. Sự biến đổi màu ΔE của các mẫu theo thời gian chiếu UV được trình bày ở hình 10.

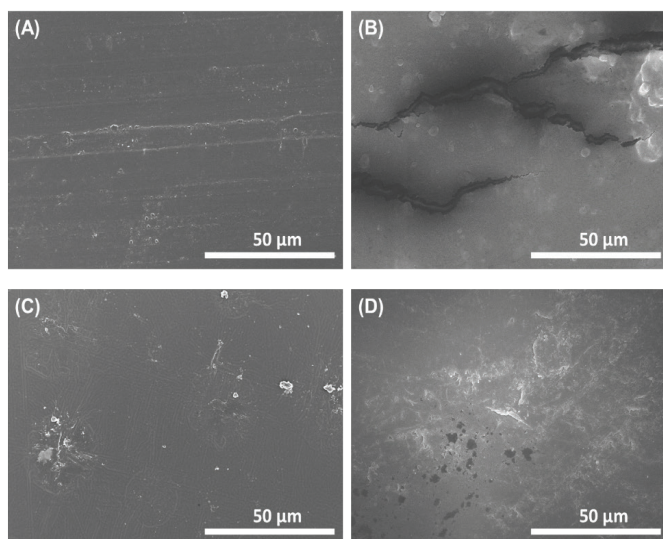
Kết quả từ hình 10 cho thấy, giá trị ΔE của mẫu UPR đã tăng mạnh ngay trong 400 giờ đầu tiên đạt đến giá trị 30. Sau đó, mặc dù quá trình đã chậm lại nhưng giá trị ΔE vẫn có xu hướng tăng lên đến giá trị 40 sau 1.000 giờ chiếu UV. Trong khi đó, các mẫu vật liệu PNC UPR/TiO₂ cho thấy khả năng chịu bức xạ UV được cải thiện một cách đáng kể ngay cả ở hàm lượng TiO₂ thấp nhất là 0,25%KL. Sau 1.000 giờ chiếu UV, sự biến đổi màu ΔE của các mẫu UPR/TiO₂ giảm mạnh so với giá trị ΔE của mẫu UPR trong toàn bộ thời gian chiếu UV. Khi tăng hàm lượng TiO₂ trong mẫu UPR/TiO₂, ΔE giảm dần ở cùng thời gian chiếu UV, trong đó, sau 1000 giờ chiếu UV, giá trị ΔE của các mẫu vật liệu PNC UPR/x%TiO₂ với x=0,25; 0,50; 0,75 và 1,0%KL tương ứng là 17,5; 15,1; 17,5 và 15,5. Hàm lượng TiO₂ cao hơn (0,75 và 1,0%KL) cho thấy sự biến đổi màu ΔE tương đương với mẫu UPR/TiO₂ 0,50%. Như vậy, ở hàm lượng TiO₂ là 0,50%KL cho thấy khả năng chịu bức xạ UV của vật liệu UPR/TiO₂ là tối ưu, mức độ biến đổi màu ΔE là thấp nhất, ΔE giảm 62,3% so với giá trị ΔE của UPR.



Hình 10. Sự biến đổi màu ΔE của vật liệu UPR và vật liệu PNC UPR/TiO₂ ở các tỷ lệ TiO₂ khác nhau.

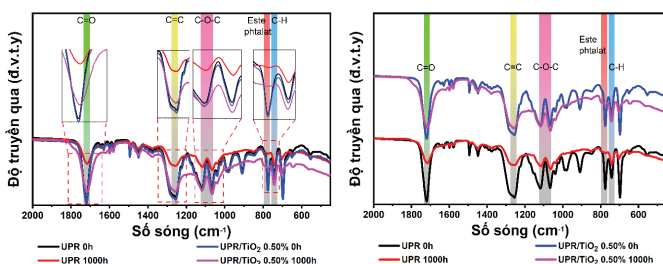
Vật liệu TiO₂ có khả năng hấp thụ tia UV tốt nhưng khả năng quang xúc tác là tác dụng phụ của quá trình hấp thụ tia UV. Trong quá trình quang xúc tác, khi tiếp xúc với tia UV, có thể sinh ra các gốc tự do, gây ra phá hủy các mạch polymer. Do đó, ở hàm lượng TiO₂ 1,00%, TiO₂ đóng vai trò chất gia cường cho mạch polymer, làm tăng độ bền cơ lý... nhưng khi tiếp xúc với tia UV, khả năng hấp thụ UV tốt hơn được phân tích bằng phổ UV-Vis (hình 6), có thể gây ra hiệu ứng quang xúc tác mạnh gây phá hủy mạch polymer [42, 54, 55]. Khi đó, ở hàm lượng 0,50% có thể hiệu ứng quang xúc tác yếu hơn nên cho thấy sự tăng cường ở khả năng chịu UV tối ưu.

