

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CỦA MÀNG NANO COMPOSITES PVDF/GO

Đến tòa soạn 21 - 07 – 2016

Cao Văn Hoàng, Trần Thị Thanh Thu

Khoa Hóa học - Trường Đại học Quy Nhơn

Nguyễn Thị Ánh Hoàng

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

STUDY ON PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PVDF/GO-BASED NANOCOMPOSITE MEMBRANE

The nano composite of polyvinylidene fluoride doped with graphene oxide (PVDF/GO) was synthesized and characterized. Scanning electron microscopy (SEM) characterization showed that the doped composite films were composed by uniformed nano fibers with average diameter of 300-500nm as the concentration of PVDF ranged from 14% wt to 16% wt. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy analysis confirmed that GO introduces more β -phase in the composite.

1. MỞ ĐẦU

Polyme áp điện đang ngày càng được sử dụng rộng rãi trong điện hóa. Một trong những polyme áp điện quan trọng là polyvinylidene fluoride (PVDF). PVDF tồn tại với ít nhất 5 dạng kết tinh khác nhau: pha α , β , γ , δ và ϵ [1]. Trong 5 cấu trúc này, pha β là cấu trúc phân cực, có vai trò quan trọng làm tăng tính sắt điện, hỏa điện và áp điện của polymer. Một số nhà khoa học đã nghiên cứu thiết bị chuyển năng lượng PVDF ở dạng màng [2]. Màng PVDF có độ nhạy cao, đáp ứng tần số rộng, linh hoạt, chi phí thấp, dễ chế tạo và trọng lượng nhẹ [3], được sử dụng phổ biến làm vật liệu cảm biến. Graphene oxide (GO) có các đặc tính cơ học và nhiệt độ cao nên đã được sử dụng làm phụ gia trong các polymer khác nhau để tạo thành nanocomposites polymer/GO [4]. Tuy nhiên, khi sử dụng phụ gia GO trong quá trình tổng hợp, nó có xu hướng tích tụ trên nền polymer do bề mặt riêng lớn bởi các liên kết Vander Waals giữa các lớp graphene. Do đó, để có được hiệu quả tốt hơn của vật liệu nanocomposite polymer/GO thì cần có sự phân tán tốt hơn và liên kết hóa học mạnh hơn giữa GO và nền polymer. Trong đó, việc

pha tạp GO vào PVDF nhằm mục đích tăng cường pha β của PVDF và tạo sự phân tán tốt cho GO trên nền polymer.

Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo vật liệu tổng hợp màng PVDF pha tạp với GO bằng kỹ thuật phun tĩnh điện (Electrospinning) và đặc trưng vật liệu thu được để tìm ra hình thái học và một số tính chất của màng vật liệu. Trên cơ sở đó, nhóm nghiên cứu sẽ tiếp tục hoàn thiện thiết bị phun tĩnh điện và mở rộng thêm các ứng dụng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu gồm: polyvinylidene fluoride (PVDF) và Dimethylformamide (DMF), graphene oxide (GO) của Merck (Đức) và acetone của Daejung ($\geq 99,5\%$, Hàn Quốc).

2.2. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị Phun tĩnh điện tự chế tạo (hình 1), thiết bị phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR) Prestige 21 của hãng Shimadzu (Nhật Bản), thiết bị phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) D8-Advance của hãng Bruker (Đức), kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản).

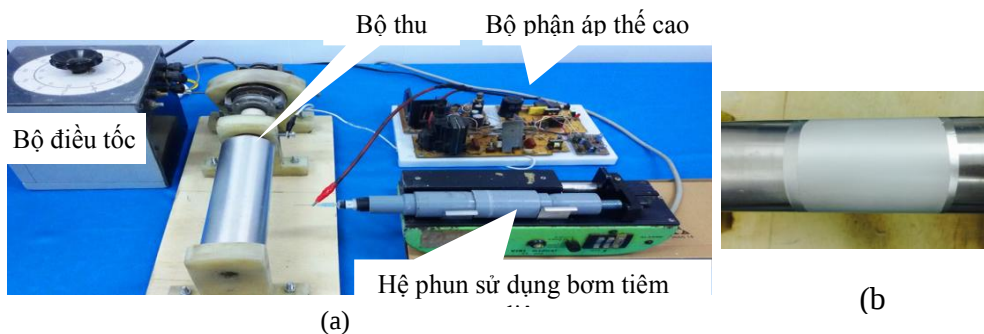
- Cân phân tích, tủ sấy, máy khuấy từ gia nhiệt, máy siêu âm

- Giấy Nhôm (Aluminum foil), chai bi chuyên dụng 20 mL và một số dụng cụ thủy tinh khác

