

Tổng hợp nanocompozit graphen/polystyren bằng trùng hợp vi nhũ tương

- Phan Thị Thanh Cúc
- Mai Thanh Tâm
- Phạm Huỳnh Trâm Anh
- Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG- HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 27 tháng 12 năm 2013)

TÓM TẮT

Nanocompozit graphen/polystyren được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp vi nhũ tương. Graphen được tổng hợp từ graphit oxit, sau khi biến tính bằng muối diazonium của axit sunfanilic. Phân tích phổ Raman và kính hiển vi điện tử truyền qua

(TEM) cho thấy trên nền polystyren graphen có nhiều lớp xếp chồng lên nhau. Nhiệt độ chuyển thủy tinh hóa T_g của nanocompozit graphen/polystyren tăng theo hàm lượng graphen thêm vào qua kết quả khảo sát cơ lý động (DMA).

Từ khóa: Polystyren, graphen, vi nhũ tương

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây graphen với mạng lưới cacbon 2 chiều đã thu hút được nhiều sự chú ý của giới khoa học do đặc tính cơ, nhiệt, điện ưu việt của nó có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực từ nanocompozit đến màng mỏng dẫn điện [1]. Nói chung, tấm graphen có thể được chế tạo theo 3 cách: (i) Tách bóc cơ học micro tạo được tấm graphen với số lượng ít; (ii) Epitaxy tạo màng film graphen và (iii) Phương pháp hóa học gồm giai đoạn oxy hóa graphit, tách bóc graphit oxit và khử về graphen [2]. Trong 3 phương pháp trên, phương pháp hóa học là phương pháp thích hợp để tạo được graphen với số lượng lớn. Tuy graphen từ phương pháp này không thu được graphen hoàn toàn tinh khiết nhưng nó đã mở ra ứng dụng cho polyme nanocompozit.

Nanocompozit trên cơ sở graphen với các tính chất cơ, điện và điện môi độc nhất có thể sử dụng trong công nghệ nhựa và sơn phủ và cũng

có thể ứng dụng làm lớp bán dẫn trong transistor. Hơn nữa, graphen oxide có thể được biến tính hóa học và khử với sự có mặt của polymer để tạo thành vật liệu composit trên cơ sở polymer. Chính vì vậy graphen đã thu hút sự chú ý với vai trò là một chất độn đặc biệt cho polymer nanocompozit. Mặc dù với tiềm năng như vậy hiện nay vẫn có rất ít nghiên cứu liên quan đến nanocomposit trên cơ sở graphen. Nhìn chung, các phân tử có cấu trúc vòng thơm đã được nhiều nghiên cứu chứng minh là có tương tác mạnh với bề mặt graphen thông qua liên kết π - π [3, 4, 5]. Do đó nanocompozit polystyren/graphen hiện đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học.

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tổng hợp nanocompozit polystyren/graphen bằng phương pháp trùng hợp vi nhũ tương. Do graphen có xu hướng kết tụ lại sau khi khử do lực liên kết Van

der Waals nên trước khi khử graphit oxit được biến tính với muối diazonium của axit sunfanilic theo quy trình của nhóm nghiên cứu T. Samulski [6]. Sự ghép cặp của muối diazonium trên tấm graphen được khẳng định bằng phổ FTIR. Độ bền nhiệt của graphen và nanocompozit cũng được khảo sát bằng TGA. Lần đầu tiên, tính chất cơ của nanocompozit PS/graphen được khảo sát theo hàm lượng graphen thêm vào.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Để tổng hợp nanocompozit graphen/polystyren chúng tôi đã sử dụng các hóa chất sau: Graphit (Malaysia), NaNO₃ (Trung Quốc), H₂SO₄ đậm đặc (Trung Quốc), KMnO₄ (Trung Quốc), H₂O₂ 30% (Trung Quốc), CH₃COCH₃ (Trung Quốc), NaNO₂ (Trung Quốc), Axit sunfanilic (Merck), HCl (ống chuẩn 1N Việt Nam), Dung dịch NH₃ (Trung Quốc), NaBH₄ (Sigma), Styren (Merck), Natri dodecylsulfat (Ấn Độ), C₅H₁₁OH (Sigma),

