(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN**
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **2-0003338**

(51) **C01B 33/149**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00385
(22) 13/08/2020
(45) 25/09/2023 426
(43) 26/10/2020 391A1
(73) 1. Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (VN)
136 Xuân Thủy, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội
2. Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A13, số 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội
(72) Vũ Quốc Trung (VN); Nguyễn Thiên Vương (VN); Trần Thị Thùy Dương (VN); Nguyễn Thúy Chinh (VN); Nguyễn Thị Loan (VN); Lã Triều Dương (VN); Đường Khánh Linh (VN); Lê Trọng Lư (VN); Vũ Quốc Mạnh (VN); Vũ Huyền Diệu My (VN); Nguyễn Ngọc Linh (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU SILICA NANOCOMPOSIT ĐỂ LÀM PHỤ GIA ỔN ĐỊNH QUANG

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang, vật liệu nanocomposit theo giải pháp hữu ích được sản xuất trên cơ sở SiO_2 và poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol cho phép gia tăng độ bền lão hóa quang của polyme, thích hợp làm lớp phủ bảo vệ vật liệu polyme. Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích để làm chất ổn định quang, trong đó vật liệu này bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực vật liệu, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu silica (silic dioxit) nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang, vật liệu silica nanocomposit theo giải pháp hữu ích được sản xuất trên cơ sở SiO_2 và poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol thích hợp làm phụ gia tăng độ bền lão hóa quang của lớp phủ bảo vệ vật liệu polyme. Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích để làm chất ổn định quang, trong đó vật liệu này bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Sự xuất hiện của vật liệu gia cường với kích cỡ nano đã mở ra kỷ nguyên phát triển mới cho vật liệu polyme composit kỹ thuật. Khi các hạt nano phân tán trong nền polyme, chúng tạo ra diện tích tương tác khổng lồ giữa các tiểu phân nano với nền polyme, điều này giúp tăng cường mối liên kết giữa các mạch polyme, tạo ra các vật liệu mới với tính chất cơ lý cao và các chức năng đặc biệt. Hạt nano vô cơ được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, trong đó hạt nano silica được nghiên cứu và ứng dụng phổ biến nhất. Do có bề mặt riêng lớn và khả năng hấp thụ tia UV nên chúng được nghiên cứu sử dụng làm phụ gia hấp thụ tia UV bảo vệ quang cho các vật liệu polyme. Tuy nhiên, hạt nano silica chủ yếu hấp thụ UV trong giải bước sóng ngắn (từ 230-300 nm), việc tổng hợp các polythiophen trên nền chất mang SiO_2 có thể tạo ra loại hạt nanocomposit hấp thụ tia UV trong rải rộng từ bước sóng ngắn đến bước sóng dài (từ 240-380 nm) do đó có thể tăng cường hiệu quả ổn định quang của chúng.

Polyme dẫn có nhiều các tính năng quý và việc kết hợp polyme dẫn với một polyme khác có thể tạo ra vật liệu có chức năng đặc biệt. Phương pháp tổng hợp polyme hóa *in situ* có thể tạo ra vật liệu nanocomposit trên cơ sở polyme dẫn với chất phụ gia kích thước nano không những cải thiện rõ rệt khả năng phân tán của các chất phụ gia trong nền nhựa mà còn cải thiện được tính dẫn điện cũng như ngưỡng thẩm thấu của nanocomposit.

Việc kết hợp nanosilica với các polyme dẫn như polyryrrol và polyanilin cũng được quan tâm trong những năm gần đây. Các hạt nanocomposit này đã được dùng trong các cảm biến phát hiện các hydrocacbon đa vòng thơm trong nước.

Ảnh hưởng của các hạt nanosilica polyanilin đến tính chất cơ lý và tính chất điện của nền polyme polyuretan đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, tính chất cơ lý và tăng khả năng dẫn điện của vật liệu nanocompozit tăng lên rõ rệt khi kết hợp oligome anilin với hệ polyuretan/SiO_2 polyanilin. Các kết quả thu được đã chứng minh được rằng, khi kết hợp nanosilica và polyme dẫn vào nền polyme thông thường thì không những tính chất cơ lý mà tính chất điện của vật liệu nanocompozitpolyme dẫn/nanosilica được cải thiện rõ rệt.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của nanocomposit polyme dẫn kết hợp với các phụ gia nano trên nền nhựa epoxy cũng đã được nghiên cứu kỹ lưỡng tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nhóm tác giả Nguyễn Anh Sơn và cộng sự đã chế tạo thành công các hạt nanocomposit polyanilin (PANi) trên nền nano SiO_2 bằng phương pháp trùng hợp hóa học *in situ*. Các hạt nano SiO_2 đã được bọc hoàn toàn bởi polyme dẫn PAN. Khi đưa các hạt nanocomposit này vào màng sơn epoxy gốc nước với hàm lượng 30% so với khối lượng phần rắn của nhựa epoxy thì các hạt nanocomposit PANi/SiO_2 vẫn có khả năng phân tán tốt trong nền nhựa epoxy. Sự có mặt của SiO_2 đã cải thiện tính chất cơ lý và làm tăng điện trở bề mặt và khối của hệ epoxy PANi/SiO_2.

Một trong những nhược điểm của vật liệu polyme là lão hóa bởi quang. Do đó, các vật liệu, ví dụ sơn ngoài trời bị tác động mạnh bởi ánh sáng và do đó giảm tuổi thọ của sơn. Do đó, nhu cầu cần có những vật liệu nanocomposit có thể ứng dụng làm phụ gia bảo vệ vật liệu polyme, cụ thể là bảo vệ sơn trên nền polyme. Mặc dù poly-3-(2-benzothiazolyl)thiophen đã được tổng hợp và nghiên cứu trong tài liệu nêu trên, tuy nhiên hiệu suất tổng hợp để tạo nên vật liệu nanocomposit thấp và chưa có nghiên cứu liên quan đến việc tạo vật liệu nanocomposit trên cơ sở nanosilica và polythiophen để tạo vật liệu có khả năng tăng cường hấp phụ quang, bảo vệ vật liệu polyme nền trước tác động của tia tử ngoại.

