

ẢNH HƯỞNG CỦA NANOCOMPOZIT CNT/ZnO ĐẾN KHẢ NĂNG BẢO VỆ CỦA MÀNG SƠN POLYURETAN DƯỚI BỨC XẠ CỦA TIA TỬ NGOẠI

Phạm Gia Vũ*, Nguyễn Thị Kim Cúc, Vũ Kế Oánh, Trịnh Anh Trúc, Tô Thị Xuân Hằng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 8-12-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

The deposition of ZnO on CNTs has been prepared by a sol-gel method. The CNT/ZnO nanocomposites synthesized were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods. The analyses show that the nano ZnO deposition on CNT was crystalline in the form of hexagonal wurtzite structure. The average particle size of ZnO deposition on CNT is about 10 nm. The CNT/ZnO nanocomposites were incorporated into a polyurethane coating for improving the UV resistance of the coating. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurement was performing during UV exposure for characterize the UV resistance of the coating. The corrosion resistance of polyurethane coatings containing 0.1 wt.% CNT/ZnO in UV radiation was higher than that polyurethane and polyurethane coatings containing CNT or ZnO at the same rate.

Keywords. Carbon nanotube, nano ZnO, nano composite CNT/ZnO, polyurethane, UV resistance.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, nano oxit kẽm (ZnO) đã được sử dụng làm phụ gia chống UV trong các lĩnh vực được phẩm, công nghệ sơn do có khả năng hấp thụ các tia UVA và UVB [1]. Bên cạnh đó, nano ZnO còn có khả năng ứng dụng trong ngành công nghệ polime nhờ các hiệu ứng ở kích thước nano. Shailesh K. Dhoke đã nghiên cứu sử dụng nano-ZnO với kích cỡ hạt dưới 50 nm trong lớp phủ alkyd và lớp phủ alkyd-silicon [2, 3]. Kết quả cho thấy với nồng độ nano ZnO rất thấp (dưới 0,3 %) có thể tăng khả năng chống ăn mòn, chống cào xước và chống mài mòn của lớp phủ. Thêm vào đó, sự có mặt của nano ZnO không ảnh hưởng đến độ trong quang học của lớp phủ, thay vào đó các hạt nano còn có khả năng tăng độ bền của polyme, giảm lão hóa. Một số nghiên cứu khác về vai trò của nano ZnO trong nhựa acrylic [4], nhựa polyuretan [5] cũng cho thấy sự cải thiện các tính chất cơ học và một số tính chất đặc biệt như chống tĩnh điện, chống vi khuẩn khi nano ZnO được đưa vào lớp phủ. Tuy nhiên, hoạt động của ZnO gây ra một số tương tác với polyme và có trường hợp ảnh hưởng đến quá trình đóng rắn của màng phủ. Nano ZnO và nano ZnO biến tính bằng silan đã được sử dụng làm chất hấp thụ UV ứng dụng trong lớp phủ polyuretan [6, 7]. Nano ZnO ở nồng độ thấp 0,1 % đã tăng đáng kể độ bền UV của màng sơn và có tác dụng tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ polyuretan.

Các tính chất xúc tác quang của nano ZnO trong vùng UVA và UVC cũng được nâng cao khi biến tính với các hợp chất vô cơ khác như oxit titan, SiO₂ và ống các bon nano đa vách [8].

Bên cạnh đó, ống cacbon nano tube (CNT) cũng đang được ứng dụng rộng rãi để làm phụ gia cho vật liệu polyme nhờ có cấu trúc đặc biệt và nhiều tính chất nổi trội như có độ bền kéo đứt modun đàn hồi cao nhờ liên kết sp² của các nguyên tử cacbon, có tính dẫn nhiệt, dẫn điện như một kim loại hoặc chất bán dẫn tùy thuộc vào độ tinh khiết. Cấu trúc của CNT gồm 2 cấu trúc chính: cấu trúc đơn vách và đa vách. CNT đơn vách có cấu trúc 1 lớp graphit tạo thành ống hình trụ, đường kính khoảng 1 nm và chiều dài có thể gấp hàng ngàn lần hoặc hơn. Cấu trúc của CNT đa vách gồm nhiều lớp graphit cuộn lại với nhau tạo thành ống hình trụ có đường kính từ 50 đến 150 nm và chiều dài khoảng 200 μm tùy theo điều kiện chế tạo [9]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy CNT được oxi hóa [10] và biến tính CNT bằng oxit sắt từ [11], bằng các hợp chất hữu cơ silan [12], hấp thụ các chất hữu cơ bảo vệ có thể ứng dụng trong chế tạo ra các lớp phủ epoxy và polyuretan nanocompozit có các tính chất cơ lý, khả năng bảo vệ chống ăn mòn và độ bền UV được cải thiện.