Dưới tác động của bức xạ UV, bề mặt vật liệu UPR và UPR/TiO₂ 0,50% sự thay đổi tương đối rõ rệt. Quan sát hình ảnh SEM (hình 11) cho thấy, bề mặt vật liệu UPR sau khi chiếu UV ở 1000 giờ (hình 11B) xuất hiện các vết nứt gãy lớn, đây được coi là sự phá vỡ cấu trúc mạch phân tử polymer dưới tác động của bức xạ UV gây ra, trong khi bề mặt UPR trước khi chiếu UV thì không xuất hiện các vết nứt này (hình 11A). Tuy nhiên, mẫu vật liệu UPR/TiO₂ 0,50% cho thấy, sau khi chiếu UV không xuất hiện tượng nứt, gãy trên bề mặt, chứng tỏ khả năng chịu bức xạ UV của vật liệu UPR/TiO₂ đã tăng cường một cách rõ rệt. Với hàm lượng 0,50% TiO₂ thể hiện tốt nhất khả năng chịu UV, tính chất nhiệt do đó, được chọn lựa để sử dụng cho các khảo sát tiếp theo.



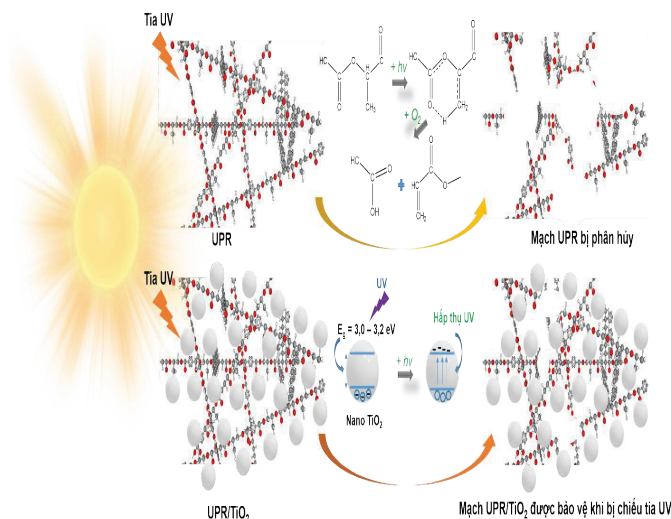
Hình 11. Bề mặt vật liệu UPR trước (A) và sau khi chiếu ultraviolet (B) UPR/0,50%TiO₂ trước (C) và sau khi chiếu ultraviolet (D).

Để đánh giá khả năng chống bức xạ UV của vật liệu UPR và UPR/TiO₂ đã tiến hành phân tích phổ FTIR của vật liệu trước và sau khi chiếu UV (hình 12). Kết quả phân tích phổ FTIR của mẫu vật liệu UPR/TiO₂ cho thấy, không có đỉnh đặc trưng mới xuất hiện so với phổ FTIR của UPR, chứng tỏ sự có mặt của nano TiO₂ không gây ảnh hưởng đến cấu trúc hóa học của nhựa UPR. So sánh phổ FTIR của mẫu nhựa UPR sau 1000 giờ chiếu UV với mẫu nhựa UPR trước khi chiếu nhận thấy, đỉnh đặc trưng ở 777 cm⁻¹ của nhóm ester phthalate giảm mạnh do sự phân hủy các mạch ester, đỉnh 1118 cm⁻¹ của liên kết -C-O-C- giảm do sự phá vỡ cấu trúc của các mạch chính, đỉnh 1256 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C=C trong mạch UPR giảm do các liên kết C=C bị tấn công bởi tia UV và tạo các gốc tự do, đỉnh 1720 cm⁻¹ của nhóm cacbonyl C=O trong nhóm ester của nhựa UPR giảm mạnh do sự phân hủy của các mạch ester dưới tác động của bức xạ UV.