Do đó, cần có nhu cầu phát triển vật liệu phụ gia có khả năng ổn quang, hấp thụ ánh sáng phổ rộng giúp bảo vệ lớp nền tốt hơn để làm phụ gia ổn định quang, để tăng độ bền lão hóa quang cho lớp phủ.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, cụ thể là giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang, vật liệu silica nanocomposit theo giải pháp hữu ích được sản xuất trên cơ sở SiO_2 và poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol thích hợp làm phụ gia tăng độ bền lão hóa quang của lớp phủ bảo vệ vật liệu polyme. Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó vật liệu này bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề cập đến cập đến quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt bằng cách hòa tan 4-hydroxybenzaldehyt với axit axetic theo tỷ lệ 1/10 (g/ml), tiếp đó bổ sung một lượng axit HNO_3 theo tỷ lệ HNO_3/4-hydroxybenzaldehyt là 2/5 thể tích/trọng lượng (g/ml) rồi khuấy trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 5°C trong 60 phút, lọc thu phần kết tủa rắn màu vàng, rửa sạch bằng nước, sấy khô thu được 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt;

b) tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol bằng cách phối trộn hỗn hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol với hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat với một lượng vừa đủ rồi siêu âm trong 1 phút với công suất 300W, tiếp đó tăng lên 450W và duy trì trong khoảng thời gian từ 3 đến 4 phút, sau đó tiến hành khuấy trộn và bổ sung etanol rồi duy trì nhiệt độ dung dịch nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C để tạo kết tủa, sau khi lọc thu phần kết tủa, rửa lại bằng etanol nóng thu được 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol dạng tinh thể;

c) tổng hợp 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit bằng cách hòa tan C_2H_5OH với HCl đặc ở 60°C theo tỷ lệ 2/3 thể tích/thể tích (v/v) để thu dung môi, tiếp đó bổ sung lần lượt khoảng 1% 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol và 1,5% bột sắt

tính theo lượng dung môi trọng lượng/thể tích (g/ml) rồi đun hồi lưu trong 6 giờ, sau khi làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, lọc thu phần chất rắn rồi rửa bằng metanol thu được 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit;

d) tổng hợp 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol bằng cách hòa tan 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt với axit axetic theo tỷ lệ 1:1 (mol/l) rồi siêu âm trong 14 phút với công suất 400W, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, sản phẩm được thu hồi, rửa bằng nước lạnh và kết tinh trong hệ dung môi etanol/nước tỷ lệ 4:1 thể tích/thể tích (v/v) thu được 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol dạng bột rắn màu xám xanh; và

e) thu vật liệu silica nanocomposit bằng cách phân tán SiO_2 có kích thước khoảng 10nm trong $CHCl_3$ theo tỷ lệ 1/10 (w/v) và khuấy đều đến khi thu được hỗn hợp đồng đều, tiếp đó hòa tan 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol với $CHCl_3$ theo tỷ lệ 1/50 (w/v) và nhỏ vào hỗn hợp SiO_2 trên theo tỷ lệ 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazol/SiO_2 là 1:1 trọng lượng/trọng lượng (w/w), sau khi khuấy trong 15 phút, sục khí N_2 để loại bỏ O_2, nhỏ dung dịch $FeCl_3$ hòa trong $CHCl_3$ nồng độ 5g/ml vào theo tỷ lệ $SiO_2/FeCl_3$ là 1/10 trọng lượng/trọng lượng (w/w) rồi tiếp tục khuấy và sục khí N_2 trong 6 giờ, tiếp đó lọc rửa phần chất rắn bằng metanol rồi chiết hồi lưu bằng dung môi metanol trong 3 ngày để loại tạp chất, sấy sản phẩm ở 100°C trong 24 giờ, thu được vật liệu silica nanocomposit bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol dạng hạt.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó ở bước tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol, hỗn hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol được phối trộn theo tỷ lệ mol là 1:1 và hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat có tỷ lệ *n*-hexan/etyl axetat là 1:1 theo thể tích.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó bước tổng hợp 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol, lượng 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt được phối trộn theo lệ mol là 1:1.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó vật liệu này bao gồm silica poly-

5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol có kích thước khoảng từ 10 đến 15nm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh FE-SEM của vật liệu nano SiO_2 nguyên liệu (SiO_2) và vật liệu silica nanocomposit thu được theo giải pháp hữu ích (SiO_2-LM09).

Hình 2 là biểu đồ phổ UV-Vis của vật liệu nano SiO_2 nguyên liệu (SiO_2) và vật liệu silica nanocomposit thu được theo giải pháp hữu ích (SiO_2-LM09).

Hình 3 là biểu đồ ảnh hưởng của vật liệu silica nanocomposit thu được theo giải pháp hữu ích (SiO_2LM09) đến sự thay đổi nhóm chức CH_2 trong thử nghiệm thời tiết gia tốc.

Hình 4 là ảnh FE-SEM của lớp phủ không chứa và chứa 2% vật liệu silica nanocomposit thu được theo giải pháp hữu ích (SiO_2-LM09) lúc ban đầu và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể có viện dẫn đến các hình vẽ, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang và vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình này.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit, trong đó vật liệu silica nanocomposit theo giải pháp hữu ích được sản xuất trên cơ sở SiO_2 và poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol thích hợp làm phụ gia tăng độ bền lão hóa quang của lớp phủ bảo vệ vật liệu polyme. Theo đó, quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước: a) tổng hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt; b) tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol; c) tổng hợp 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit; d) tổng hợp 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol; và e) thu vật liệu silica nanocomposit.

Trong bước tổng hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt, tiến hành hòa tan 4-hydroxybenzaldehyt với axit axetic theo tỷ lệ 1/10 trọng lượng/thể tích (g/ml). Lượng axit axetic được xác định đủ để hòa tan hoàn toàn hydroxybenzaldehyt để thuận lợi cho phản ứng với axit nitric. Tiếp đó, bổ sung một lượng dung dịch axit HNO_3 theo lượng 4-hydroxybenzaldehyt ở trên là 2/5 thể tích/trọng lượng (ml/g). Tiến hành khuấy trộn để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Điều kiện phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 5°C trong thời gian 60 phút. Quá trình này nhằm phản ứng xảy ra hoàn toàn và thuận lợi cho việc kết tủa sản phẩm. Sau khi phản ứng kết thúc, xuất hiện kết tủa rắn màu vàng. Lọc thu phần kết tủa, rửa sạch bằng nước, sau khi sấy khô thu được 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt.

