

Tổng hợp graphene từ graphite oxide giãn nở nhiệt và hydrazine từ đó ứng dụng trong chế tạo nanocomposite PMMA/graphene

- Nguyễn Tường Vy
- Huỳnh Lập Trung
- Mai Thanh Tâm
- Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 01 tháng 12 năm 2015, nhận đăng ngày 02 tháng 12 năm 2016)

TÓM TẮT

Vật liệu nanocomposite polymethylmethacrylate (PMMA) được tổng hợp từ graphene bằng phương pháp nhũ tương in situ có các tính chất vượt trội hơn so với PMMA trắng. Nhiệt độ T_g tăng từ 5-8 °C, nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng hơn 50 °C, độ cứng tăng gần 46 %, độ dẫn điện đạt gần 30,67 S/m. Quá trình khử graphene oxide tách bóc trong nanocomposite TGO-PMMA sau khi tổng hợp cho thấy những hiệu quả hơn hẳn so

với việc khử graphene oxide tách bóc trước rồi sau đó mới tiến hành tổng hợp nanocomposite. Sự khác biệt này được thể hiện rất rõ qua hình thái và cấu trúc của các mẫu nanocomposite (kính hiển vi điện tử (SEM)) từ đó dẫn đến những khác nhau trong tính chất cũng như những thay đổi so với PMMA trắng ban đầu, mở ra những hướng ứng dụng mới cho vật liệu nanocomposite thu được.

Từ khóa: graphite oxide, giãn nở nhiệt, hydrazine, nanocomposite, polymethylmethacrylate

MỞ ĐẦU

Graphene là một trong những vật liệu thú vị đã thu hút sự đầu tư nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới với nhiều hướng ứng dụng mới có tiềm năng to lớn. Graphene được xem là vật liệu nano hai chiều, trong đó các nguyên tử carbon có trạng thái tập chùng sp^2 được sắp xếp trong mạng lưới như tổ ong, chiều dày mỗi tấm graphene là 0,35-1 nm [1]. Một trong những đặc tính quan trọng nhất của graphene là khả năng dẫn điện, đóng vai trò như những hạt tải phi khối lượng (hay còn gọi là Dirac fermions) [2]. Graphene còn được xem như là bán kim loại mà năng lượng vùng cấm của nó hầu như không tồn tại, độ dẫn điện của graphene giảm dần theo số lượng lớp graphene [3]. Graphene có độ truyền qua cao (~98 %), độ hấp thụ ánh sáng trắng của huyền phù đơn lớp graphene là 2,3 % với cường

độ phản xạ không đáng kể (<0,1 %), độ hấp thụ ánh sáng tăng tuyến tính theo số lớp graphene [3]. Ngoài ra, graphene còn có khả năng dẫn nhiệt tốt, ở nhiệt độ phòng giá trị này được xác định vào khoảng 3000–5000 Wm⁻¹K⁻¹ [3]. Bằng cách sử dụng kính hiển vi lực nguyên tử AFM có thể xác định được các tính chất cơ nội tại của đơn lớp graphene và graphene oxide, trong đó graphene có sức bền phá vỡ là 42 Nm⁻¹ và modul young là 1 Tpa [4].

Để tổng hợp graphene có rất nhiều phương pháp, từ đơn giản như khử nhiệt, hóa chất cho đến phức tạp như các phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)...Tuy nhiên gần đây các nghiên cứu việc kết hợp khử trong tổng hợp graphene bước đầu cho thấy những kết quả khả quan trong việc bổ sung hiệu quả cho nhau nhất là theo con

đường tổng hợp graphene trong pha lỏng [5]. Trong đó có thể thấy nhiệt độ được chứng minh là có hiệu quả trong việc khử các nhóm hydroxyl, carboxyl [6] hoặc tác nhân hydrazine với các nhóm epoxy [7] trên bề mặt graphene oxide.

Hiện nay, vật liệu graphene được ứng dụng trong lĩnh vực chế tạo vật liệu polymer nanocomposite trên nhiều loại nhựa nền khác nhau [3]. Một trong những hướng nghiên cứu điển hình là chế tạo vật liệu PMMA/graphene nanocomposite, tuy nhiên các nghiên cứu cho thấy mức độ phân tán của graphene tinh khiết rất kém trong ma trận của PMMA dẫn đến khó đạt được trạng thái tách bóc hoàn toàn trong nanocomposite. Sự phân tán của graphene phụ thuộc vào các yếu tố như loại chất biến tính sử dụng, kỹ thuật tổng hợp composite, các nhóm chức phân cực trong ma trận polymer [8-11].

Nhìn chung có hai phương pháp chủ yếu để chế tạo vật liệu PMMA/graphene nanocomposite. Phương pháp khử trước là phương pháp được sử dụng phổ biến trong các quy trình chế tạo polymer nanocomposite. Graphene oxide khử (RGO) được phân tán trực tiếp vào trong ma trận của polymer thông qua quá trình trộn nóng chảy hay phân tán trong dung môi hữu cơ. Phương pháp này thường được áp dụng với các polymer không phân cực như PP, PS [12] và cao su thiên nhiên [13, 14]. Tuy nhiên PMMA là một polymer tương đối phân cực nên thường ít được tổng hợp bằng phương pháp này. Phương pháp khử sau là con đường thuận lợi hơn trong chế tạo PMMA/graphene nanocomposite. Trước tiên GO được phân tán vào trong nhũ tương PMMA, sau đó được khử bằng tác chất NaBH_4 hoặc hydrazine để hoàn nguyên lại cấu trúc graphene trong ma trận của PMMA. Việc đưa thêm pha gia cường graphene vào PMMA này hứa hẹn góp phần cải thiện được đáng kể một số tính chất của loại nhựa nền này nhằm mở rộng thêm phạm vi ứng dụng của vật liệu tạo thành.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Graphite dạng vảy (LIMITED, Nhật), KMnO_4 (Trung Quốc), NaNO_3 (Trung Quốc), H_2SO_4 (Trung Quốc), H_2O_2 (Trung Quốc), HCl (Trung Quốc), acetone (Chemsol-Việt Nam), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merk- Đức), NaHSO_3 (Trung Quốc), metanol (Chemsol-Việt Nam), hydrazine monohydrate (Merk-Đức), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) (Sigma Alrich-Mỹ), tetrahydrofuran (Merk- Đức), dimethyl formamid (Propalo-Mỹ), các chất sử dụng như khi được mua về. Methyl methacrylate (MMA) (Merk-Đức), được chưng cất lại nhằm loại bỏ chất ức chế.