Hình 12. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của vật liệu UPR và UPR/TiO₂ 0,50% trước và sau khi chiếu ultraviolet.

Đối với mẫu UPR/TiO₂, sự giảm cường độ đỉnh đặc trưng của các nhóm chức trong phổ FTIR của UPR/TiO₂ sau 1.000 giờ chiếu UV cũng diễn ra tương tự như mẫu nhựa UPR, tuy nhiên mức độ giảm cường độ các đỉnh liên kết đặc trưng ở mức thấp hơn, chứng tỏ khả năng chịu bức xạ UV của vật liệu UPR/TiO₂ tốt hơn vật liệu UPR nên khả năng chống lại sự tác động của bức xạ UV của vật liệu UPR/TiO₂ cao hơn.



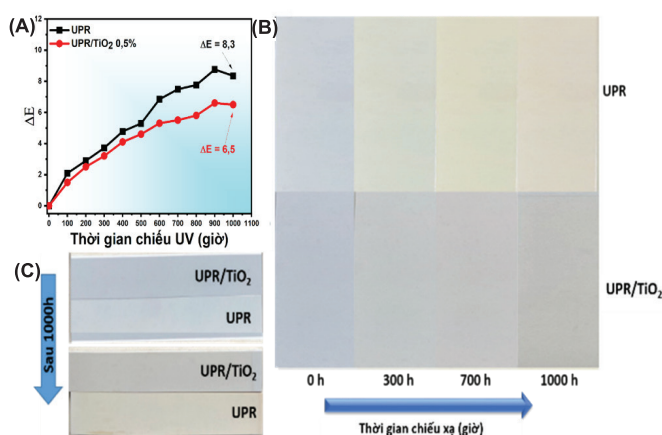
Hình 13. Cơ chế phân hủy UPR bởi bức xạ ultraviolet và cơ chế chống bức xạ ultraviolet của UPR/TiO₂.

Sự tác động của bức xạ UV vào vật liệu UPR được mô tả là quá trình hình thành các gốc tự do trong nền polymer, sự lão hóa, phá vỡ cấu trúc mạch phân tử của UPR được minh họa trong hình 13. Trái lại, nhờ khả năng hấp thụ năng lượng bức xạ vượt trội trong vùng UV (hình 6), TiO₂ sẽ hấp thụ năng lượng bức xạ UV và tạo ra electron ở trạng thái kích thích và chuyển electron được kích thích từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB) và làm giảm tác động trực tiếp của bức xạ UV lên nhựa nền UPR [56, 57], kết quả là làm tăng khả năng hấp thụ bức xạ UV của vật liệu UPR/TiO₂.

Như vậy, sự vượt trội về các đặc tính, tính chất cơ lý và khả năng chịu UV của mẫu vật liệu UPR/TiO₂ 0,50% đã được minh chứng, do đó, chúng tôi đã lựa chọn hệ vật liệu nanocomposite UPR/TiO₂ 0,50% này cho các thử nghiệm tiếp theo.

3.7. Ứng dụng UPR/TiO₂ trong chế tạo sản phẩm đá nhân tạo gốc thạch anh cao cấp

Với đặc tính chống tia cực tím được cải thiện, UPR/TiO₂ hứa hẹn sẽ phát triển các vật liệu chống chịu thời tiết và bức xạ UV cho các ứng dụng ngoài trời. Trong công trình này, chúng tôi đã chế tạo sản phẩm đá nhân tạo gốc thạch anh sử dụng hệ nhựa UPR/TiO₂ 0,50% được tổng hợp ở nội dung trên kết hợp với chất gia cường cốt liệu thạch anh. Tiến hành đánh giá khả năng chịu bức xạ UV của mẫu đá nhân tạo gốc thạch anh sử dụng nhựa nền UPR/TiO₂ 0,50% so với mẫu đá nhân tạo sử dụng nhựa UPR thông qua sự biến đổi màu sắc bề mặt mẫu đá nhân tạo sau 1000 giờ chiếu bức xạ UV. Kết quả trên hình 14A cho thấy, sự biến đổi màu sắc ΔE của mẫu đá nhân tạo sử dụng hệ nhựa UPR/TiO₂ sau 1000 giờ chiếu là 6,5 trong khi sử dụng nhựa UPR, giá trị ΔE thu được là 8,3. Như vậy, mức độ biến đổi màu ΔE của mẫu đá nhân tạo sử dụng nhựa nền UPR/TiO₂ giảm 20% so với khi sử dụng nhựa nền UPR, đồng nghĩa với khả năng chống bức xạ UV của sản phẩm đá nhân tạo tăng 20%.