Nghiên cứu kết tủa nano ZnO lên bề mặt CNT có thể làm giảm lực liên kết Van der Waals giữa bề mặt CNT, làm tăng khối lượng riêng của vật liệu, giúp cho quá trình phân tán và ổn định hơn trong polyme đồng thời còn có thể tạo ra các hiệu ứng cộng hưởng và kết hợp các tính chất quý của hai loại vật liệu này.

Nanocompozit trên cơ sở CNT và nano ZnO sẽ kết hợp được các tính chất của cả hai loại phụ gia nano sẽ có tác dụng gia cường tốt cho lớp phủ polime nanocompozit bảo vệ che chắn chống UV. CNT và ZnO trong màng polyme đều có khả năng chống UV theo cơ chế tác dụng khác nhau. Do vậy, vật liệu CNT/ZnO nanocompozit có khả năng làm tăng hiệu ứng chịu UV. Nanocompozit trên cơ sở CNT và nano ZnO sẽ kết hợp được các tính chất của cả hai loại phụ gia nano có tác dụng gia cường tốt cho lớp phủ polyme nanocompozit bảo vệ chống ăn mòn và bền thời tiết. Vì vậy việc nghiên cứu lắng đọng nano ZnO lên CNT có khả năng tạo ra vật liệu có khả năng ứng dụng rộng rãi làm phụ gia tăng cường các tính chất của màng polyme. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo nanocompozit CNT/ZnO và nghiên cứu ảnh hưởng của chúng đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn polyuretan dưới tác động của các tia UV.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

- Ống nano cacbon đa vách (CNT) NANOCYL™ NC7000, Vương quốc Bỉ, có đường kính ống trung bình 9,5 nm, có độ dài trung bình 1,5 μm , hàm lượng cacbon 90 %, hàm lượng oxit kim loại 10 %, diện tích bề mặt riêng là 250-300 m^2/g .

- Axetat kẽm độ tinh khiết trên 98 %, Sigma-Aldrich,

- Hydroxit natri độ tinh khiết 97 %, Sigma-Aldrich.

- Etanol 97%, Merck.

- Nhựa polyuretan (PU) của hãng Bayer:

+ Polyol: Desmophen - A 160 X, loại polyacrylat mang nhóm hydroxyl, khối lượng phân tử khoảng 1065, hàm lượng nhóm OH là $1,6 \pm 0,3$ %, dạng lỏng có độ nhớt động học ở 23 °C khoảng 1800 ± 500 mPa.s, khối lượng riêng khoảng 0,98 g/cm^3 .

+ Chất đóng rắn Desmodur N75, loại polyisocyanat mạch thẳng có khối lượng phân tử khoảng 250, hàm lượng nhóm NCO $16,5 \pm 0,3$ %, độ nhớt động học ở 23 °C 150 ± 60 mPa.s.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp kính hiển vi điện tử quét: các mẫu được chụp trên máy FE-SEM Hitachi S-4800.

- Phổ hồng ngoại IR đo trên máy Nexus 670 của hãng Nicolet, sử dụng phương pháp KBr với độ phân giải 1 cm^{-1} , dải đo từ $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

- Giảm độ nhiễu xạ tia X, đo trên máy Siemens D5000 với ống nhiễu xạ Cu có bước sóng $\lambda_{\text{CuK}\alpha} =$

1,54 Å.

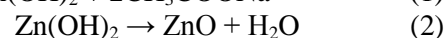
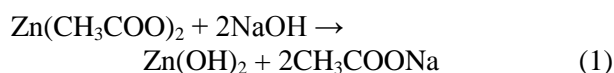
- Phương pháp thử nghiệm gia tốc UV, nhiệt ẩm: màng sơn được thử nghiệm gia tốc tử ngoại nhiệt ẩm trong tủ ATLAS-UVCON-UC-327-2 theo tiêu chuẩn ASTM-G-53-96.

- Phổ tổng trở được đo trên máy AUTOLAB P30. Sơ đồ đo tổng trở là hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là mẫu thép phủ màng sơn được chụp ống PVC hình trụ có chứa dung dịch NaCl 3 %, diện tích tiếp xúc của bề mặt mẫu với môi trường xâm thực là 28 cm^2 , điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa, điện cực đối là điện cực platin. Các phép đo đặt ở chế độ quét tự động trong dải tần số từ 100 kHz đến 10 mHz.

2.3. Tổng hợp nano CNT/ZnO và chế tạo màng sơn PU chứa nano ZnO, CNT và CNT/ZnO

2.3.1. Tổng hợp nano nano CNT/ZnO

Nano ZnO kết tủa trên CNT được tổng hợp dựa trên cơ sở phản ứng thủy phân dung dịch axetat kẽm trong môi trường kiềm. Sơ đồ phản ứng theo phương trình (1) và (2).