Các thiết bị chính

Thanh siêu âm (UP400S-ELMA), máy li tâm (EBA-21, Hettich), máy trộn hai trục Minilab (Thermo, Đức), máy lưu biến (Gemini HR^{nano}, Mỹ) mẫu ở dạng thanh có kích thước 74 mm×10 mm×1 mm quét từ 40-180 °C, thời gian 10 phút, tần số 2 Hz, độ biến dạng 0,0005 %.

Thiết bị phân tích phổ hồng ngoại (FTIR). Tất cả các mẫu đều ở dạng bột, sấy ở 80 °C, 24 h trước khi được phân tích trên thiết bị EQUINOX 55, Bruker.

Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của các mẫu nghiên cứu. Các mẫu graphite, GO, TGO và RTGO có dạng bột được quét góc 2θ từ 2 ° đến 30 ° với bước chuyển 0,03 °/giây. Riêng mẫu composite có dạng màng được quét góc 2θ từ 2 ° đến 30 ° với bước chuyển 0,03 °/giây.

Máy phân tích nhiệt trọng lượng (TGA, Universal V4.5A TA) các mẫu graphene và composite được chuẩn bị ở dạng bột, sấy ở 80 °C, 24 h trước khi phân tích trên thiết bị từ nhiệt độ phòng đến 800 °C, tốc độ 10 °C/phút trong môi trường khí trơ ở nhiệt độ phòng và các thiết bị hỗ trợ khác.

Khử graphene oxide bằng nhiệt độ và tác nhân hydrazine

Tổng hợp graphene oxide (GO): GO được tổng hợp từ graphite tinh khiết dạng vảy và được tiến hành oxy hóa với các chất oxy hóa mạnh như KMnO_4 , H_2SO_4 , NaNO_3 và H_2O_2 theo phương pháp Hummers [15].

Khử nhiệt graphene oxide tạo graphite oxide khử nhiệt (TGO): GO phải được nghiền mịn đến kích thước qua rây 120 mesh, sau đó được cho vào ống nghiệm thủy tinh có lắp van khí và tiến hành rút chân không. Hệ được rút chân không khoảng 10 phút để loại hoàn toàn không khí trong môi trường phản ứng. Sau đó dẫn khí N_2 vào hệ, tiến hành nâng nhiệt nhanh đến khoảng 250–300 °C phản ứng diễn ra trong vòng 2 phút.

Khử TGO bằng hydrazine (RTGO): 0,40 g TGO được phân tán trong 200,00 g dung dịch sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) 2 % dưới tác dụng của siêu âm, sau đó dung dịch NH_3 25 % được thêm từ từ vào hệ đến khi pH=10. Sau đó toàn bộ hệ phân tán được cho vào bình cầu 500 mL, cùng lúc đó 4,00 g hydrazine được thêm vào hệ khuấy đều, khí nitrogen sục trong vòng 15 phút. Hệ được giữ kín trong môi trường khí trơ nhằm tránh ảnh hưởng bởi khí oxygen trong suốt quá trình khử. Hệ phản ứng được đun hoàn lưu, khuấy từ trong 24 giờ ở 100 °C. Sau khi phản ứng kết thúc hỗn hợp sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng rồi kết tủa bằng HCl 5 %. Sau cùng sản phẩm khử được lọc áp suất kém, rửa nhiều lần bằng nước cất và acetone (đến khi pH nước rửa về trung tính).

Tổng hợp nanocomposite bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương

Tổng hợp nanocomposite trên nền PMMA với wt 10 % RTGO trực tiếp từ sản phẩm khử RTGO

Tổng hợp nanocomposite gián tiếp từ TGO tạo R(TGO-PMMA) (khử sau): Cân 0,60 g TGO được phân tán trong 300,00 g dung dịch nước và

chất hoạt động bề mặt SDBS hàm lượng 2 % bằng cách siêu âm 1 giờ. Trong giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp pH của dung dịch được giữ ổn định ở khoảng pH 8–9 bằng hệ đệm muối phosphate để tạo điều kiện thuận lợi cho TGO phân tán tốt trong môi trường phản ứng. Sau đó chuyển toàn bộ tác chất vào bình cầu 500 mL đồng thời thêm 6,00 g monomer MMA vào, lắp hệ kín sục khí nitrogen và cho khuấy cơ trong 30 phút. Sau đó thêm 0,06 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ và $0,06 \cdot 10^{-1} \text{g}$ NaHSO_3 khuấy mạnh ở 80 °C. Phản ứng polymer hóa được thực hiện trong 6 giờ. Sau đó tiếp tục thêm 6,00 mL hydrazine monohydrate vào hệ (tỷ lệ TGO: hydrazine monohydrate=1:10), tiếp tục phản ứng trong 16 giờ ở 90 °C. Cuối cùng sản phẩm được rửa nhiều lần bằng dung dịch methanol 50 % để loại SDBS còn lại sau quá trình polymer hóa. Mẫu composite được làm khô ở 80 °C 24 giờ trong tủ sấy chân không.