2.3. Thí nghiệm khảo sát

2.3.1. Khảo sát nồng độ PVDF

Hòa tan bột PVDF trong hỗn hợp dung môi DMF : Acetone (1:1) với các nồng độ khảo sát theo % khối lượng là: 12, 14, 16, 18 % (ứng với các kí hiệu mẫu là P12, P14, P16, P18), siêu âm hỗn hợp cho đồng nhất trong thời gian 2 giờ ở 65°C . Cho dung dịch này vào hệ phun với ống phun (đường kính trong 0,5 mm) được kết nối với điện cực dương của bộ phận áp thế cao (trong khoảng 0-30 kV). Tốc độ phun được giữ ổn định là 1 mL/h, khoảng cách từ đầu phun đến bộ thu là 16 cm, điện áp sử dụng là 16 kV. Mẫu được thu trên một tấm giấy nhôm, quấn tròn trên cực thu. Thời gian mỗi lần tạo mẫu là 1 giờ. Các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng 25°C và độ ẩm môi trường xung quanh là khoảng 50% độ ẩm tương đối. Hình ảnh thiết bị phun tĩnh điện tự chế được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Ảnh chụp hệ thiết bị phun tĩnh điện (a) và Cực thu có quấn giấy nhôm (b)

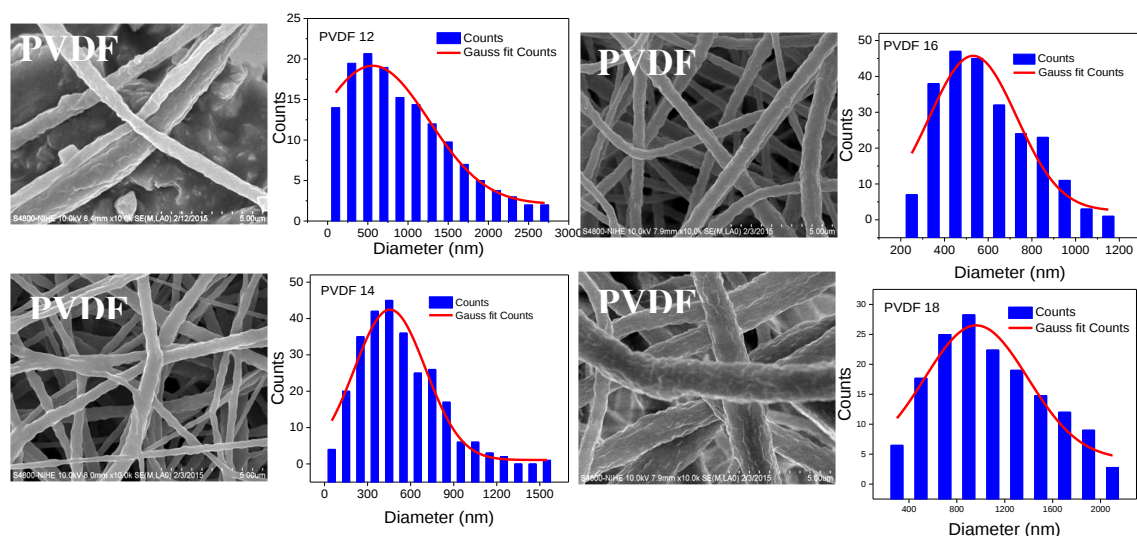
2.3.2. Khảo sát nồng độ GO

Sử dụng nồng độ tối ưu của PVDF khảo sát được (16 %wt) để khảo sát nồng độ GO pha tạp. Dung dịch P16 siêu âm trong thời gian 30 phút ở 65⁰C để làm tăng độ phân tán của PVDF trong dung dịch. Sau đó, thêm GO vào với nồng độ khảo sát lần lượt là 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,2 %wt (kí hiệu mẫu tương ứng là G0, G1, G3, G5, G7, G9, G12). Đưa dung dịch khảo sát tương ứng vào hệ phun với tốc độ phun là 1 mL/h, khoảng cách từ đầu phun đến bộ thu là 16 cm, điện áp là 16 kV.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của màng PVDF

Hình 2 là ảnh chụp SEM về hình thái bề mặt của màng với các nồng độ PVDF khác nhau và phân bố kích thước (theo hàm phân bố Gauss) của các sợi trên màng thu được.