Hòa tan 1,6 g NaOH trong 160 ml etanol tuyệt đối (dd1); hòa 4,4 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ và CNT vào 240 ml etanol tuyệt đối (dd2). Cho từ từ dd1 vào dd2 trong khi khuấy dd2 liên tục. Phản ứng được tiến hành trong cốc thủy tinh 1 lít trên máy khuấy từ. Phản ứng được tiến hành trong khoảng 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được để lắng trong khoảng 24 giờ sau đó được rửa với dung dịch etanol/nước cất (50/50) và tách bằng phương pháp ly tâm ở tốc độ quay 9000 v/p. Quá trình rửa khoảng 5 lần cho đến khi pH của dung dịch nước rửa về môi trường trung tính. CNT/ZnO thu được được sấy ở nhiệt độ 120 °C cho đến khối lượng không đổi. Sản phẩm thu được được phân tích, trộn và nghiền với nhựa Desmophen A 160.

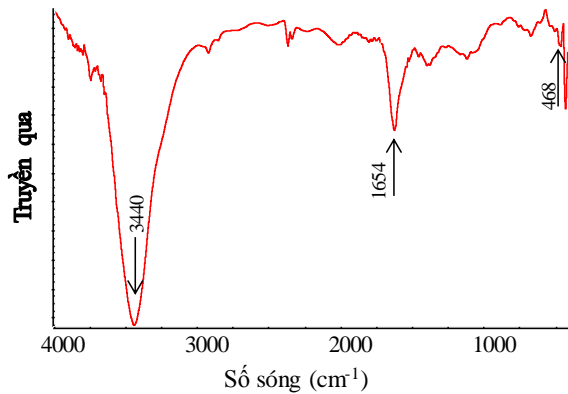
2.3.2. Chế tạo màng sơn PU chứa nano ZnO, CNT và CNT/ZnO

CNT/ZnO, CNT và ZnO 0,1% theo khối lượng so với nhựa polyuretan được nghiền trên máy nghiền bi. Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô. Màng được chế tạo bằng phương pháp tạo màng ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen). Chiều dày màng sau khi khô khoảng 30 μm .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

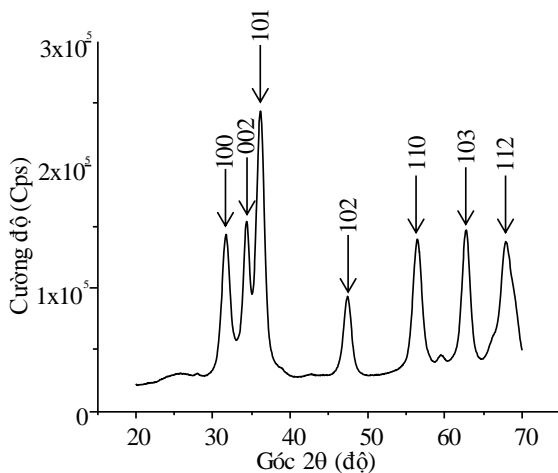
3.1. Hình thái cấu trúc nano CNT/ZnO

Hình thái cấu trúc của nano CNT/ZnO được đánh giá bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của CNT/ZnO

Hình 1 là phổ hồng ngoại của CNT/ZnO có đỉnh ở vị trí 3440 cm^{-1} 1654 cm^{-1} là đỉnh dao động tương ứng với liên kết C=C trong CNT [13], đỉnh trong khoảng $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ là các đỉnh đặc trưng cho liên kết Zn-O [14].

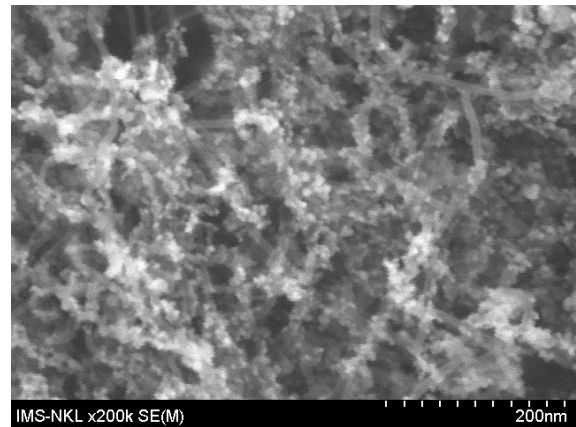


Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của CNT/ZnO

Phổ nhiễu xạ tia X của CNT/ZnO (hình 2) cho thấy các pic tương ứng với các mặt phân xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) của tinh thể ZnO [15]. Điều này chứng tỏ rằng các hạt kết tủa trên bề mặt CNT là tinh thể ZnO.