Tổng hợp nanocomposite trực tiếp từ RTGO tạo (RTGO-PMMA) (khử trước): quy trình tiến hành tương tự như trong tổng hợp khử sau tạo R(TGO-PMMA). Tuy nhiên RTGO được đưa vào trong hệ tổng hợp nhũ tương nanocomposite RTGO-PMMA và không có giai đoạn khử với hydrazine.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

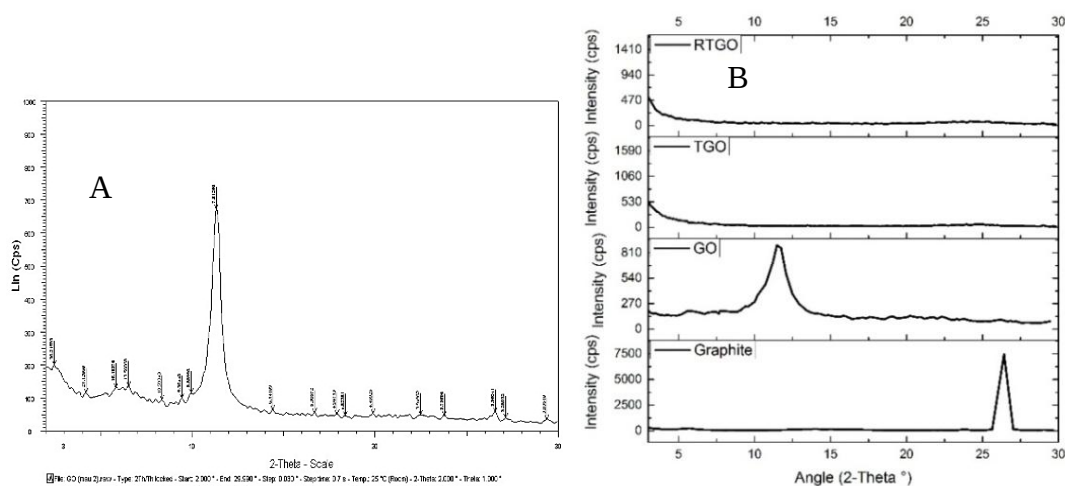
Kết quả phân tích các mẫu khử

Kết quả XRD

Giản đồ XRD của graphite có một mũi với cường độ cao tại $2\theta = 26^\circ$ ứng với $d_{002} = 3,37211$ Å. Bề rộng của mũi hẹp, cường độ mũi cao chứng tỏ graphite có cấu trúc tinh thể hoàn hảo với khoảng cách giữa hai lớp liên tiếp khoảng 3,37 Å. Sau quá trình oxy hóa graphite bằng các tác nhân oxy hóa mạnh như H_2SO_4 , KMnO_4 , NaNO_3 tổng hợp GO, làm xuất hiện các nhóm chức phân cực trên bề mặt của sản phẩm tạo thành. Điều này làm cho giản đồ XRD của GO xuất hiện mũi có cường độ cao tại $2\theta \approx 11^\circ$, tương ứng với $d_{002} \approx 7,82$ Å, (Hình 1A và 1B).

Mũi rộng cho thấy các lớp không được sắp xếp trật tự so với graphite ban đầu. Từ kết quả XRD (Hình 1), cho thấy GO sau quá trình khử một giai đoạn bằng nhiệt (TGO) hoặc mẫu khử kết hợp (RTGO) đều cho thấy có hiện tượng mất mũi kết tinh tại $2\theta \approx 11^\circ$ như trong giản đồ của GO, cũng

như không có sự xuất hiện trở lại của mũi $2\theta \approx 26^\circ$ như trong giản đồ của graphite. Điều này cho thấy các quá trình khử đã làm mất cấu trúc kết tinh của GO ban đầu, đồng thời cũng cho thấy không có sự tụ tập lại của các lớp graphite sau quá trình khử.

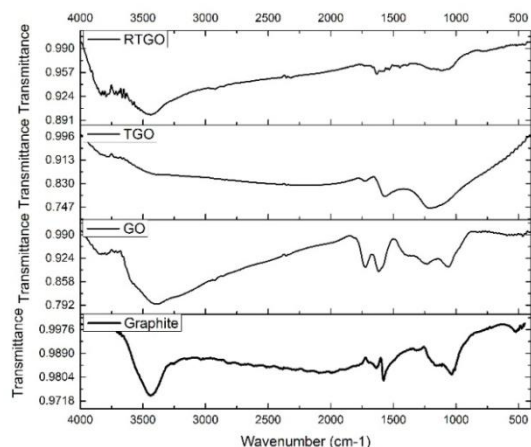


Hình 1. A. Giản đồ XRD của GO, TGO, RTGO và graphite; B. Giản đồ XRD của mẫu GO

Kết quả phổ hồng ngoại FTIR

Việc khử đơn giản bằng nhiệt độ (Hình 2) hoặc kết hợp hydrazine (Hình 2) sản phẩm cho thấy mũi đặc trưng của GO (Hình 2) vẫn còn hiện diện trên phổ đồ IR của các mẫu TGO và RTGO, nhưng xuất hiện các tín hiệu yếu hơn như các mũi hấp thụ ở vị trí khoảng $3382,23\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm hydroxyl hoặc hai mũi ở $1230,04\text{ cm}^{-1}$ và $1067,62\text{ cm}^{-1}$, mũi đặc trưng cho dao động của nhóm ether (C-O) [15-17] nhất là trong phổ IR của TGO, sự biến mất của mũi khoảng $1724,13\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm carbonyl, có thể là của các nhóm aldehyde, acide hoặc xetone trên bề mặt GO. Điều này cho

thấy khó có thể loại bỏ hoàn toàn các nhóm chức phân cực trên bề mặt GO nếu chỉ sử dụng hydrazine là tác nhân duy nhất cho quá trình khử. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu trước đó của nhóm tác giả Sasha Stankovich [18]. Tuy nhiên những kết quả này cũng phản ánh được hiệu quả của các tác nhân khử nhiệt và hydrazine trong việc loại bỏ được một phần các nhóm chức phân cực trên bề mặt của GO và hiệu quả của việc kết hợp hai tác nhân khử cho phổ hồng ngoại cũng khá tương đồng và hầu như không mang nhóm chức phân cực của graphite (Hình 2).