Hình 14. Khả năng chịu tia ultraviolet của vật liệu đá nhân tạo gốc thạch anh cao cấp sử dụng hệ nhựa PNC UPR/TiO₂. (A) Sự biến đổi màu sắc thông qua chỉ số ΔE; (B, C) Hình ảnh mẫu đá nhân tạo chụp thực tế sau 1000 giờ chiếu.

Quan sát hình ảnh mẫu chụp thực tế (hình 14B, 14C), có thể dễ dàng nhận thấy, mẫu đá nhân tạo sử dụng nhựa UPR sau thời gian dài chiếu UV sẽ bị biến đổi màu theo xu hướng vàng đậm dần gây mất tính thẩm mỹ của sản phẩm. Trong khi đó, mẫu đá nhân tạo có sử dụng hệ UPR/TiO₂ 0,50% cho thấy sự bền màu tốt hơn và vẫn giữ được màu trắng cũng như tính thẩm mỹ của bề mặt sản phẩm.

4. Kết luận

Vật liệu PNC UPR/TiO₂ được tổng hợp thành công bằng phương pháp trùng hợp in-situ. Sự có mặt của hạt nano TiO₂ trong quá trình tổng hợp không ảnh hưởng đến cấu trúc hóa học của nhựa UPR. Tuy nhiên, sự có mặt của thành phần TiO₂ trong vật liệu PNC UPR/TiO₂ 0,05% đã góp phần cải thiện một số tính chất cơ lý, độ bền nhiệt và tính chất cơ động lực của vật liệu PNC thu được thể hiện ở giá trị T_g của vật liệu PNC tăng 11,4%; module tích trữ (E') tăng 57,3% so với mẫu nhựa UPR. Bên cạnh đó, sự có mặt của nano TiO₂ giúp tăng khả năng hấp thụ năng lượng bức xạ UV và bảo vệ nền UPR tốt hơn dưới tác động của bức xạ UV thể hiện ở khả năng chống bức xạ UV của vật liệu PNC UPR/TiO₂ 0,50% tăng 62,3% so với UPR. Đá thạch anh nhân tạo được chế tạo bởi PNC UPR/TiO₂ 0,50% thể hiện khả năng chịu bức xạ UV cao hơn 20% so với việc sử dụng nhựa UPR.