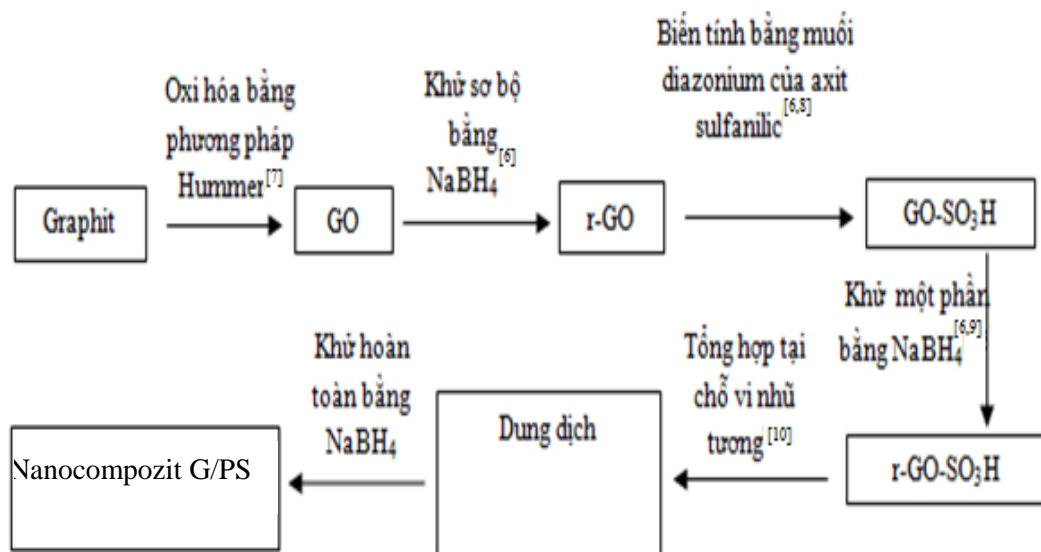
Na₂S₂O₈ (Merck), NaHSO₃ (Merck), CH₃OH (Trung Quốc).

Nanocompozit graphen/polystyren được tổng hợp gồm hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: tổng hợp pha gia cường graphen từ graphit oxit (GO) được biến tính bởi muối diazonium của axit sunfanilic, được ký hiệu là GO-SO₃H.

Giai đoạn 2: tổng hợp nanocompozit graphen/polystyren bằng phương pháp trùng hợp vi nhũ tương. GO-SO₃H được khử một phần với NaBH₄ (r-GO-SO₃H) trước khi trùng hợp vi nhũ tương với monome styren. Sản phẩm sau trùng hợp được khử hoàn toàn với NaBH₄. Hàm lượng (phần trăm về khối lượng) graphen so với monome styren lần lượt là 1, 3, 5 và 10% về khối lượng, được ký hiệu 1G/PS, 3G/PS, 5G/PS và 10G/PS tương ứng.

Quá trình tổng hợp nanocompozit được tóm tắt qua sơ đồ sau:



Để xác định và kiểm tra cấu trúc sản phẩm của mỗi gia đoạn chúng tôi lần lượt tiến hành các phân tích sau:

- Phân tích phổ hồng ngoại, FT-IR (Fourier Transfer Infrac Red), trên máy EQUINOX 55 hãng Bruker CHLB Đức. Lượng nhỏ mẫu được trộn với KBr và nén thành dạng viên. Tần số khảo sát $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, độ phân giải là 4 cm^{-1} .
- Phân tích nhiễu xạ tia X, trên máy D8-ADVANCE, với điện áp gia tốc 40 KV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu-K α (dùng tấm lọc Ni), tốc độ quét $0,0120/0,2s$. Sử dụng khoảng 1 g mẫu để phân tích toàn bộ đá sau khi nghiền thành mẫu bột, sau đó cho vào khay mẫu và cho vào máy phân tích. Một đường nhiễu xạ X-Ray được chạy cho mỗi mẫu với dải góc từ $2 - 30^\circ$, K α trung bình: $1,54184 \text{ \AA}$, K α_1 : $1,5406 \text{ \AA}$, K α_2 : $1,54439 \text{ \AA}$, K β : $1,39222 \text{ \AA}$.
- Chụp kính hiển vi truyền qua, TEM (Transmission Election Microscopy), những mẫu trong bài này được chụp bởi máy JEOL, model JEM-1400.
- Phân tích nhiệt trọng lượng, TGA (Thermo Gravimetry Analysis), trên máy Q500. Khối