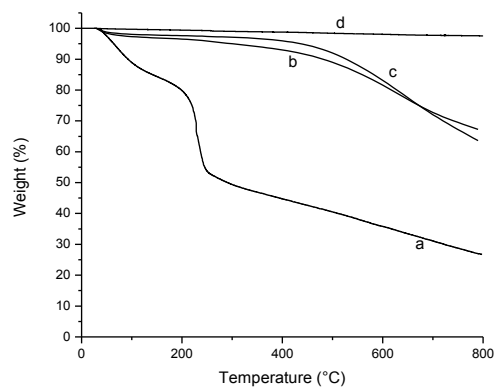


Hình 2. Quang phổ hồng ngoại của GO, TGO, RTGO và graphite

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Giản đồ TGA của GO có thể được chia thành bốn vùng phân hủy nhiệt chính (đường a - Hình 3). Ở giai đoạn đầu từ nhiệt độ phòng đến 150 °C có sự giảm khoảng 15 % khối lượng do sự giải hấp của nước, dung môi acetone và khí CO₂ trong khoang. Giai đoạn tiếp theo trong khoảng nhiệt độ từ 150–300 °C là giai đoạn khử nhiệt mạnh nhất của các nhóm chức kém bền trên bề mặt GO như –OH, C=O, COOH tạo thành khí CO, CO₂. Việc khử các nhóm chức thành khí CO, CO₂ tương ứng với việc giảm khoảng 30 % khối lượng của sản phẩm trên giản đồ TGA, đồng thời GO được tách bóc do áp suất từ khí CO và CO₂ sinh ra trong khoang do quá trình khử nhiệt các nhóm chức. TGA là một công cụ hiệu quả để phát hiện có sự thay đổi cấu trúc của sản phẩm do quá trình khử nhiệt gây ra, điều này cũng là cơ sở để chúng tôi tiến hành mẫu khử nhiệt TGO trong nghiên cứu. Giai đoạn ba bắt đầu từ 300–500 °C

với độ dốc giảm chậm và đều hơn, có thể trong giai đoạn này tiếp tục diễn ra các quá trình phân hủy của các nhóm chức còn sót lại trên bề mặt của GO. Giai đoạn sau cùng là giai đoạn từ 500–800 °C được xem là giai đoạn cracking của sườn carbon, do rất ít có nhóm chức nào trên bề mặt GO còn bền được tới nhiệt độ này [16]. Khác với GO, giản đồ TGA của TGO và RTGO (đường b và c - Hình 3) chỉ bắt đầu phân hủy mạnh sau 300 °C và nhất là trong giai đoạn 500–800 °C. Như vậy sau khi được khử sơ bộ bằng quá trình ủ nhiệt nhanh ở 300 °C trong điều kiện khí nitrogen thì tới giai đoạn này TGO tiếp tục phân hủy những nhóm chức còn lại trên bề mặt, do vẫn còn một số nhóm chức tồn tại được nhận biết trong phổ ITIR trước đó, cuối cùng là giai đoạn của việc cắt mạch mạng lưới carbon. Trong giai đoạn này, nếu bề mặt sản phẩm càng tồn tại nhiều khuyết tật sau quá trình khử thì giai đoạn diễn ra càng nhanh, điều này được thể hiện rõ trong các mẫu có sự tham gia khử nhanh của nhiệt độ.



Hình 3. Giản đồ TGA của GO (a), TGO (b), RTGO (c) và graphite (d)

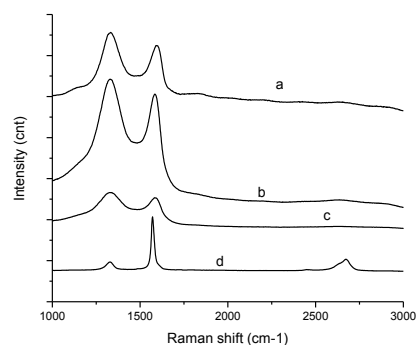
Kết quả phổ Raman

Bảng 1. Bảng thống kê kết quả phổ Raman của các mẫu

Tên mẫu	Vị trí mũi D (cm^{-1})	Vị trí mũi G (cm^{-1})	Vị trí mũi 2D (cm^{-1})	Tỷ lệ cường độ I_D/I_G
Graphite	1332,26	1571,54	2669,32	0,211
GO	1337,09	1601,74	2639,11	1,252
TGO	1337,08	1585,53	2659,19	1,099
RTGO	1341,09	1589,66	2658,18	1,116

Trên phổ Raman của các mẫu graphite, GO, TGO và các mẫu khử đều có các mũi phổ đặc trưng như D, G và 2D (Hình 4). Trong đó mũi G ở vùng 1582 cm^{-1} , mũi D ở vùng 1350 cm^{-1} và mũi 2D ở vùng 2700 cm^{-1} . Đỉnh G tương ứng với dao động của những phonon ở tâm của vùng Brillouin (đối xứng E_{2g}) của graphite, thể hiện dao động của những nguyên tử carbon liên kết với nhau bởi lai hóa sp^2 (liên kết giữa những nguyên tử carbon trong mạng graphene). Bên cạnh đó còn có sự xuất hiện của mũi D tương ứng với dao động của những phonon điểm K của đối xứng A_{1g} hay còn gọi là dao động thớ của các lớp graphite, thể hiện dao động của những nguyên tử carbon lai hóa sp^3 , phản ánh sự mất trật tự và khuyết tật cấu trúc trong màng graphene. Đỉnh 2D có nguồn gốc từ quá trình tán xạ Raman cộng hưởng kép, biểu thị cho sự phân tán của các electron và phonon trong mạng graphene. Do đó mũi G và 2D được xem là các mũi phổ Raman đặc trưng bậc nhất và bậc hai cho sự tồn tại của màng graphene [19]. Từ kết quả phân tích phổ Raman của graphite (đường d-Hình 4) cho thấy đỉnh G và 2D xuất hiện khá nhọn và rõ ràng đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của vật liệu graphite; sự có mặt của mũi phổ D mặc dù với tín hiệu thấp hơn nhiều so với mũi G nhưng cũng cho thấy sự tồn tại một số sai hỏng trong cấu trúc tinh thể graphite ban đầu. Sau khi được oxy hóa, mũi 2D hầu như không thấy xuất hiện, còn mũi G thì xuất hiện yếu hơn hẳn so với mũi D, cho thấy sự