Nghiên cứu này đề xuất một phương pháp hiệu quả cao, đơn giản để tổng hợp vật liệu NPC UPR/TiO₂ với độ bền nhiệt và khả năng chịu bức xạ UV được tăng cường. Từ góc độ thực tế, kết quả nghiên cứu đã cho thấy tiềm năng đáng kể của vật liệu tổ hợp PNC UPR/TiO₂ trong việc mở rộng các ứng dụng để chế tạo vật liệu composite ứng dụng ngoài trời trên quy mô công nghiệp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Công ty Cổ phần Vicostone và Công ty Cổ phần Tập đoàn Phương Hoàng Xanh A&A. Nhóm tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ đo Raman & UV-Vis từ Phòng thí nghiệm NEB tại Trường Đại học Phenikaa, SEM từ IMS-VAST, đo kiểm tra FTIR, TGA, UV của Công ty Cổ phần Vicostone.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Thomas, M. Hosur, C.J. Chirayil (2019), *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*, Elsevier, 656pp.
- [2] P.A. Tuan (2016), *Research and Manufacture of Ecological Composite Materials from Epoxidized Linseed Oil Reinforced with Quartz and Glass*, Application in The Production of Artificial Marble, Doctoral Thesis in Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).
- [3] W. Yunying, M. Jangyan (2010), "Ageing mechanism of ortho-phthalic anhydride unsaturated polyester resin", *High Performance Structures and Materials V*, WIT Press, pp.355-362.
- [4] A.G. Woodruff (1971), "Technology in the ancient world", *Electronics and Power*, **17**(2), DOI: 10.1049/ep.1971.0065.
- [5] M. Alger (1996), *Polymer Science Dictionary*, Springer Dordrecht, 1008pp.
- [6] J.A. Brydson (1989), *Plastics Materials*, 5th ed., Butterworth-Heinemann, pp.654-665.
- [7] A. Kandelbauer, G. Tondi, O.C. Zaske, et al. (2014), "6 - Unsaturated polyesters and vinyl esters", *Handbook of Thermoset Plastics*, 3rd ed., William Andrew Publishing, pp.111-172, DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00006-3.
- [8] H.F. Mark, A. Seidel (2014), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, 15pp.
- [9] A. Beltran, L. Gracia, J. Andres (2006), "Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs", *J. Phys. Chem. B*, **110**(46), pp.23417-23423, DOI: 10.1021/jp0643000.
- [10] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy (2003), "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.*, **78**(1), pp.239-245, DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00343-7.
- [11] N. Serpone (2006), "Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?", *J. Phys. Chem. B*, **110**(48), pp.24287-24293, DOI: 10.1021/jp065659r.
- [12] K. Niihara (1991), "New design concept of structural ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(1154), pp. 974-982, DOI: 10.2109/jcersj.99.974.
- [13] V. Goodarzi, S.A. Monemian, F. Maleki, et al. (2008), "In situ radical copolymerization in presence of surface-modified TiO₂ nanoparticles: Influence of a double modification on properties of unsaturated polyester (UP) nanocomposites", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **47**(3), pp.472-484, DOI: 10.1080/00222340801955065.
- [14] M.T. Rahman, M.A. Hoque, G.T. Rahman, et al. (2019), "Study on the mechanical, electrical and optical properties of metal-oxide nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin nanocomposites", *Results in Physics*, **13**, DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102264.
- [15] V.M.F. Evora, A. Shukla (2003), "Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites", *Materials Science and Engineering: A*, **361**(1-2), pp.358-366, DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00536-7.
- [16] M. Anggaravidya, E. Budianto, I. Gunawan (2012), "Synthesis and characterization of polyester-based nanocomposite", *Procedia Chemistry*, **4**, pp.107-113, DOI: 10.1016/j.proche.2012.06.016.
- [17] C. Jiang, C. Jin, M. Wei, et al. (2018), "Mechanical and thermal properties improvement of unsaturated polyester resin by incorporation of TiO₂ nanoparticle surface modified with titanate", *Materials Research Express*, **5**(11), DOI: 10.1088/2053-1591/aadc42.
- [18] X. Chen, M. Wan, M. Gao, et al. (2020), "Improved flame resistance properties of unsaturated polyester resin with TiO₂-M₂O₃ solid superacid", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **28**(9), pp.2474-2482, DOI: 10.1016/j.cjche.2020.06.018.
- [19] F. Chu, Z. Xu, Y. Zhou, et al. (2021), "Hierarchical core-shell TiO₂@LDH@Ni(OH)₂ architecture with regularly-oriented nanocatalyst shells: Towards improving the mechanical performance, flame retardancy and toxic smoke suppression of unsaturated polyester resin", *Chemical Engineering Journal*, **405**, DOI: 10.1016/j.cej.2020.126650.
- [20] C.V. More, S.N. Botewad, F. Akman, et al. (2023), "UPR/Titanium dioxide nanocomposite: Preparation, characterization and application in photon/neutron shielding", *Applied Radiation and Isotopes*, **194**, DOI: 10.1016/j.apradiso.2023.110688.