Trong bước tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol, hỗn hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol được phối trộn theo tỷ lệ thích hợp. Theo các phương án ưu tiên, để hiệu suất phản ứng thu được tốt nhất, 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol được phối trộn theo tỷ lệ mol là 1:1 để tạo hỗn hợp. Dung môi được sử dụng là hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat. Theo đó, trước khi tổng hợp, tiến hành phối trộn *n*-hexan/etyl axetat tạo dung môi, theo phương án ưu tiên cụ thể, hệ dung môi được sử dụng trong bước tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol này có tỷ lệ *n*-hexan/etyl axetat là 1:1 theo thể tích.

Tiến hành phối trộn hỗn hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol với hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat với một lượng vừa đủ. Tiếp đó tiến hành siêu âm trong 1 phút với công suất 300W rồi tăng lên 450W và duy trì trong khoảng thời gian từ 3 đến 4 phút. Bằng thực nghiệm, các tác giả đã nhận thấy rằng, bằng kỹ thuật siêu âm hai bước, hiệu suất phản ứng giữa 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol tăng. Điều này giúp tăng hiệu suất của cả quá trình. Quá trình phản ứng còn được khuấy trộn để tăng hiệu suất phản ứng.

Quá trình phản ứng có thể được kiểm tra trên cơ sở sắc ký bản mỏng với hệ dung môi hexan/etyl axetat tỷ lệ 1:1 (thể tích/thể tích) để xác định thời điểm kết thúc phản ứng.

Hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat được sử dụng tốt nhất là có tỷ lệ *n*-hexan/etyl axetat là 1:1 theo thể tích.

Để thu sản phẩm 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol, tiến hành bổ sung một lượng etanol để tạo kết tủa. Quá trình tạo kết tủa được thực hiện trong điều kiện có mặt của etanol ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C, tốt nhất là 55°C. Do đó, quá trình này tốt nhất bổ sung etanol nóng kết hợp gia nhiệt để duy trì nhiệt độ của dung dịch phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C giúp kết tủa xảy ra nhanh chóng.

Sau khi kết tủa hình thành, tiến hành lọc thu phần kết tủa và rửa lại bằng etanol nóng thu được 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol dạng tinh thể.

Trong bước tổng hợp 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit, tiến hành hòa tan C_2H_5OH với HCl đặc ở 60°C theo tỷ lệ 2/3 thể tích/thể tích (v/v) để thu dung môi. Tiếp đó bổ sung một lượng 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol bằng khoảng 1% thể tích dung môi (g/ml) và khuấy đều. Cuối cùng, bổ sung từ từ một lượng bột sắt bằng1,5% thể tích dung môi (g/ml) rồi tiến hành đun hồi lưu trong 6 giờ để phản ứng xảy ra. Sau khi làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, lọc thu phần chất rắn rồi rửa lại bằng metanol để loại bỏ phần muối sắt thu được 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit.

Trong bước tổng hợp 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol, tiến hành hòa tan 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt. Theo một phương án ưu tiên, lượng 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt được phối trộn theo lệ mol là 1:1. Tiếp đó hòa tan hỗn hợp 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt này với một lượng axit axetic theo tỷ lệ 1:1 (mol/l) rồi tiến hành siêu âm. Quá trình này để tăng hiệu suất phản ứng và rút ngắn thời gian phản ứng. Bằng thực nghiệm, các tác giả xác định thời gian và công suất tối ưu trong quá trình này là trong 14 phút với công suất 400W. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, khoảng từ 17 đến 20 phút, sản phẩm được thu hồi, rửa bằng nước lạnh và kết tinh trong hệ dung môi etanol/nước tỷ lệ 4:1 (v/v). Sau khi lọc bỏ dung môi, thu được thu được 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol dạng bột rắn màu xám xanh.

Quá trình phản ứng có thể được kiểm tra trên cơ sở sắc ký bản mỏng với hệ dung môi hexan/etyl axetat tỷ lệ 1:1 (thể tích/thể tích) để xác định thời điểm kết thúc phản ứng.

Trong bước thu vật liệu silica nanocomposit, tiến hành phân tán SiO_2 trong $CHCl_3$ theo tỷ lệ 1/10 trọng lượng/thể tích (g/ml) và khuấy đều đến khi thu được hỗn hợp đồng đều. Theo một phương án ưu tiên, kích thước hạt SiO_2 nguyên liệu tốt nhất là khoảng 10nm. Tiếp đó hòa tan 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol với $CHCl_3$ theo tỷ lệ 1/50 trọng lượng/thể tích (g/ml). Tiến hành nhỏ từ từ dung dịch 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol trong $CHCl_3$ vào hỗn hợp SiO_2 thu được ở trên theo tỷ lệ 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazol/SiO_2 là 1:1 trọng lượng/trọng lượng (w/w).

Để quá trình phản ứng xảy ra hoàn toàn và tránh việc oxy hóa, sau khi khuấy trong 15 phút, tiến hành sục khí N_2 để loại bỏ O_2 rồi nhỏ từ từ dung dịch $FeCl_3$ đã được hòa trong $CHCl_3$ ở nồng độ 5g/ml. Lượng dung dịch $FeCl_3$ bổ sung vào dung dịch được tính theo lượng SiO_2 và $FeCl_3$. Cụ thể là theo tỷ lệ SiO_2/$FeCl_3$ là 1/10 trọng lượng/trọng lượng (w/w). Sau khi bổ sung dung dịch $FeCl_3$, tiếp tục khuấy và sục khí N_2 trong 6 giờ để phản ứng xảy ra. Cuối cùng, lọc rửa phần chất rắn kết tủa bằng metanol rồi chiết hồi lưu bằng dung môi metanol trong 3 ngày để loại tạp chất bao gồm các monome và dung môi dư. Tiến hành sấy sản phẩm ở 100°C trong 24 giờ, thu được vật liệu silica nanocomposit bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol dạng hạt.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó vật liệu này bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol. Vật liệu silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích có kích thước khoảng từ 10 đến 15nm. Vật liệu silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol có đỉnh hấp thụ ánh sáng cực đại mở rộng từ 240 đến 380 nm cho phép tăng cường hấp phụ quang, bảo vệ bề mặt vật liệu, cụ thể là vật liệu polyme, giảm tác động của ánh sáng.