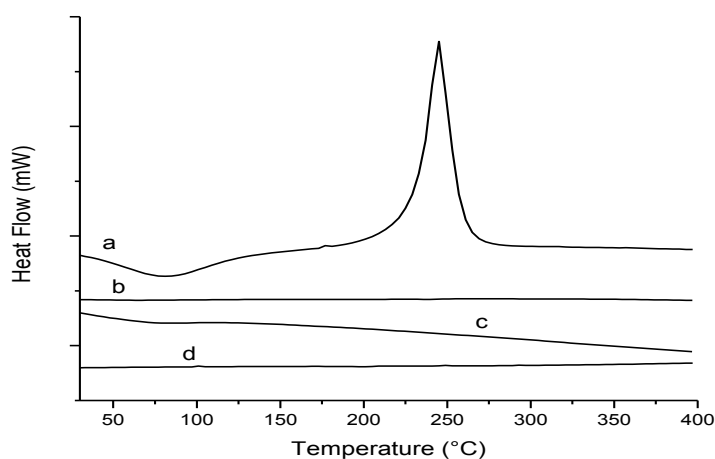
thay đổi trong cấu trúc của GO so với graphite ban đầu, hay nói khác hơn do việc oxy hóa gắn các nhóm chức phân cực trên bề mặt GO từ các liên kết pi ban đầu trong mạng lưới graphite làm tăng số lượng liên kết $C-sp^3$ so với $C-sp^2$. Các mẫu TGO và RTGO có tỷ lệ cường độ tương đối của mũi D so với mũi G (I_D/I_G) đều giảm so với GO (Bảng 1 và đường b và c - Hình 4), có thể thấy rằng số lượng liên kết pi của mạng graphene được khôi phục dần theo quá trình khử bỏ các nhóm chức có chứa oxygen. Ngoài ra, kết quả phổ Raman còn cho thấy các mẫu khử hai đoạn dù đã bị ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ và hóa chất khử làm xuất hiện nhiều khuyết tật trên cấu trúc graphene (cường độ mũi D tăng) nhưng sản phẩm thu được vẫn ở dạng cấu trúc tinh thể một phần do vẫn còn mạng liên kết $C-sp^2$ trong cấu trúc.

**Hình 4.** Phổ Raman của GO (a), TGO (b), RTGO (c) và graphite (d)

Kết quả phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC)

Qua kết quả phân tích quá trình khử nhiệt cũng như khử kết hợp của GO trên giản đồ DSC cho thấy có phần tương đồng so với kết quả phân tích TGA trước đó (Hình 5 a). Trên giản đồ DSC của GO khi quét nhiệt từ 25–385 °C (do điều kiện giới hạn của thiết bị DSC nên không thể khảo sát đến nhiệt độ cao hơn) có hai giai đoạn phân hủy nhiệt chính. Trước hết là quá trình thu nhiệt trong khoảng nhiệt độ khoảng 50–100 °C, xuất hiện

một mũi rộng thu nhiệt do quá trình giải phóng nước bị hút ẩm và khí CO₂ hấp phụ trong cấu trúc GO. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích FTIR và XRD trước đó đã đề cập (Hình 2 và 1). Ngoài ra trong vùng nhiệt độ từ 200–275 °C trên giản đồ DSC của GO còn xuất hiện thêm một mũi tỏa nhiệt cao cho thấy năng lượng sinh ra rất lớn do quá trình khử nhiệt cắt đứt liên kết của các nhóm chức kém bền nhiệt trên bề mặt GO tạo nên.



Hình 5. Giản đồ phân tích DSC của GO (a), TGO (b), RTGO (c) và graphite (d)

Kết quả đo độ dẫn của các mẫu khử

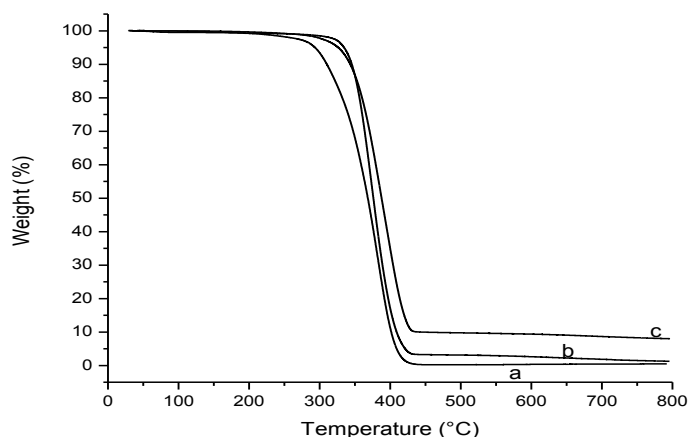
Bảng 2. Kết quả đo độ dẫn điện và điện trở mặt của các mẫu khử

Tên mẫu	Độ dày màng-d (μm)	Điện trở mặt- R _s (Ω/□)	Độ dẫn điện- ζ (S/m)*
GO	110,00	Không thể xác định	0
TGO	125,00	Không thể xác định	0
RTGO	118,00	8,90	952,20

*Điện trở mặt được xác định dựa theo công thức: Độ dẫn= 1/(R_s × d)

Kết quả đo độ dẫn điện (Bảng 2) cho thấy hiệu quả của quá trình khử kết hợp hai tác nhân nhiệt và hydrazine đơn giản thật sự đem lại hiệu quả trong quá trình cải thiện độ dẫn điện của GO ban đầu. Kết quả thu được cho thấy triển vọng trong việc ứng dụng của RTGO trong nhiều lĩnh

vực kỹ thuật cao như năng lượng, chế tạo các composite với mục đích cải thiện độ dẫn của các polymer mà trong phần tiếp theo của nghiên cứu chúng tôi, ứng dụng trên nhựa nền PMMA một loại vật liệu cách điện điển hình.

Kết quả tổng hợp nanocomposite R(TGO-PMMA) và RTGO-PMMA*Kết quả phân tích độ bền nhiệt qua giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng(TGA)***Hình 6.** Giản đồ phân tích TGA của PMMA (a), RTGO-PMMA (b) và R(TGO-PMMA)