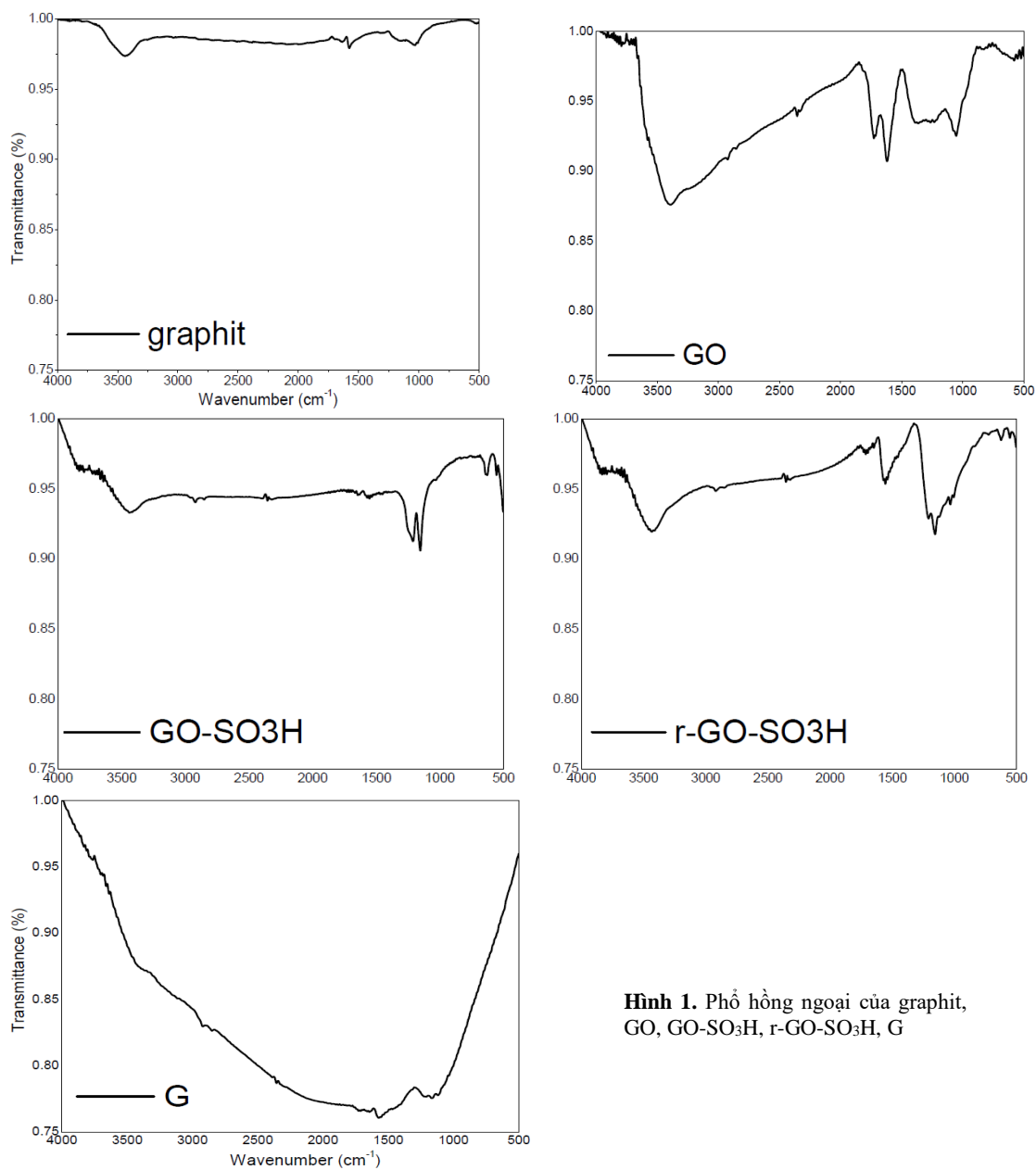
lượng của mỗi mẫu phân tích khoảng 4mg. Nhiệt độ phân tích: $32 \rightarrow 800^\circ\text{C}$, với tốc độ gia nhiệt: $20^\circ\text{C}/\text{phút}$, trong môi trường khí N $_2$. Mẫu trước khi đo được bảo quản trong tủ sấy chân không 60°C trong 3 giờ.