Vật liệu silica nanocomposit thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích thích hợp sử dụng làm phụ gia tăng độ bền lão hóa quang của lớp phủ bảo vệ vật liệu polyme.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Sản xuất vật liệu silica nanocomposit

Hòa tan 5 gam 4-hydroxybenzaldehyt vào 50 ml axit axetic, tiếp đó nhỏ từ từ 2 ml axit HNO_3 đặc vào hỗn hợp và làm lạnh đến 2 °C rồi khuấy trộn đều trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp phản ứng tiếp tục được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 30 phút để thu được kết tủa màu vàng. Phần kết tủa màu vàng được lọc và rửa với nước nhiều lần, làm khô, thu được 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt. Hiệu suất phản ứng đạt 75%.

Phối trộn 2,505 gam 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt thu được ở trên với 1,845 gam 2-aminothiophenol với hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat rồi chuyển vào lò vi sóng, tiến hành siêu âm với công suất 300W trong 1 phút, tiếp đó tăng lên 450W và duy trì trong thời gian 4 phút. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng sắc ký bản mỏng trong hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat (1:1). Sau khi khuấy, bổ sung etanol nóng và duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ 60^0C để tạo kết tủa. Sản phẩm được lọc rửa bằng etanol nóng, thu được 4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol dạng tinh thể. Hiệu suất phản ứng đạt 90%.

Tiếp đó, hòa 20 ml C_2H_5OH và 30 ml HCl đặc vào bình cầu hai cổ, bổ sung 0,544 gam 4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol thu được ở trên và gia nhiệt đến 60^0C, sau đó bổ sung từ từ 0,784 gam bột Fe và đun hồi lưu trong 6 giờ. Sau đó, làm nguội hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ phòng. Lọc rửa kết tủa bằng metanol để loại muối sắt, thu được 2-amino-4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenol hydrochlori. Hiệu suất phản ứng đạt 85%.

Hòa tan 1 mmol 2-amino-4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 1mmol 3-thiophenecarbaldehyt với 2ml axit axetic. Tiếp đó siêu âm trong 14 phút với công suất 400W. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng sắc ký bản mỏng trong hệ dung môi hexan/etyl axetat (1:1). Thời gian phản ứng hoàn toàn trong 17 phút. Sản phẩm thô được thu hồi, rửa bằng nước lạnh và kết tinh trong hệ dung môi ethanol/nước tỷ lệ 4:1 (thể tích/thể tích), thu được hợp chất 5-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazol ở dạng chất rắn, dạng bột mịn màu xám xanh. Hiệu suất phản ứng đạt 85%.

Vật liệu nano SiO_2 nguyên liệu có kích thước khoảng 10nm được sấy ở 120 °C trong vòng 10 giờ để loại bỏ nước. Sau đó, khuấy đều hỗn hợp bao gồm 1 gam SiO_2 trong 10 ml $CHCl_3$ đã được làm khan bằng $MgSO_4$ trong bình cầu ba cổ đến khi đồng đều. Tiếp theo, hòa tan 0,1 gam 5-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazol thu được ở trên với 5ml $CHCl_3$ rồi nhỏ từ từ vào hỗn hợp SiO_2 trong chloroform thu được

ở trên. Hỗn hợp phản ứng tiếp tục được khuấy trong 15 phút, sau đó sục khí N_2 vào để loại bỏ O_2. Hòa tan 10 g $FeCl_3$ khan trong 2 ml $CHCl_3$ và nhỏ vào hỗn hợp phản ứng trong bình phản ứng ba cổ. Duy trì hỗn hợp phản ứng kết hợp sục khí và trong 6 giờ ở nhiệt độ phòng.

Chất rắn sau phản ứng được lọc, rửa sạch bằng metanol và đem chiết hồi lưu trên thiết bị Soxhlet bằng dung môi metanol trong 3 ngày để loại bỏ hoàn toàn tạp chất dư lượng chất phản ứng và chất xúc tác. Sản phẩm được sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ thu được sản phẩm dạng bột, màu nâu đất bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol. Mẫu silica nanocomposit này được ký hiệu là SiO_2-LM09 trong các thử nghiệm tiếp theo.

Ví dụ 2. Xác định đặc tính của vật liệu silica nanocomposit

Vật liệu thu được ở Ví dụ 1 được kiểm tra hình thái và cấu trúc hạt. Các thử nghiệm cho thấy mẫu nanocomposit có chứa nhóm chức –OH, Si–O, C=C–C=C, là hợp chất silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol (Mẫu SiO2-LM09).

Ảnh phân tích FE-SEM ở độ phóng đại 150.000 lần của các hạt nano SiO_2 ban đầu và vật liệu SiO_2-LM09 được trình bày trong Hình 1.

Kết quả từ Hình 1 cho thấy các hạt nano SiO_2 ban đầu (SiO_2) có kích thước khoảng 10 nm, còn vật liệu silica nanocomposit (SiO_2-LM09) có kích thước lớn hơn một chút khoảng 10-15 nm. Không có hiện tượng kết đám lớn đối với mẫu SiO_2-LM09 theo giải pháp hữu ích. Điều này có thể là do các poly-5-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazol được hình thành trên bề mặt hạt silica nên làm giảm lực liên kết H gây ra bởi các nhóm –OH trên bề mặt hạt silica.

Kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis được thể hiện trên Hình 2. Theo kết quả đo cho thấy hạt nano SiO_2 có đỉnh hấp thụ cực đại λ_{max} = 230 nm. Vật liệu SiO_2-LM09 theo giải pháp hữu ích có đỉnh hấp thụ cực đại mở rộng hơn, nằm trong trong khoảng 235 nm đến 240 nm, cho phép hấp phụ tia UV-Vis mạnh hơn và chuyển dịch về phía bước sóng dài, điều đó cho phép hấp phụ khoảng tới 240-380 nm.