Ảnh SEM của CNT/ZnO (hình 3) cho thấy các hạt oxit kẽm bám rất đều trên bề mặt CNT, kích thước của hạt oxit kẽm cũng rất đồng đều và có kích thước nhỏ hơn đường kính của ống carbon khoảng 10 nm. Các kết quả phân tích hồng ngoại, nhiễu xạ

tia X và kính hiển vi điện tử quét cho thấy các hạt nano oxit kẽm đã được tổng hợp và lắng đọng đều đặn trên bề mặt CNT với kích thước các hạt khoảng 10 nm.



Hình 3: Ảnh SEM của CNT/ZnO

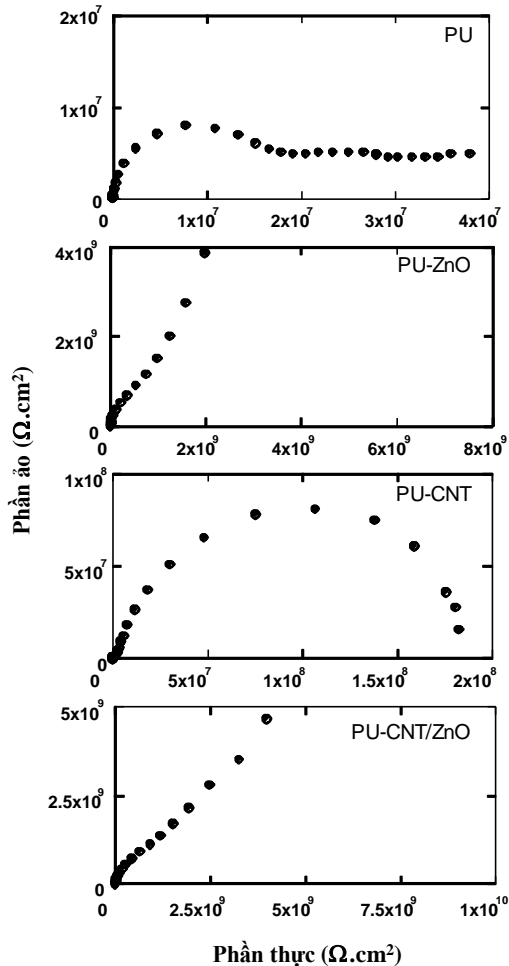
3.2. Tính chất bảo vệ chống ăn mòn của màng polyuretan chứa CNT/ZnO trong điều kiện chịu tác động của tia tử ngoại (UV)

Để đánh giá khả năng kháng tử ngoại của các màng sơn polyuretan chứa CNT/ZnO trên nền thép, các mẫu sơn được chiếu UV theo thời gian. Phương pháp tổng trở điện hóa được sử dụng để đánh giá sự suy giảm của màng dưới tác động của tia tử ngoại. Màng polyuretan chứa CNT/ZnO (PU-CNT/ZnO) được so sánh với màng sơn polyuretan (PU), màng sơn polyuretan chứa CNT (PU-CNT) và màng sơn polyuretan chứa ZnO (PU-ZnO).

Hình 4 là phổ tổng trở của các màng sơn PU, PU-ZnO, PU-CNT và PU-CNT/ZnO trước khi chiếu UV. Hình dạng và giá trị tổng trở của các mẫu trước khi chiếu UV khác nhau. Màng sơn PU thể hiện một cung bán nguyệt tại vùng tần số cao và hai cung không xác định rõ tại vùng tần số thấp. Màng sơn PU-CNT có hình dạng một cung tròn. Bên cạnh đó hai mẫu sơn PU-ZnO và PU-CNT/ZnO có hình dạng 1 cung chưa xác định rõ tại vùng tần số cao và 1 đường thẳng tại vùng tần số thấp. Sự khác nhau về hình dạng và giá trị tổng trở cho thấy bản chất của màng thay đổi khi thêm phụ gia nano ZnO, CNT hoặc CNT/ZnO. Giá trị tổng trở của màng sơn PU chứa phụ gia đều cao hơn giá trị tổng trở của màng sơn PU, chứng tỏ khả năng ngăn cách tốt hơn so với màng sơn PU.