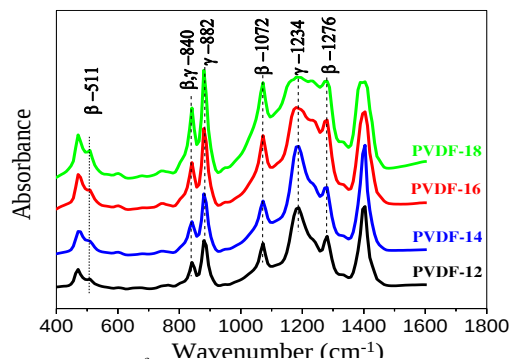
Hình 2. Ảnh SEM và đường phân bố kích thước sợi của màng PVDF ở các nồng độ khác nhau

Qua ảnh SEM và mô phỏng phân bố kích thước sợi cho thấy, kích thước sợi đồng đều và kéo sợi mịn ở nồng độ PVDF trong khoảng từ 14÷16 %wt.

Trên cơ sở kết quả phân tích phổ FT-IR ở hình 3, số sóng của các bức xạ hồng ngoại bị hấp thụ của các pha α , β và γ của PVDF được xác định và nêu trong bảng 1. Các kết quả này cũng phù hợp với công bố trước đây của nhóm nghiên cứu khác [5].

Bảng 1. Các đỉnh hấp thụ hồng ngoại đặc trưng của màng PVDF

Pha tinh thể	Số sóng λ (cm ⁻¹)
α -PVDF	408, 532, 614, 764, 796, 855, 976
β -PVDF	445, 510, 840, 1234
γ -PVDF	431, 512, 764, 812, 833, 840, 1117, 1234



Hình 3. Phổ FT-IR của màng PVDF với các nồng độ khác nhau

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR) trên hình 3 và bảng 1 cho thấy, ở nồng độ PVDF 16 và 18 %wt có sự hình thành pha β một cách rõ nét, tuy nhiên kích thước sợi ứng với mẫu PVDF 16 %wt đồng đều hơn. Kết hợp với kết quả ở hình 2, nồng độ PVDF 16 %wt được lựa chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Đặc tính của màng PVDF/GO

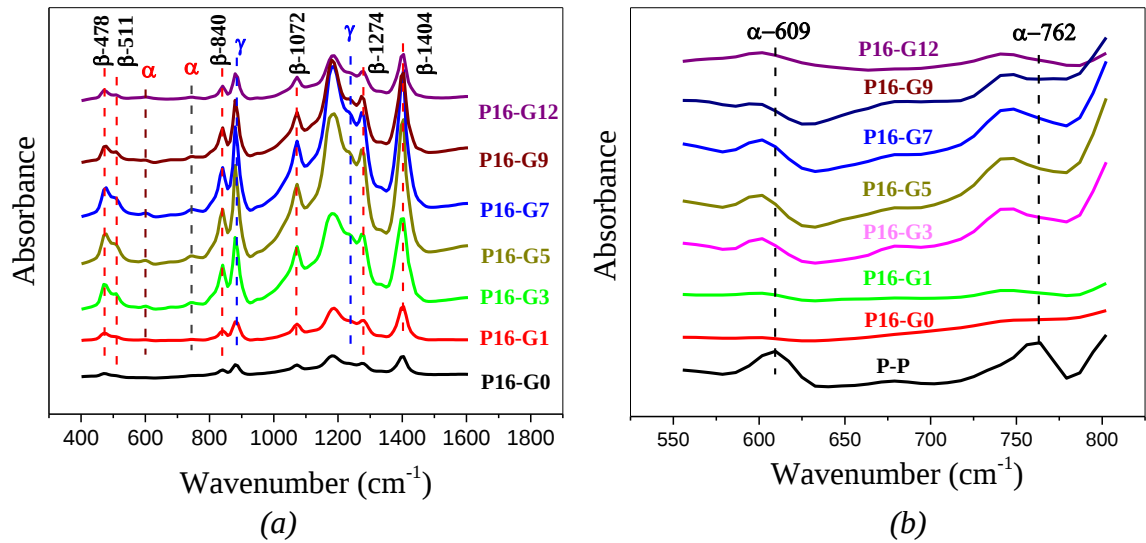
Để xem xét hình thái bề mặt của màng PVDF pha tạp GO ở các nồng độ khác nhau, chúng tôi đã thực hiện phép đo bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và nhận thấy mẫu P16-G7 có cấu trúc bề mặt đồng đều và sự phân bố các kích thước sợi là tốt nhất.

Để khảo sự chuyển đổi cấu trúc, sự tăng cường pha β trong tinh thể màng PVDF/GO do quá trình phun tĩnh điện gây ra, chúng tôi sử dụng phổ FT-IR để khảo sát với các mẫu pha tạp nồng độ GO khác nhau. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại ở hình 4 cho thấy, mẫu bột PVDF có các đỉnh hấp thụ với số sóng 614, 764 cm^{-1} tương ứng với pha α , không có cấu trúc tinh thể. Chỉ khi PVDF được tạo ra trong điện trường mạnh, lực điện trường có tác dụng kéo căng các liên kết $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, tạo ra các momen lưỡng cực điện định hướng song song, kết hợp quá trình pha tạp GO thì màng PVDF/GO chuyển dần sang cấu trúc tinh thể, khi đó các pha tinh thể như β , γ , σ của màng PVDF/GO được tăng cường.