Kết quả phân tích phổ tử ngoại - khả kiến cho thấy hạt nanocomposit SiO_2-LM09 có độ hấp thụ tia UV mạnh và rộng, trải dài từ vùng bước sóng ngắn đến bước sóng dài

(từ 240 đến 380 nm), chính vì vậy các hạt nanocomposit này được lựa chọn làm phụ gia ổn định quang cho lớp phủ hữu cơ với hy vọng có thể cải thiện độ bền lão hóa quang của lớp phủ.

Ví dụ 3. Xác định đặc tính ổn định quang của vật liệu silica nanocomposit

Để xác định khả năng ổn định quang của vật liệu silica nanocomposit, sử dụng vật liệu thu được ở Ví dụ 1 (SiO_2-LM09) làm chất phụ gia ổn quang cho sơn.

Tiến hành phối chế tạo các mẫu màng sơn nghiên cứu hiệu quả ổn định quang của các hạt silica nanocomposit. Thử nghiệm được tiến hành với sản phẩm SiO_2-LM09 thu được Ví dụ 1 với hàm lượng phối trộn khoảng 2 % do ở nồng độ cao hơn sẽ gây ra hiện tượng kết khối, làm giảm các tính chất khác của lớp phủ.

Vật liệu thử nghiệm là nhựa acrylic AC 216 được phối trộn 2% SiO_2-LM09 thu được từ Ví dụ 1. SiO_2-LM09 thu được từ Ví dụ 1 được phân tán trong nhựa nhũ tương bằng các phương pháp rung siêu âm trong 3 giờ. Để tăng cường khả năng tạo màng, chất hỗ trợ tạo màng Texanol (2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediolemonoisobutyrate) được sử dụng ở hàm lượng 3 % so với phần rắn của nhựa acrylic (là hàm lượng tối ưu theo khuyến cáo của nhà sản xuất). Nước cất được sử dụng ở hàm lượng 20 % theo trọng lượng trên tổng nhựa rắn. Tỷ lệ các thành phần trong các công thức sơn được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Tỷ lệ các thành phần trong các công thức sơn

TT	Các mẫu sơn	AC 261 (hàm rắn 50%)	Texanol (%)	SiO2-LM09 (%)	Nước cất (%)
1	TN 1	100	1,5	0	10
2	TN 2	100	1,5	1	10

Mẫu màng nhựa nghiên cứu được chế tạo bằng dụng cụ khung gạt chiều dày ERICHSEN MODEL 360, với chiều dày ướt là 60 µm trên bề mặt các tấm kính kích thước 100×70×2 mm. Sau 7 ngày để mẫu khô tự nhiên trong phòng thí nghiệm, màng nhựa phân tích hồng ngoại được tách khỏi tấm kính, sau đó gắn vào khung cửa sổ bằng vật liệu nhôm.

Thử nghiệm gia tốc thời tiết được tiến hành theo quy trình chuẩn, mô phỏng quá trình tác động của môi trường đến mẫu vật liệu thử nghiệm. Ảnh hưởng của mẫu SiO_2-LM09 đến sự biến đổi hóa học của lớp phủ trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Bảng tóm tắt dao động đặc trưng của lớp phủ acrylic không chứa và có chứa 2% SiO_2-LM09

STT	Số sóng (cm^{-1})	Dao động đặc trưng	Nhận xét	
			Cường độ	Sự thay đổi
1	3550-3443	ν của nhóm O-H ancol, axit, nhóm OH trên bề mặt hạt silica và H_2O	Yếu	Giảm
2	2960-2850	ν của C-H trong nhóm CH_3, CH_2	Mạnh	Giảm mạnh
3	1730	ν của C=O este	Mạnh	Không rõ ràng
4	1450	δ của C-H trong nhóm CH_3, CH_2	Mạnh	Giảm
5	1387	δ của C-H trong nhóm CH_3	Trung bình	Giảm
6	1250-1165	ν của C-O- trong nhóm este	Mạnh	Không rõ ràng

Từ bảng 2 cho thấy sự thay đổi cường độ hấp thụ phổ hồng ngoại đặc trưng cho các nhóm chức cấu trúc hóa học trong lớp phủ. Pic tại số sóng 2946 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm chức CH alkan giảm mạnh. Pic tại số sóng 1730 và1150 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm chức CO và C-O- thay đổi không rõ ràng và các hấp thụ hồng ngoại trong khoảng 3520-3440 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm chức OH giảm. Trong đó, pic tại số sóng 2946 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm chức CH alkan giảm có quy luật rõ ràng nhất nên được lựa chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu SiO2-LM09 đến sự biến đổi hóa học của lớp phủ dưới tác động của môi trường thời tiết gia tốc.

Kết quả nghiên cứu, đánh giá ảnh hưởng của vật liệu SiO_2-LM09 đến sự thay đổi nhóm chức CH_2 trong vật liệu sơn thử nghiệm thông qua quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc được trình bày Hình 3.

Từ đồ thị Hình 3 cho thấy nhóm chức CH_2 luôn giảm theo thời gian thử nghiệm. Nhóm CH_2 trong lớp phủ chứa 2% SiO_2-LM09 (TN2) suy giảm ít hơn trong khi lớp phủ không chứa SiO_2-LM09 (0% SiO_2-LM09: TN1) suy giảm nhiều hơn. Sau 48 chu kỳ thử nghiệm, nhóm CH_2 trong lớp phủ chứa 0% SiO_2-LM09 còn lại khoảng 85% trong khi nhóm CH_2 trong lớp phủ chứa 2% SiO_2-LM09 còn lại khoảng 89 %, nhiều hơn 4% so

với lớp phủ không chứa SiO_2-LM09. Như vậy có thể kết luận rằng, vật liệu SiO_2-LM09 thu được từ Ví dụ 1 theo giải pháp hữu ích đã làm tăng độ bền thời tiết cho lớp phủ.

Trong quá trình lão hóa thời tiết, lớp phủ có thể bị biến dạng, trương nở, rạn nứt, tạo lỗ xốp do sự thâm nhập nước vào bên trong lớp phủ, các liên kết hóa học có thể bị đứt gãy, các hợp chất thấp phân tử thoát ra khỏi màng. Tiến hành phân tích hình thái cấu trúc bằng phương pháp FE-SEM để đánh giá sự lão hóa của lớp phủ. Ảnh phân tích FE-SEM ở độ phóng đại 10.000 lần của các lớp phủ không chứa và chứa 2% SiO_2-LM09 lúc ban đầu và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc được trình bày trên Hình 4.