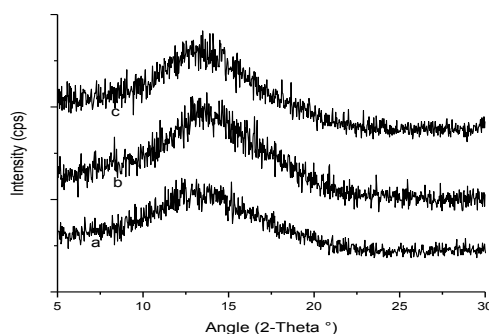
Từ giản đồ TGA của hai mẫu nanocomposite và PMMA trắng (Hình 6) đo trong cùng điều kiện trong môi trường khí trơ cho thấy chỉ có một giai đoạn phân hủy nhiệt duy nhất trong khoảng 300–500 °C là giai đoạn phân hủy của các mạch polymer. Giản đồ TGA cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy của PMMA trắng là 308 °C trong khi của mẫu RTGO-PMMA là 346 °C và mẫu R(TGO-PMMA) là 354 °C. Như vậy với việc gia cường thêm các tấm graphene đã làm cải thiện đáng kể độ bền nhiệt của các mạch phân tử PMMA, có thể lý giải điều này do khả năng tương tác giữa các mảnh graphene và các mạch phân tử polymer đóng vai trò như các nút thắt làm các mạch phân tử trở nên cứng hơn, khó quay hơn và do đó cần cung cấp nhiều nhiệt hơn để các mạch phân tử polymer có thể chuyển động và trượt lên nhau để dẫn đến quá trình phân hủy nhiệt. Giữa hai mẫu nanocomposite tổng hợp bằng hai phương pháp trùng hợp *in situ* trong đó TGO khử trước và khử sau khi tổng hợp nanocomposite có nhiệt độ bắt đầu phân hủy không lệch nhau nhiều, tuy nhiên chi quan sát thấy rõ điều này sau 400 °C, mẫu R(TGO-PMMA) cho độ bền nhiệt cao hơn hẳn so với

mẫu RTGO-PMMA, để giải thích điều này nhóm chúng tôi đã đưa ra một giả thuyết về sự tương tác giữa các mạch phân tử polymer PMMA và các tấm graphene, có thể với việc khử trước với hydrazine tạo RTGO có bề mặt trơ hơn TGO và khó phân tán hơn trong môi trường nhũ tương của PMMA làm giảm hiệu quả gia cường của mẫu composite tạo thành. Ngược lại mẫu R(TGO-PMMA) trên bề mặt các mảnh TGO vẫn còn những nhóm chức phân cực như carbonyl, epoxy, carboxyl chưa khử hết giúp nó dễ phân tán hơn trong môi trường nhũ tương, đồng thời tương hợp tốt với nhóm carbonyl của mạch PMMA tăng khả năng phân tán pha gia cường trên nền PMMA, điều này thật sự có hiệu quả bảo vệ các mạch polymer khi ở nhiệt độ cao; còn trong giai đoạn đầu dưới 400 °C có thể các mảnh TGO trong mẫu R(TGO-PMMA) mà vẫn chưa được khử sau quá trình tổng hợp *in situ* sẽ tiếp tục bị khử nhiệt trong giai đoạn này nên độ bền nhiệt trong giai đoạn này chưa cao.

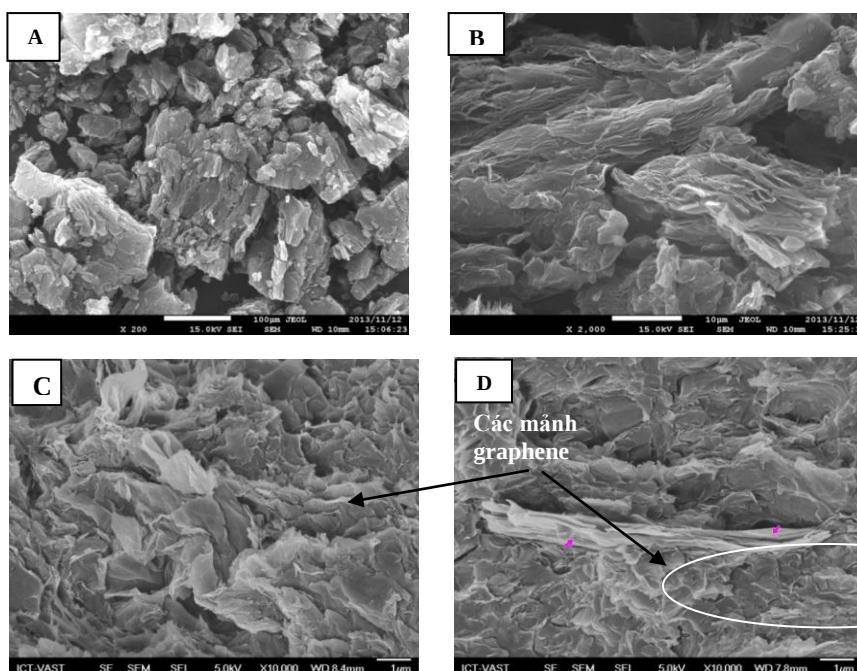
Kết quả phân tích cấu trúc qua XRD và hình thái qua SEM

Từ kết quả XRD (Hình 7) được sử dụng để khảo sát trạng thái phân tán của pha gia cường trong hai mẫu nanocomposite. Ngoài mũi vô định hình xuất hiện ở vị trí $2\theta \approx 13,8^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của PMMA [20-21], trên

giản đồ XRD hoàn toàn không xuất hiện mũi nhiễu xạ nào khác trong vùng 2θ từ $2-30^\circ$ chứng tỏ các tấm graphene không bị tái tụ tập sau quá trình tổng hợp của trong các mẫu nanocomposite.



Hình 7. Giản đồ phân tích XRD của PMMA (a), RTGO-PMMA (b) và R(TGO-PMMA)



Hình 8. Ảnh SEM của TGO (A, B), mặt gãy của hai mẫu nanocomposite R(TGO-PMMA) (C) và RTGO-PMMA(D)

Hình thái của các mẫu được quan sát qua SEM (Hình 8) cho thấy các mảnh graphene có hình dạng bề mặt nhàu nát và nhăn nheo tạo ra vân nhám có kích thước chỉ vài nanomet phân bố

trong ma trận của PMMA, kết quả này cũng tương tự với nhiều công bố khác trên thế giới [21-22]. Khi so sánh hình thái của hai mẫu nanocomposite, mẫu R(TGO-PMMA) hầu như

không cho thấy có sự tụ tập của các mảnh graphene trên polymer nền PMMA (Hình 8C), trong khi đó ở ảnh SEM của mẫu RTGO-PMMA có những vùng các tấm graphene bị co cụm cục bộ (vòng tròn trong Hình 8D). Kết quả này càng giải thích rõ hơn kết quả trong phân tích TGA trước đó về việc các tấm graphene bị tụ tập và khó phân tán hơn trên bề mặt gãy của PMMA trong trường hợp các tấm TGO được khử bằng hydrazine trước khi đưa vào tổng hợp *in situ* với MMA.