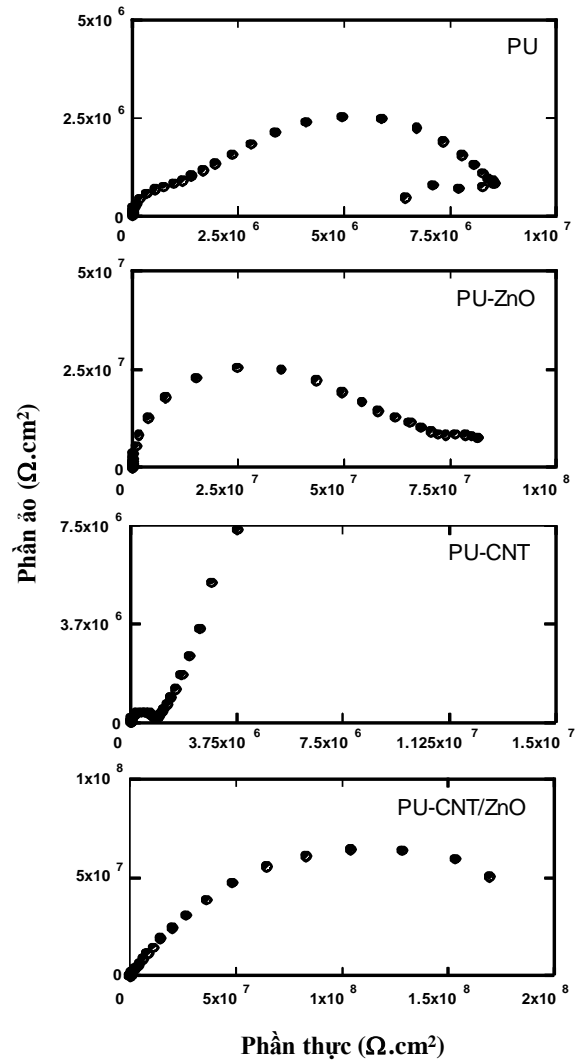
Hình 5 là phổ tổng trở của các màng sơn PU, PU-ZnO, PU-CNT và PU-CNT/ZnO sau 9 chu kỳ chiếu UV. So với phổ tổng trở trước khi thử nghiệm UV, hình dạng và giá trị tổng trở của các màng sơn PU và PU chứa phụ gia thay đổi nhiều. Phổ tổng trở

của PU đã hình thành hai cung rõ rệt; Phổ tổng trở của màng PU-CNT thể hiện hai phần, 1 cung bán nguyệt ở tần số cao, và 1 đường thẳng ở tần số thấp; Hai mẫu PU-ZnO và PU- CNT/ZnO phổ tổng trở chỉ có dạng một cung với giá trị tổng trở cao, giá trị tổng trở của PU-CNT/ZnO cao hơn giá trị tổng trở của màng PU-ZnO.

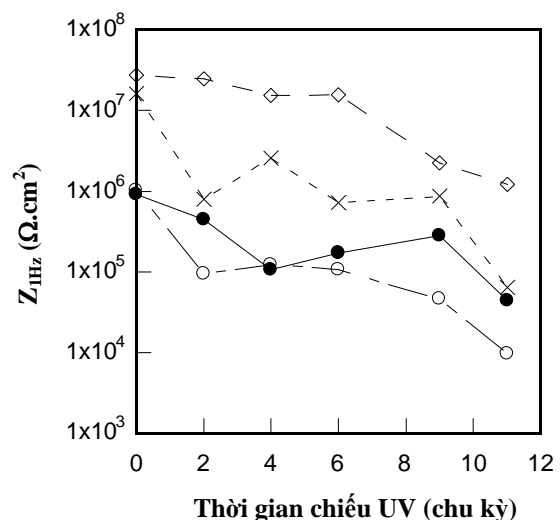


Hình 4: Phổ tổng trở của PU, PU-ZnO, PU-CNT và PU-CNT/ZnO trước khi chiếu UV

Sự suy giảm của các màng sơn PU và PU chứa phụ gia dưới tác động của UV được theo dõi thông qua việc sự biến đổi giá trị modun tổng trở tại tần số cao ($Z_{1\text{Hz}}$) của các màng sơn theo thời gian chiếu UV (hình 6). Hình 6 cho thấy giá trị $Z_{1\text{Hz}}$ của màng sơn PU giảm liên tục theo thời gian, màng sơn PU-ZnO giảm nhanh trong thời gian đầu rồi ổn định cho đến 9 chu kỳ chiếu UV, màng sơn PU-CNT giảm nhanh trong 4 chu kỳ đầu, sau đó ổn định cho đến 9 chu kỳ. Giá trị $Z_{1\text{Hz}}$ của mẫu sơn chứa CNT/ZnO cao hơn giá trị $Z_{1\text{Hz}}$ của mẫu sơn chứa ZnO và cao hơn hẳn so với các mẫu sơn PU và PU chứa CNT. Điều này cho thấy mẫu PU-CNT/ZnO có khả năng bảo vệ tốt nhất trong điều kiện tác động của tia UV.