Từ kết quả trên Hình 4 cho thấy rằng sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc, lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương AC 261 không chứa vật liệu SiO_2-LM09 bị biến dạng phồng rộp và tạo thành các hố, trong khi lớp phủ chứa 2% SiO_2-LM09 thì không có sự thay đổi nhiều, chỉ bị bào mòn bề mặt làm lộ ra các hạt SiO_2-LM09 nhiều hơn. Điều này có thể giải thích như sau: trong quá trình thử nghiệm, các phân tử polyme bị biến đổi hóa học dưới tác động của tia tử ngoại, oxy, nhiệt, hơi ẩm và nước ngưng và các phân tử nước xâm nhập vào bên trong lớp phủ làm cho lớp phủ bị biến dạng phồng rộp, tạo ra các vết lõm trên bề mặt. Trong trường hợp lớp phủ chứa 2% SiO_2-LM09, lớp phủ có cấu trúc chặt chẽ và nhờ có sự che chắn của vật liệu SiO_2-LM09 nên nước khó xâm nhập vào bên trong. Ngoài ra, như được chứng minh trong Ví dụ 2, vật liệu SiO_2-LM09 thu được từ Ví dụ 1 theo giải pháp hữu ích đóng vài trò như một chất hấp thụ tia UV nên đã bảo vệ quang cho chất nền polyme acrylic chống lại tác động gây lão hóa của tia tử ngoại nên chỉ các phân tử polyme trên bề mặt lớp phủ bị lão hóa nhiều và sau khi các phần tử lão hóa bị rửa trôi bởi nước ngưng đã để lộ ra các hạt nanocomposit trong lớp phủ. Điều này cho thấy hiệu quả vượt trội của vật liệu SiO_2-LM09 thu được từ Ví dụ 1 theo giải pháp hữu ích trong sử dụng làm phụ gia ổn định quang cho vật liệu polyme.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất vật liệu silica nanocomposit, cụ thể là silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol kích thước nano từ 10-15 nm. Bằng cách tổng hợp *in situ* vật liệu trong điều kiện siêu âm, quy trình cho phép tăng hiệu suất phản ứng, giúp thu

được vật liệu silica nanocomposit kết hợp được cả đặc tính hấp thụ quang của nanosilica và polythiophen giúp thu được vật liệu hữu ích làm chất phụ gia ổn định quang, bảo vệ vật liệu nền polyme trước tác động lão hóa của ánh sáng.

Vật liệu nanosilica theo giải pháp hữu ích hữu ích làm chất phụ giả ổn định quang cho sơn ngoài trời, giúp tăng độ bền lão hóa quang cho lớp sơn do khả năng hấp phụ ánh sáng phổ rộng (từ 240 đến 380 nm), và khả năng bền trước tác động của thời tiết bởi vật liệu silica. Thử nghiệm đã chứng minh sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc, nhựa acrylic Ac 216 lớp phủ chứa 2% vẫn duy trì được tới 89% và đặc biệt là bề mặt của lớp phủ vẫn duy trì được cấu trúc, không bị phồng rộp, biến dạng. Điều này mở ra một khả năng hữu ích ứng dụng vật liệu silica nanocomposit làm chất phụ gia ổn quang cho vật liệu, cụ thể là ứng dụng làm phụ gia cho sơn bảo vệ ngoài trời.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu silica nanocomposit để làm phụ gia ổn định quang, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt bằng cách hòa tan 4-hydroxybenzaldehyt với axit axetic theo tỷ lệ 1/10 (g/ml), tiếp đó bổ sung một lượng axit HNO_3 theo tỷ lệ HNO_3/4-hydroxybenzaldehyt là 2/5 (ml/g) rồi khuấy trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 5°C trong 60 phút, lọc thu phần kết tủa rắn màu vàng, rửa sạch bằng nước, sấy khô thu được 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt;

b) tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol bằng cách phối trộn hỗn hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol với hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat với một lượng vừa đủ rồi siêu âm trong 1 phút với công suất 300W, tiếp đó tăng lên 450W và duy trì trong khoảng thời gian từ 3 đến 4 phút, sau đó tiến hành khuấy trộn và bổ sung etanol rồi duy trì nhiệt độ dung dịch nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C để tạo kết tủa, sau khi lọc thu phần kết tủa, rửa lại bằng etanol nóng thu được 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol dạng tinh thể;

c) tổng hợp 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit bằng cách hòa tan C_2H_5OH với HCl đặc ở 60°C theo tỷ lệ 2/3 (v/v) để thu dung môi, tiếp đó bổ sung lần lượt khoảng 1% 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol và 1,5% bột sắt tính theo lượng dung môi (g/ml) rồi đun hồi lưu trong 6 giờ, sau khi làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, lọc thu phần chất rắn rồi rửa bằng metanol thu được 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit;

d) tổng hợp 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol bằng cách hòa tan 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt với axit axetic theo tỷ lệ 1:1 (mol/l) rồi siêu âm trong 14 phút với công suất 400W, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, sản phẩm được thu hồi, rửa bằng nước lạnh và kết tinh trong hệ dung môi etanol/nước tỷ lệ 4:1 (v/v) thu được 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol dạng bột rắn màu xám xanh; và