- [21] C. Qin, Q. Jin, J. Zhao, et al. (2023), "Study on the mechanical characteristics, heat resistance, and corrosion resistance of unsaturated polyester resin composite", *Buildings*, **13**(7), DOI: 10.3390/buildings13071700.
- [22] C. Cazan, A. Enesca, L. Andronic (2021), "Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites", *Polymers*, **13**(12), DOI: 10.3390/polym13122017.
- [23] N.X. Ho, T.A. Pham, H.T. Ha, et al. (2021), "Enhancement of UV resistance and thermal stability of the unsaturated polyester material by introducing MHHPA fragment into the molecular skeleton", *Proceedings of The 2nd Annual International Conference on Material, Machines and Methods for Sustainable Development*, Springer International Publishing, pp.428-436.
- [24] S.A. Nguyen, T.Q. Dong, M.Q. Doan, et al. (2023), "Boosting the ultraviolet shielding and thermal retardancy properties of unsaturated polyester resin by employing electrochemically exfoliated e-GO nanosheets", *RSC Advances*, **13**(37), pp.25762-25777, DOI: 10.1039/D3RA03762B.
- [25] T. Theivasanthi, M. Alagar (2013), "Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles XRD analyses: An insight", *Chemical Physics*, DOI: 10.48550/arXiv.1307.1091.
- [26] A. Ibrahim, W. Mekprasart, W. Pecharapa (2017), "Anatase/rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity", *Materials Today: Proceedings*, **4**(5), pp.6159-6165, DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.110.
- [27] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo (2000), "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, **26**(3), pp.207-215, DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00122-3.
- [28] R.I. Bickley, T.G. Carreno, J.S. Lees, et al. (1991), "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, **92**(1), pp.178-190, DOI: 10.1016/0022-4596(91)90255-G.
- [29] G. Li, L. Chen, M.E. Graham, et al. (2007), "A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **275**(1-2), pp.30-35, DOI: 10.1016/j.molcata.2007.05.017.
- [30] R.R. Bacsá, J. Kiwi (1998), "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid", *Applied Catalysis B: Environmental*, **16**(1), pp.19-29, DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00058-1.
- [31] G. Li, C.P. Richter, R.L. Milot, et al. (2009), "Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells", *Dalton Transactions*, **45**, pp.10078-10085, DOI: 10.1039/B908686B.
- [32] D.A. Hanaor, C.C. Sorrell (2011), "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science*, **46**, pp.855-874, DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [33] R. Baskaran, M. Sarojadevi, C.T. Vijayakumar (2011), "Mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/calcium carbonate nanocomposites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **30**(18), pp.1549-1556, DOI: 10.1177/0731684411424630.
- [34] N. Bing, J. Yang, H. Gao, et al. (2021), "Unsaturated polyester resin supported form-stable phase change materials with enhanced thermal conductivity for solar energy storage and conversion", *Renewable Energy*, **173**, pp.926-933, DOI: 10.1016/j.renene.2021.04.033.
- [35] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang (1998), "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy", *Applied Physics A*, **66**, pp.621-627, DOI: 10.1007/s003390050723.
- [36] M. Mazilu, A.C.D. Luca, A. Riches, et al. (2010), "Optimal algorithm for fluorescence suppression of modulated Raman spectroscopy", *Optics Express*, **18**(11), pp.11382-11395, DOI: 10.1364/OE.18.011382.
- [37] J. Hazekamp, M.G. Reed, C.V. Howard, et al. (2011), "The feasibility of cryo In-SEM Raman microspectroscopy", *Journal of Microscopy*, **244**(2), pp.122-128, DOI: 10.1111/j.1365-2818.2011.03515.x.
- [38] B.A. Jdayil, M. Adi, F.A. Ghaferi, et al. (2021), "Physical and thermal insulation properties of the composites based on seawater-neutralised bauxite residue", *Journal of Hazardous Materials*, **403**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123723.
- [39] A.T. Pham, K.D. Do, H.T. Ha, et al. (2023), "Enhancing mechanical and electrical properties of phthalic anhydride-based unsaturated polyester resin by structural modification using methylhexahydrophthalic anhydride", *Polymer Engineering & Science*, **63**(7), pp.1912-1920, DOI: 10.1002/pen.26333.