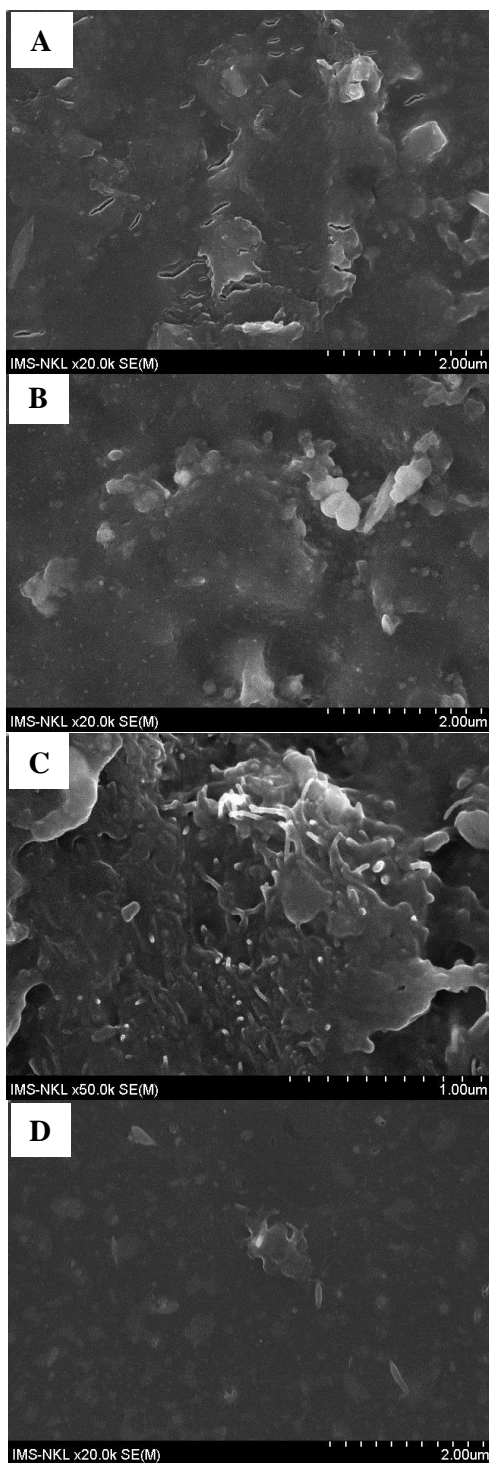


Hình 5: Phổ tổng trở của PU, PU-ZnO, PU-CNT và PU-CNT/ZnO sau 9 chu kỳ chiếu UV



Hình 6: Giá trị modun tổng trở tại tần số 1 Hz ($Z_{1\text{Hz}}$) của màng sơn PU (\circ), PU-ZnO (\times), PU-CNT (\bullet) và PU-CNT/ZnO (\diamond) theo thời gian chiếu UV

Hình 7 là ảnh SEM chụp bề mặt của màng sơn PU, PU-ZnO, PU-CNT và PU-CNT/ZnO sau 16 chu kỳ chiếu tia UV. Dưới tác động của tia UV, bề mặt của màng PU (hình 7A) xuất hiện các vết lõm và vết nứt tế vi, điều này có thể do các tia UV có năng lượng cao gây đứt mạch các mạch đại phân tử của PU [13].



Hình 7: Ảnh SEM chụp bề mặt màng PU (A), PU-ZnO(B) và PU-CNT (C), PU-CNT/ZnO sau 16 chu kỳ chiếu UV

Hình 7B và 7C là ảnh SEM của màng sơn PU-ZnO và PU-CNT. Bề mặt của màng PU chứa nano ZnO và CNT không xuất hiện các vết nứt như bề mặt của màng PU, tuy nhiên bề mặt của màng khá gồ ghề và xuất hiện các vết lõm xung quanh vùng biên giới các hạt ZnO và CNT. Điều này có thể do nano ZnO và CNT có khả năng hấp thụ tia UV làm giảm năng lượng phá hủy mạch đại phân tử PU, bề mặt màng sơn không xuất hiện các vết nứt [6, 7, 13]. Tuy nhiên ở xung quanh biên giới hạt PU vẫn bị phá hủy cục bộ dưới tác động của các tia UV. Hình 7D là ảnh SEM chụp bề mặt màng sơn PU chứa CNT/ZnO. Bề mặt màng không xuất hiện các vết nứt đồng thời cũng không thấy xuất hiện các vết lõm. Điều này chứng tỏ rằng dưới tác động của tia UV màng sơn vẫn chưa bị phá hủy. Điều này có thể là do sự che chắn và khả năng hấp thụ UV của CNT và ZnO cùng đồng thời phát huy. Cơ chế này cũng được nghiên cứu bằng phương pháp phổ IR.