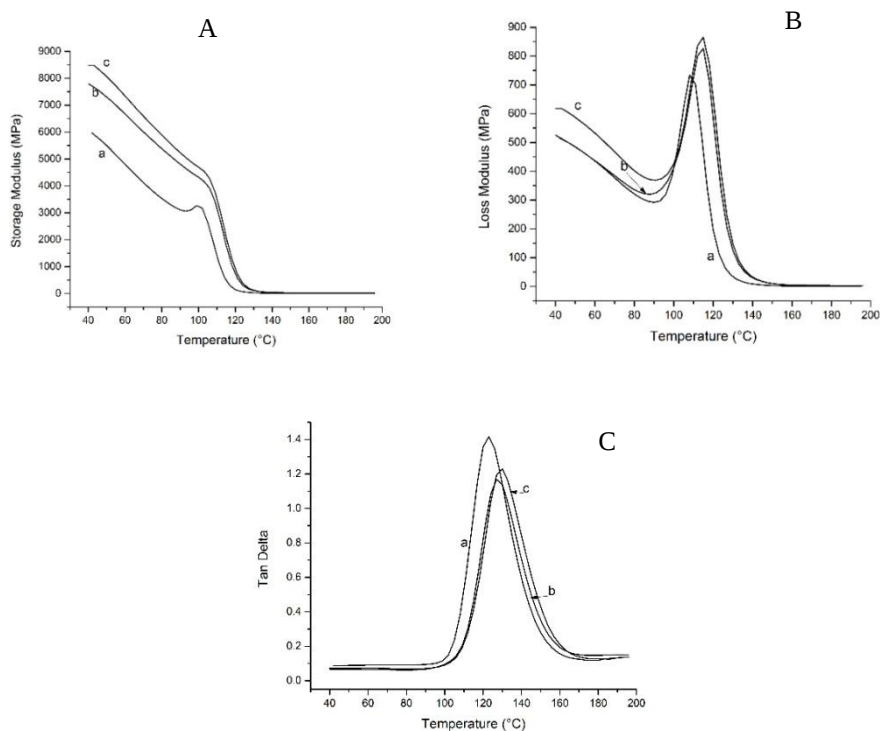
Kết quả đo độ dẫn điện

Bằng thiết bị bốn đầu dò, mẫu nanocomposite tổng hợp bằng con đường đưa TGO vào tổng hợp *in situ* với MMA sau đó mới tiến hành khử với hydrazine R(TGO-PMMA) cho thấy sự cải thiện đáng kể trong độ dẫn điện vào khoảng 30,67 S/m, trong khi đó ở mẫu nanocomposite RTGO-PMMA thì không thể xác định được giá trị này trên ngưỡng đo của cùng thiết bị do độ dẫn quá thấp. Nhờ sự phân tán và tương tác tốt giữa các tấm graphene và polymer nền PMMA đã bước đầu cho thấy sự cải thiện trong khả năng dẫn điện của vật liệu cách điện như polymer PMMA, tuy giá trị chưa cao so với công trình của Tripathi và các cộng sự [23], nhưng kết quả này cho thấy được triển vọng ứng dụng của RTGO trong lĩnh vực nanocomposite có khả năng dẫn điện.

Tính chất cơ lý động (DMTA) của các mẫu nanocomposite

Kết quả phân tích modul tích của các mẫu PMMA trắng và hai mẫu nanocomposite (Hình 9A) cho thấy có sự tăng đáng kể từ 200–2500 MPa ứng với RTGO-PMMA và R(TGO-PMMA)

khi thêm vào các mảnh graphene gia cường cho polymer nền PMMA so với polymer trắng ban đầu. Thông số modul thoát (Hình 9B) đặc trưng cho phần đóng góp của phần nhớt của polymer trong vật liệu, phần chảy dưới tác dụng của ứng suất. Khi được gia cường thì modul thoát cũng tăng theo, đặc biệt là ở giá trị đỉnh. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ tan delta (Hình 9C) và modul tích (Hình 9A), khi nhiệt độ tăng và dưới tác dụng của lực bên ngoài các mạch polymer chuyển động trượt lên nhau và bị cản trở do ma sát tại vùng liên diện giữa polymer và bề mặt tấm graphene nên năng lượng thoát ra nhiều hơn đặc biệt tại vùng chuyển hóa thủy tinh so với mẫu polymer trắng. Thông số tan delta là tỷ số của modul thoát trên modul tích, hay còn được xem như độ giảm chấn của vật liệu. Giá trị tan delta càng nhỏ thì vật liệu càng có tính đàn hồi, độ giảm chấn lớn vật liệu có tính nhớt. Giá trị nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (T_g) cũng được xác định thông qua nhiệt độ tại đỉnh của đường cong tan delta và modul thoát [24]. Ở đây có thể nhận thấy giá trị tan delta của mẫu PMMA trắng lớn hơn so với của hai mẫu nanocomposite, tuy nhiên đỉnh lại xuất hiện ở nhiệt độ thấp hơn nên có T_g nhỏ hơn và xu hướng này cũng khá tương tự với xu hướng tăng trong kết quả thu được từ giản đồ modul thoát (Bảng 3), qua đó cho thấy rõ hơn hiệu quả gia cường của các tấm graphene, tăng lực tương tác giữa các mạch polymer làm tăng độ đàn hồi, tính cứng của vật liệu nên giá trị modul tích trội hơn so với modul thoát từ đó làm tăng modul tích đồng thời cũng làm tăng T_g . Tuy nhiên giá trị T_g không cho thấy có sự khác biệt nhiều giữa hai mẫu nanocomposite.