- [40] P. Pączkowski, A. Puszka, B. Gawdzik (2022), "Investigation of degradation of composites based on unsaturated polyester resin and vinyl ester resin", *Materials*, **15**(4), DOI: 10.3390/ma15041286.
- [41] N. Kollias, E. Ruvolo, R.M. Sayre (2011), "The value of the ratio of UVA to UVB in sunlight", *Photochemistry and Photobiology*, **87**(6), pp.1474-1475, DOI: 10.1111/j.1751-1097.2011.00980.x.
- [42] M.M. Kamrannejad, A. Hasanazadeh, N. Nosoudi, et al. (2014), "Photocatalytic degradation of polypropylene/TiO₂ nano-composites", *Materials Research*, **17**, pp.1039-1046, DOI: 10.1590/1516-1439.267214.
- [43] D.A. Anderson, E.S. Freeman (1959), "The kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester, laminac 4116", *Journal of Applied Polymer Science*, **1**(2), pp.192-199, DOI: 10.1002/app.1959.070010210.
- [44] G.S. Learmonth, A. Nesbit (1972), "Flammability of polymers. v. thermal volatilisation analysis of polyester resin compositions", *British Polymer Journal*, **4**(4), pp.317-325, DOI: 10.1002/pi.4980040407.
- [45] Y. Bautista, A. Gozalbo, S. Mestre, et al. (2017), "Thermal degradation mechanism of a thermostable polyester stabilized with an open-cage oligomeric silsesquioxane", *Materials*, **11**(1), DOI: 10.3390/ma11010022.
- [46] P.K. Ghosh, A. Pathak, M.S. Goyat, et al. (2012), "Influence of nanoparticle weight fraction on morphology and thermal properties of epoxy/TiO₂ nanocomposite", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **31**(17), pp.1180-1188, DOI: 10.1177/0731684412455955.
- [47] K. Kumar, P.K. Ghosh, A. Kumar (2016), "Improving mechanical and thermal properties of TiO₂-epoxy nanocomposite", *Composites Part B: Engineering*, **97**, pp.353-360, DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.04.080.
- [48] B. Biswas, N.R. Bandyopadhyay, A. Sinha (2019), "Chapter 16 - mechanical and dynamic mechanical properties of unsaturated polyester resin-based composites", *Unsaturated Polyester Resins*, Elsevier, pp.407-434, DOI: 10.1016/B978-0-12-816129-6.00016-8.
- [49] A. Badawi (2015), "Characterization of the optical and mechanical properties of CdSe QDs/PMMA nanocomposite films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, pp.3450-3457, DOI: 10.1007/s10854-015-2854-1.
- [50] Z. Dai, G. Wang, L. Liu, et al. (2016), "Mechanical behavior and properties of hydrogen bonded graphene/polymer nano-interfaces", *Composites Science and Technology*, **136**, pp.1-9, DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.09.005.
- [51] L. Bistričić, G. Baranović, M. Leskovic, et al. (2010), "Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites", *European Polymer Journal*, **46**(10), pp.1975-1987, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.08.001.
- [52] A. Saritha, K. Joseph, A. Boudenne, et al. (2011), "Mechanical, thermophysical, and diffusion properties of TiO₂-filled chlorobutyl rubber composites", *Polymer Composites*, **32**(10), pp.1681-1687, DOI: 10.1002/pc.21205.
- [53] A.H.I. Mourad, M.S. Mozumder, A. Mairpady, et al. (2017), "On the injection molding processing parameters of HDPE-TiO₂ nanocomposites", *Materials*, **10**(1), DOI: 10.3390/ma10010085.
- [54] M. Tu-morn, N. Pairon, W. Sutapun, et al. (2019), "Effects of titanium dioxide nanoparticle on enhancing degradation of polylactic acid/low density polyethylene blend films", *Materialstoday: Proceedings*, **17**(4), pp.2048-2061, DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.253.
- [55] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, et al. (2014), "Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials", *Chemical Reviews*, **114**(19), pp.9919-9986, DOI: 10.1021/cr5001892.
- [56] J. Zhao, Y. Yang, Y. Li, et al. (2017), "Microencapsulated phase change materials with TiO₂-doped PMMA shell for thermal energy storage and UV-shielding", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **168**, pp.62-68, DOI: 10.1016/j.solmat.2017.04.014.
- [57] A. Chatterjee (2010), "Properties improvement of PMMA using nano TiO₂", *Journal of Applied Polymer Science*, **118**(5), pp.2890-2897, DOI: 10.1002/app.32567.