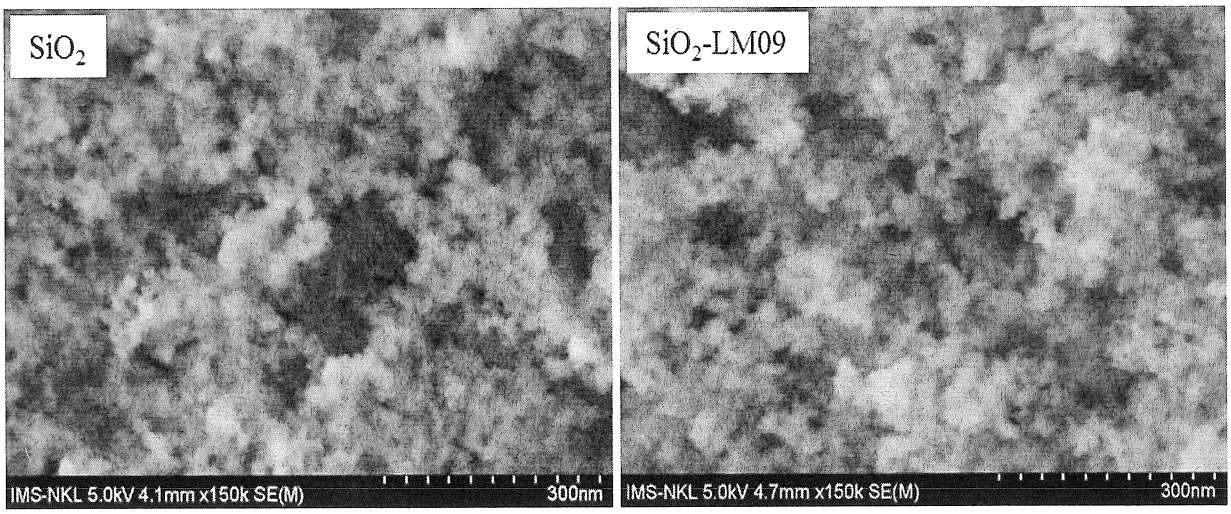
e) thu vật liệu silica nanocomposit bằng cách phân tán SiO_2 có kích thước khoảng 10nm trong $CHCl_3$ theo tỷ lệ 1/10 (g/ml) và khuấy đều đến khi thu được hỗn hợp đồng đều, tiếp đó hòa tan 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol với $CHCl_3$

theo tỷ lệ 1/50 (g/ml) và nhỏ vào hỗn hợp SiO_2 trên theo tỷ lệ 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazol/SiO_2 là 1:1 (w/w), sau khi khuấy trong 15 phút, sục khí N_2 để loại bỏ O_2, nhỏ dung dịch $FeCl_3$ hòa trong $CHCl_3$ nồng độ 5g/ml vào theo tỷ lệ SiO_2/$FeCl_3$ là 1/10 (w/w) rồi tiếp tục khuấy và sục khí N_2 trong 6 giờ, tiếp đó lọc rửa phần chất rắn bằng metanol rồi chiết hồi lưu bằng dung môi metanol trong 3 ngày để loại tạp chất, sấy sản phẩm ở 100°C trong 24 giờ, thu được vật liệu silica nanocomposit bao gồm silica poly-5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol dạng hạt.

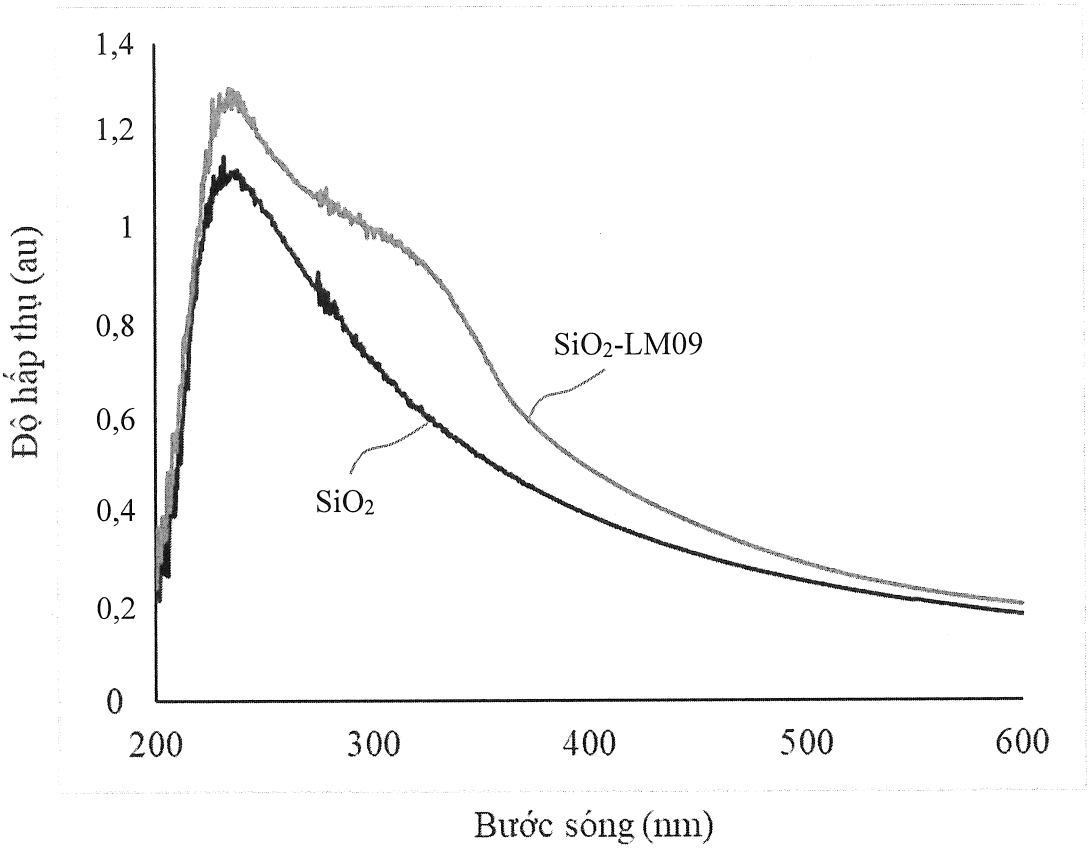
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước b) tổng hợp 4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-nitrophenol hỗn hợp 4-hydroxy-3-nitrobenzaldehyt và 2-aminothiophenol được phối trộn theo tỷ lệ mol là 1:1 và hệ dung môi *n*-hexan/etyl axetat có tỷ lệ *n*-hexan/etyl axetat là 1:1 theo thể tích.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước d) tổng hợp 5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazol, lượng 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydroclorit và 3-thiophenecarbaldehyt được phối trộn theo lệ mol là 1:1.