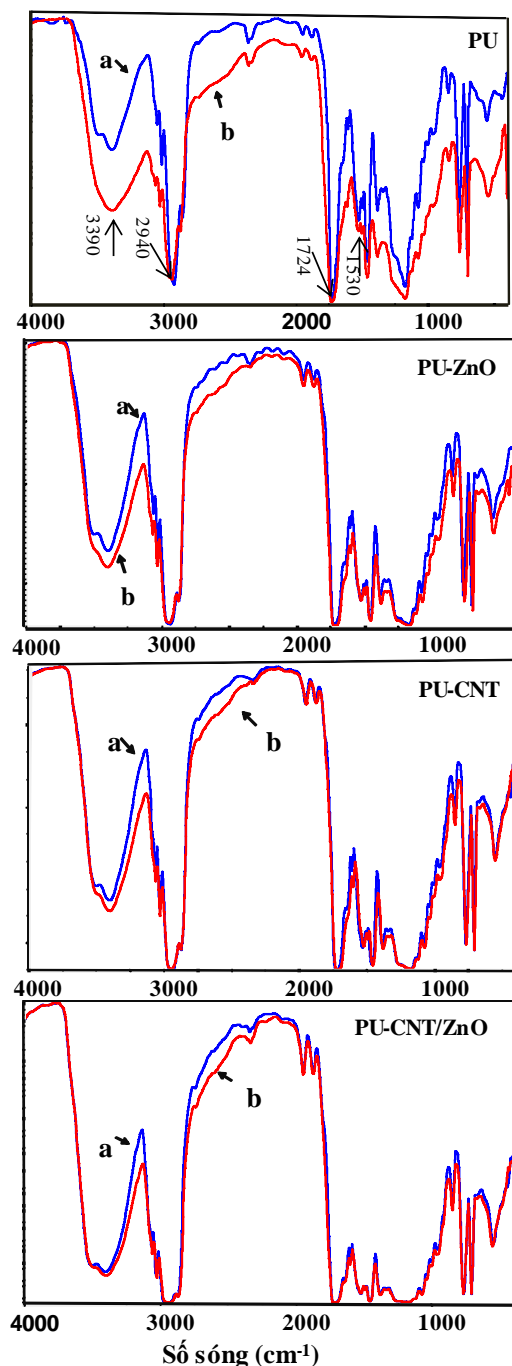
Cấu trúc của màng sơn PU và PU chứa phụ gia được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại, với cùng một điểm chiếu cố định trước và sau khi chiếu UV. Hình 8 là phổ hồng ngoại của màng PU, PU-ZnO và PU-CNT/ZnO trước và sau 16 chu kỳ chiếu UV.

Phổ hồng ngoại của màng sơn polyuretan nghiên cứu có các đỉnh hấp thụ 3390 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết -NH/OH , đỉnh 2940 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết -CH_2 của hydrocarbon mạch thẳng, đỉnh 1724 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết -C=O , 1530 cm^{-1} và 1250 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm liên kết C-N trong nhóm -C-NH . Sau 16 chu kỳ chiếu UV, đỉnh hấp thụ 3390 cm^{-1} mở rộng hơn so với trước khi chiếu UV do sự hình thành nhóm hydro peroxit -R-O-O-H [16]; trong khi đó đỉnh hấp thụ 2940 cm^{-1} vẫn không đổi. Chứng tỏ đã diễn ra sự oxi hóa cắt mạch của màng sơn polyuretan dưới tác động của tia UV.

Phổ hồng ngoại của màng sơn PU-ZnO, PU-CNT, đỉnh hấp thụ 3390 cm^{-1} sau khi chiếu UV mở rộng hơn so với trước khi chiếu UV nhưng vẫn nhỏ hơn so với sự mở rộng của của đỉnh 3390 cm^{-1} của phổ hồng ngoại của màng sơn PU, trong khi đó đỉnh hấp thụ 3390 cm^{-1} của màng PU-ZnO/CNT trước và sau khi chiếu UV gần như chùng khít, không có sự thay đổi nhiều, chứng tỏ màng sơn polyuretan chứa CNT/ZnO không bị cắt mạch dưới tác động của tia UV, kết quả này cũng phù hợp với kết quả quan sát được từ kính hiển vi điện tử quét.

Từ các kết quả nghiên cứu bằng hình ảnh SEM và phổ hồng ngoại, cơ chế suy giảm điện trở của màng PU dưới tác động UV là do sự phá hủy bề mặt của các mẫu, tạo ra các vết nứt tế vi, làm cho môi trường chất điện ly ngấm đến nền kim loại. Mẫu PU-CNT/ZnO ít chịu tác động của tia UV nhất, mẫu không bị nứt và khả năng ngăn cách của mẫu vẫn

tốt. Mẫu PU-ZnO và PU-CNT bề mặt tuy không bị nứt nhưng màng sơn bị bào mòn dưới tác động của tia UV, làm giảm khả năng ngăn cách của màng so với mẫu PU-CNT/ZnO.



Hình 8: Phổ hồng ngoại của màng PU, PU-ZnO và PU-CNT/ZnO trước và sau khi chiếu UV sau 16 chu kỳ chiếu UV

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo được nano CNT/ZnO, các hạt nano ZnO có cấu trúc tinh thể bát diện và có

kích thước khoảng 10 nano mét kết tủa đều đặn trên bề mặt CNT.