Từ kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại cho thấy, các mẫu có số sóng đặc trưng là 478 cm^{-1} , 511 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} tạo nên pha β có cấu trúc trans và các đỉnh hấp thụ tại số sóng 882 cm^{-1} , 1234 cm^{-1} là của pha γ (bảng 1). Cũng từ kết quả này, cường độ hấp thụ tại các đỉnh đặc trưng của pha β tăng dần khi tăng nồng độ GO 0,1, 0,3, 0,5 %wt. Ở nồng độ GO 0,7 %wt, đỉnh hấp thụ đạt giá trị cao nhất, khi đó pha β được tăng cường mạnh nhất. Vượt qua ngưỡng này (ở nồng độ GO là 0,9 và 1,2 %wt), cường độ các đỉnh hấp thụ của pha β có xu hướng giảm. Có thể lý giải điều này là do dưới tác động của điện trường ngoài, GO bị nhiễm điện tạo ra các điện tích cảm ứng trên bề mặt sợi, làm tăng cường lực Coulomb, khi đó, vật liệu PVDF/GO bị phân cực. Lực này liên kết các mắt xích PVDF kết tinh trên bề mặt GO. Nói cách khác, GO trở thành tác nhân chuyển đổi các vùng vô định hình cục bộ thành dạng kết tinh với cấu trúc β có cực. Kết quả này làm cho lượng pha β trong PVDF/GO tăng lên so với PVDF nguyên chất. Tuy nhiên, nếu nồng độ GO cao (trên 0,7 %wt) sẽ khiến các điện tích cảm ứng cục bộ trên bề mặt GO truyền theo chiều dọc và bị trung hòa trong các sợi, do đó làm giảm tính phân cực của vật liệu. Đỉnh hấp thụ tại 614 cm^{-1} , 764 cm^{-1} đặc trưng cho pha α , là khá mạnh trong phổ của bột PVDF nguyên chất. Tuy nhiên, cường độ giảm đáng kể trong các mẫu có lượng pha tạp GO (hình 4b). Điều này càng khẳng định thêm rằng, khi pha tạp GO và kết hợp với phương pháp phun tĩnh điện đã kiểm soát sự hình thành pha α có trong tinh thể PVDF, nghĩa là, tác dụng của điện trường mạnh kết hợp với sự pha tạp đã chuyển polyme từ trạng thái vô định hình không có cực, sang trạng thái tinh thể có cực.

Để khẳng định thêm điều này, phép phân tích phổ XRD đối với màng PVDF/GO pha tạp nồng độ GO khác nhau đã được thực hiện. Kết quả cho thấy, mẫu P16-G0 có các đỉnh đặc trưng ở 2θ khoảng 18.30°, 20.26° và 26.56°, tương ứng với đỉnh nhiễu xạ

(020), (110) và (021) của dạng α [5]. Theo chiều tăng của hàm lượng GO, cường độ đỉnh đặc trưng ở $2\theta = 20,26^\circ$ cho pha β tăng và đạt cực đại ứng với mẫu P16-G7, sau đó giảm. Nghĩa là, GO làm tăng cường pha- β trong vật liệu PVDF/GO.



Hình 4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của màng nano PVDF pha tạp các nồng độ GO khác nhau. a- phổ đầy đủ, b- phổ phóng to trong vùng $550\text{--}800\text{ cm}^{-1}$

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, màng PVDF pha tạp GO đã được nghiên cứu chế tạo sử dụng phương pháp Phun tĩnh điện. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, màng vật liệu thu được gồm các sợi có đường kính trung bình khoảng $300\text{--}500\text{ nm}$ khi nồng độ PVDF đạt từ 16 %wt trở lên. Bên cạnh đó, hàm lượng GO cũng ảnh hưởng đến sự hình thành của pha β trong vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2009), "The chemistry of graphene oxide", *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, pp. 228–240.
2. Liu, Z. H., Pan, C. T., Lin, L.W., Lai, H.W. (2013), "Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 193, pp. 13 – 24.
3. Fukada, E. (2000), "History and recent progress in piezoelectric polymer research", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 47 (6), p. 1277–1290.
4. Bastiurea, M., Rodeanu, M. S., Dima, D., Murarescu, M., Digest (2015), "Thermal and Mechanical properties of polyester composites with graphene oxide and graphite", *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 10, No. 2, pp. 521 – 533.
5. Jr. Rinaldo Gregorio (2005), "Determination of α , β and γ Crystalline Phases of Poly (vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, No. 4, p. 3272–3279.