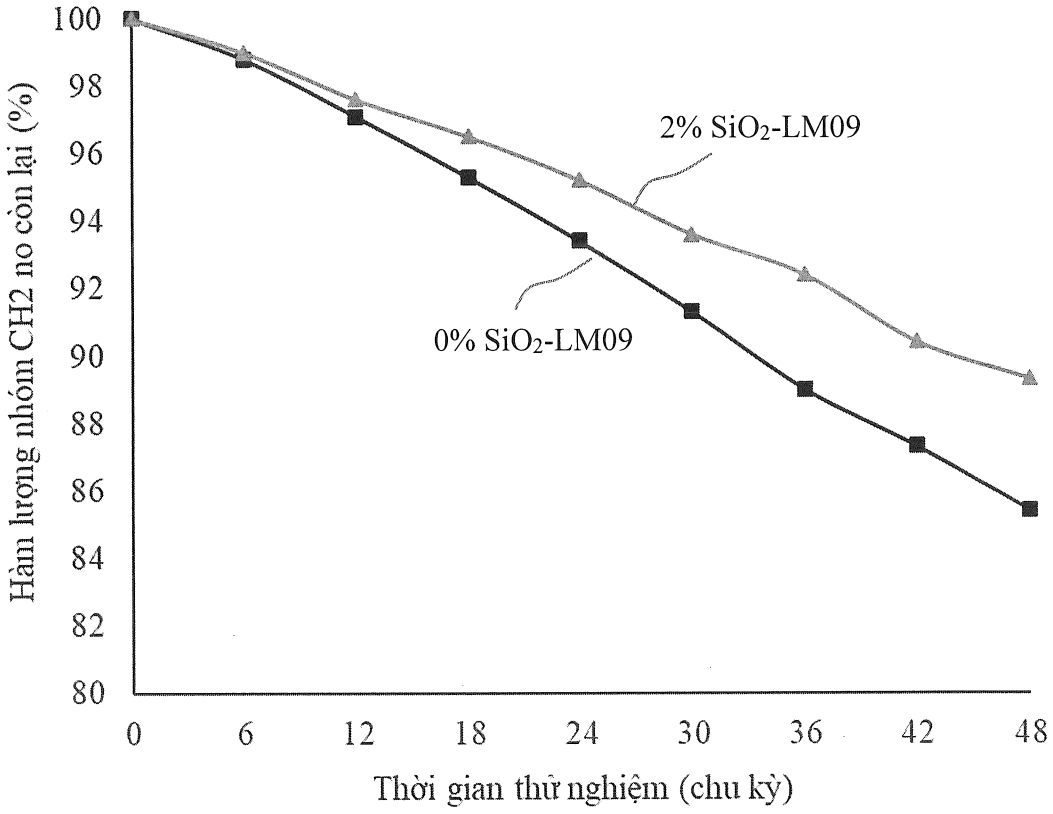
HÌNH 1


SiO2
IMS-NKL 5.0kV 4.1mm x150k SE(M)
300nm
SiO2-LM09
IMS-NKL 5.0kV 4.7mm x150k SE(M)
300nm

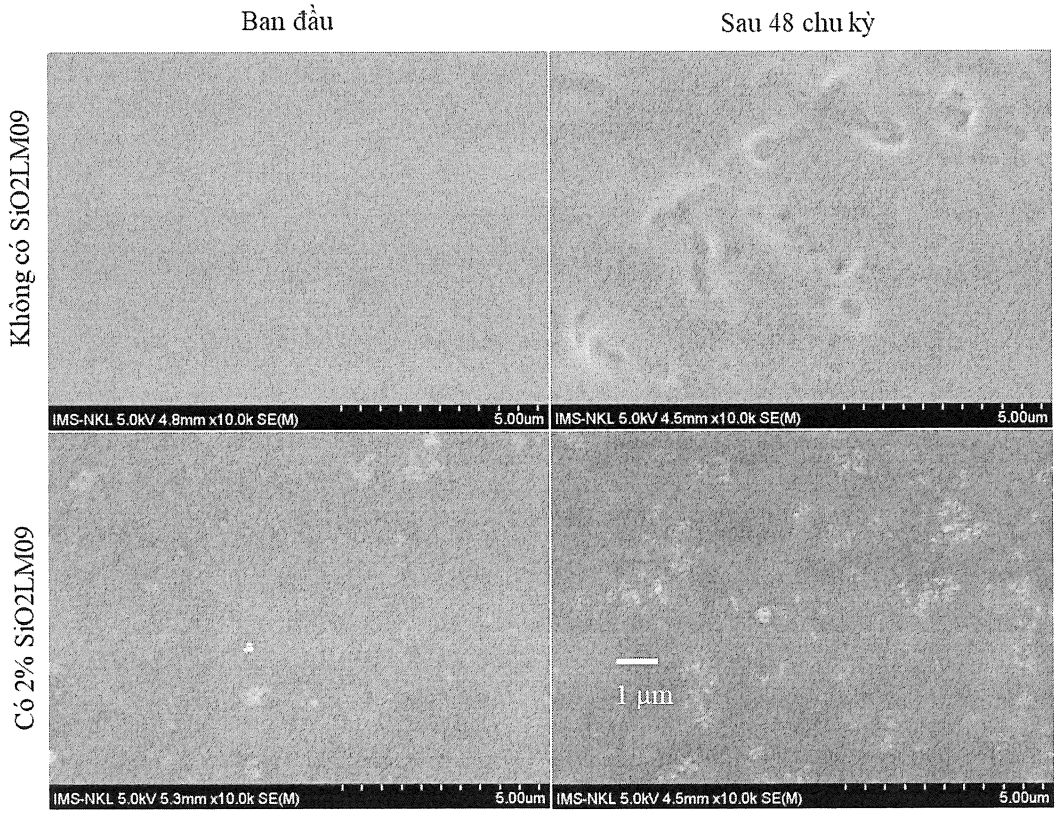
HÌNH 2


1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Độ hấp thụ (au)
SiO2-LM09
SiO2
200
300
400
500
600
Bước sóng (nm)

HÌNH 3


100
98
96
94
92
90
88
86
84
82
80
Hàm lượng nhóm CH2 no còn lại (%)
2% SiO2-LM09
0% SiO2-LM09
0
6
12
18
24
30
36
42
48
Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

HÌNH 4


Ban đầu
Sau 48 chu kỳ
Không có SiO2LM09
Có 2% SiO2LM09
IMS-NKL 5.0kV 4.8mm x10.0k SE(M)
5.00um
IMS-NKL 5.0kV 4.5mm x10.0k SE(M)
5.00um
IMS-NKL 5.0kV 5.3mm x10.0k SE(M)
5.00um
IMS-NKL 5.0kV 4.5mm x10.0k SE(M)
5.00um
1 µm