Hình 9. Giảm độ modul tích (A), Modul thoát (B) và tan delta (C) của mẫu PMMA trắng (a), RTGO-PMMA (b) và R(TGO-PMMA) (c)

Bảng 3. Nhiệt độ thủy tinh hóa của hai mẫu nanocomposite và PMMA trắng xác định bằng phương pháp đo cơ lý động

Tên mẫu	T _g theo Tan Delta (°C)	T _g theo Modul thoát (°C)
PMMA	122,66	109,14
RTGO-PMMA	127,67	113,85
R(TGO-PMMA)	130,37	114,96

KẾT LUẬN

Bằng cách kết hợp hai quá trình khử đơn giản giữa sốc nhiệt ở 300 °C và hydrazine, một tác nhân khử khá phổ biến, đã tạo thành một loại vật liệu graphene theo một quy trình mới nhưng vẫn mang đầy đủ những tính chất tốt của graphene như độ bền nhiệt cao, độ dẫn điện tốt và có cấu trúc tách bóc tốt. Từ đó ứng dụng trong việc tổng hợp vật liệu nanocomposite theo con đường trùng hợp nhũ tương *in situ* trên nền nhựa PMMA làm cải thiện đáng kể độ bền nhiệt, tính chất cơ cũng như độ bền nhiệt của PMMA. Quá

trình tổng hợp vật liệu nanocomposite PMMA/graphene theo con đường khử hydrazine sau khi tổng hợp nhũ tương PMMA và TGO cho thấy những kết quả khả quan trong việc tách bóc và phân tán các mảnh graphene trên nền PMMA từ đó đem lại những tính chất tốt hơn trong vật liệu nanocomposite thu được.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện dưới sự tài trợ từ đề tài loại C cấp Đại học Quốc Gia TP. HCM. Mã số đề tài C2015-18-16.

Graphene synthesis by hydrazine and reduced thermal expansion graphite oxide and application in the preparation of nano-composite PMMA/graphene

- Nguyen Tuong Vy
- Huynh Lap Trung
- Mai Thanh Tam
- Ha Thuc Huy

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

By *in situ* emulsion method to prepare polymethyl metaacrylate (PMMA) and graphene nanocomposite materials showed remarkable properties: the *in glass* transition temperature was increased from 5-80 °C, the decomposition temperature was 50 °C higher, the stiffness is 46 % higher compared to the pure PMMA. The reduction of exfoliated graphite oxide in TGO-PMMA nanocomposite after synthesis by hydrazine is more effective than the reduction of

graphene oxide into graphene and then synthesizing the nanocomposite with PMMA. There are some differences in the structure and morphology of two nanocomposite samples (SEM and TEM) synthesized by these two methods, leading differences in their properties, as well as the original pure PMMA. These results open up new potential for the application of graphene and resulted nanocomposites.

Keywords: graphite oxide, hydrazine, nanocomposite, polymetamethyl acrylate, thermal expansion

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.N.R. Rao, et al, Graphene, the new nanocarbon, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 17, 2457–2469 (2009).
- [2]. M.J. McAllister, et al, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chemistry of Materials*, 19, 18, 4396–4404 (2007).
- [3]. X. Huang, et al, Graphene-based composites, *Chemical Society Reviews*, 41, 2, 666–686 (2012).
- [4]. J.W. Suk, et al, Mechanical properties of monolayer graphene oxide, *ACS Nano*, 4, 11, 6557–6564 (2010).
- [5]. X. Li, et al, Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films, *Nature Nanotechnology*, 3, 9, 538–542 (2008).
- [6]. C.D. Zangmeister, Preparation and evaluation of graphite oxide reduced at 220 °C, *Chemistry of Materials*, 22, 19, 5625–5629 (2010).
- [7]. D. Li, et al, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature Nanotechnology*, 3, 2, 101–105 (2008).
- [8]. H.M. Etmimi, P.E. Mallon, *In situ* exfoliation of graphite oxide nanosheets in polymer nanocomposites using miniemulsion polymerization, *Polymer*, 54, 22, 6078–6088 (2013).
- [9]. J. Fan, et al, Aramid nanofiber-functionalized graphene nanosheets for polymer reinforcement, *Nanoscale*, 4, 22, 7046–7055 (2012).

- [10]. J.Y. Jang, et al, Graphite oxide/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by a novel method utilizing macroazoinitiator, *Composites Science and Technology*, 69, 2, 186–191 (2009).
- [11]. R.J. Smith *et al*, The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using, *New Journal of Physics*, 12, 2–11 (2010).
- [12]. R. Verdejo, et al, Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10, 3301–3310 (2011).
- [13]. J.R. Potts, et al, Processing–morphology–property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposites, *Macromolecules*, 45, 15, 6045–6055 (2012).
- [14]. J.R. Potts, et al, Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 74, 0, 166–172 (2013).
- [15]. A. Lerf, et al, Structure of graphite oxide revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 23, 4477–4482 (1998).
- [16]. M.T. Tâm, Tổng hợp graphene từ graphite oxide với sự hỗ trợ của polyetylen glycol: Ứng dụng chế tạo nanocompozit polystyrene/ graphene, luận văn thạc sĩ, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM (2013).
- [17]. T. Kuila, et al, Characterization and properties of *in situ* emulsion polymerized poly(methyl methacrylate)/graphene nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 11, 1856–1861 (2011).
- [18]. Su. Xiaoqing, et al, A simple method for preparing graphenenano-sheets at low temperature, *Advanced Powder Technology*, 24, 317–323 (2013).
- [19]. J.R. Potts, et al, Thermomechanical properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) composites made by *in situ* polymerization, *Carbon*, 49, 8, 2615–2623 (2011).
- [20]. M. Lee, J. Lee, S.Y. Park, B. Min, B. Kim, I. In, Production of graphene oxide from pitch-based carbon fiber, *Scientific Reports*, 5, 11707 (2015)
- [21]. L. Lei, J.H. Qiu, X.L. Wu, Y. Zhao, E. Sakai, Graphene-poly (methyl methacrylate) composites prepared by two methods, *Advanced Materials Research*, 335-336, 49–53 (2011).
- [22]. Y.K. Yang, et al, Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 12, 5666–5675 (2012).
- [23]. S.N. Tripathi, P. Saini, D. Gupta, V. Choudhary, Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via *in situ* polymerization, *Journal of Materials Science*, 48, 18, 6223–6232 (2013).
- [24]. H.N. Cường, Trạng Thái Tính Chất và Cơ Lý Polymer, giáo trình cao học, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM (2010).