Sự có mặt của nanocompozit CNT/ZnO với hàm lượng nhỏ làm nâng cao đáng kể khả năng chịu UV của màng sơn polyuretan so với màng polyuretan chứa nano ZnO, CNT và màng polyuretan trong dẫn đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng polyuretan chứa CNT/ZnO dưới tác động của tia UV tốt hơn so với màng sơn polyuretan, màng sơn polyuretan chứa ZnO và CNT với cùng hàm lượng.

Lời cảm ơn. Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài VAST 03.05/15-16); kinh phí từ đề tài cấp cơ sở Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. R. Panda, D. Sahu, B. S. Acharya, P. Nayak. *High UV absorption efficiency of nanocrystalline ZnO synthesized by ultrasound assisted wet chemical method*, Current Applied Physics, **15**, 389-396 (2015).
2. Shailesh K. Dhoke, A. S. Khanna, T. Jai Mangal Sinha. *Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings*, Progress in Organic Coatings, **64**, 371-382 (2009).
3. Shailesh K. Dhoke, Rohit Bhandarib, A.S. Khanna. *Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties*, Progress in Organic Coatings, **64**, 39-46 (2009).
4. T. Xu, C. S. Xie. *Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property*, Progress in Organic Coatings, **46**, 297-301 (2003).
5. Aswini K. Mishra, Rama Shanker Mishra, Ramanuj Narayan, K.V.S.N. Raju. *Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions*, Progress in Organic Coatings, **67**, 405-413 (2010).
6. Ngo Thanh Dung, To Thi Xuan Hang, Nguyen Thuy Duong, Nguyen Thi Thuc Hien. *Synthesis of nano ZnO and application in polyurethane coating to improve the UV resistance*. Tạp chí Hóa học, **50(6B)**, 200-203 (2012).
7. Tô Thị Xuân Hằng, Ngô Thanh Dung, Trịnh Anh Trúc, Bùi Văn Trước, Đinh Thị Mai Thanh, Thái Hoàng. *Nghiên cứu ảnh hưởng của nano ZnO biến tính silan đến độ bền từ ngoại của lớp phủ polyuretan*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **51(3A)**, 271-278 (2013).
8. Bozena Czech, Waldemar Budab, Sylwia Pasieczna-Patkowskac, Patryk Oleszczuk. *MWCNT-TiO₂-SiO₂ nanocomposites possessing the photocatalytic activity*

- in *UVA and UVC*, Applied Catalysis B: Environmental, **162**, 564-572 (2015).
9. T. Filleter, R. A. Bernal, S. Li, and H. D. Espinosa. *Ultra-high Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles*, Adv. Mater., **25**, 2855-2860 (2011).
 10. Phạm Gia Vũ, Nguyễn Anh Sơn. *Nghiên cứu ảnh hưởng của sự oxy hóa bề mặt ống nano cacbon bằng hiđrô preroxit đến tính chất của lớp phủ epoxy nanocompozit*, Tạp chí Hoá học, **51(2AB)**, 576-580 (2013).
 11. Gia Vu Pham, Anh Truc Trinh, Thi Xuan Hang To, Thuy Duong Nguyen, Thu Trang Nguyen and Xuan Hoan Nguyen. *Incorporation of Fe₃O₄/CNTs nanocomposite in an epoxy coating for corrosion protection of carbon steel*. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., **5**, (7pp) (2014).
 12. Phạm Gia Vũ, Nguyễn Anh Sơn. *Nghiên cứu biến tính bề mặt ống nano cacbon bằng hợp chất silan để chế tạo lớp phủ epoxy nanocompozit bảo vệ chống ăn mòn cho thép cacbon*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **51**, 125-134 (2013).
 13. Phạm Gia Vũ, Vũ Kế Oánh, Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Thùy Dương. *Nghiên cứu chế tạo lớp phủ polyuretan nanocompozit clay - ống nanocarbon bền thời tiết*, Tạp chí Hoá học, **52(3)**, 367-371 (2014).
 14. Narayani Rajagopalan, A. S. Khanna. *Effect of size and morphology on UV-blocking property of nano ZnO in epoxy coating*, International Journal of Scientific and Research Publications, **3(4)** (2013).
 15. D. Sridevi and K. V. Rajendran. *Synthesis and optical characteristics of ZnO nanocrystals*, Bull. Mater. Sci., **32(2)**, 165-168 (2009).
 16. Clive H. Hare. *Paint film degradation mechanisms and control*, book, chapter 39, 333.

Liên hệ: Phạm Gia Vũ

Viện Kỹ thuật nhiệt đới
 Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
 Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
 E-mail: pgiavu@yahoo.com.