- Phân tích cơ lý động, DMA (Dynamic Mechanical Analytic), trên máy Bohlin Gemini HR nano rheometer. Mẫu được phun trên máy Haake Minijet II.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích phổ hồng ngoại

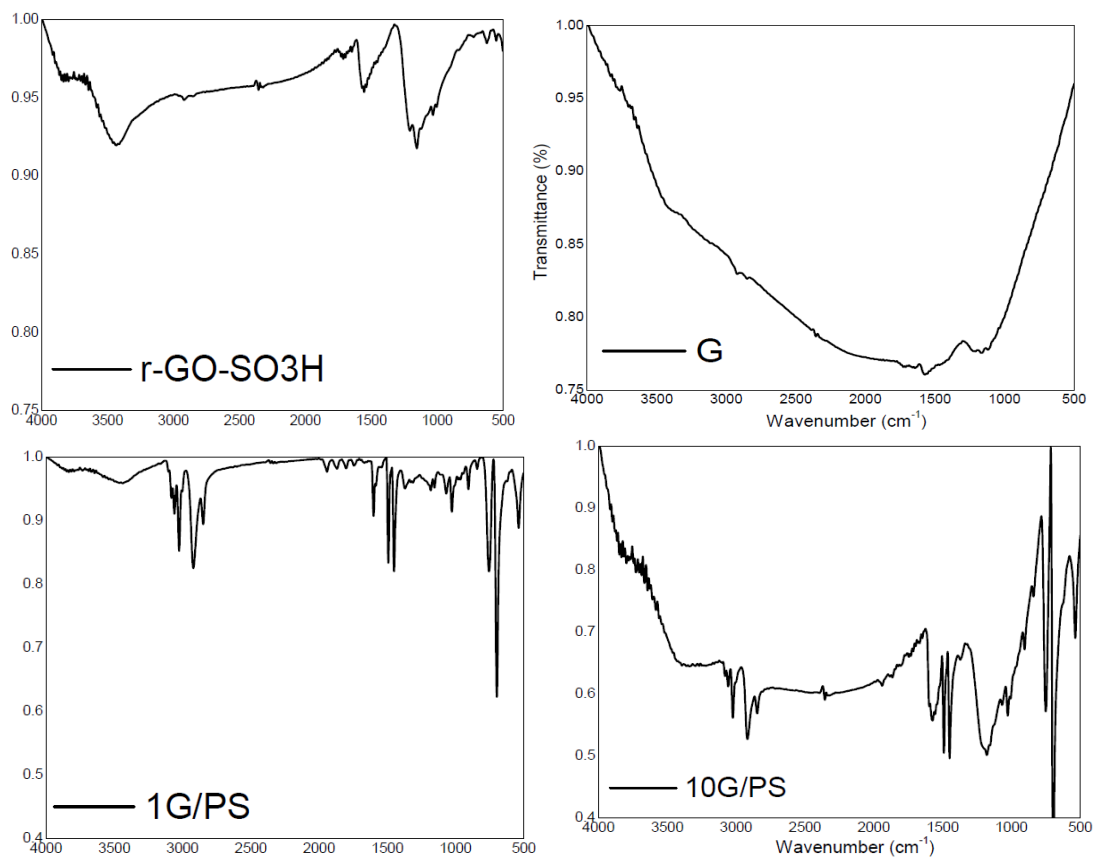
Phổ hồng ngoại (FT-IR) của GO với các mũi hấp thụ đặc trưng của GO như: 3383 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), 1224 cm^{-1} và 1062 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) lần lượt là dao động của epoxy và alkoxy, 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$). Đối với mẫu GO-SO $_3$ H và r-GO-SO $_3$ H có các mũi hấp thụ tương tự GO nhưng với cường độ thấp hơn. Đặc biệt có sự xuất hiện của các mũi hấp thụ đặc trưng của nhóm chức sulfanilic tại vị trí 1211 cm^{-1} (S-O), 1153 cm^{-1} (S-phenyl) [6]. Điều này chứng tỏ muối diazonium của axit sulfanilic đã phản ứng với r-GO, làm cho GO-SO $_3$ H có khả năng phân tán tốt trong môi trường nước.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của graphit, GO, GO-SO₃H, r-GO-SO₃H, G

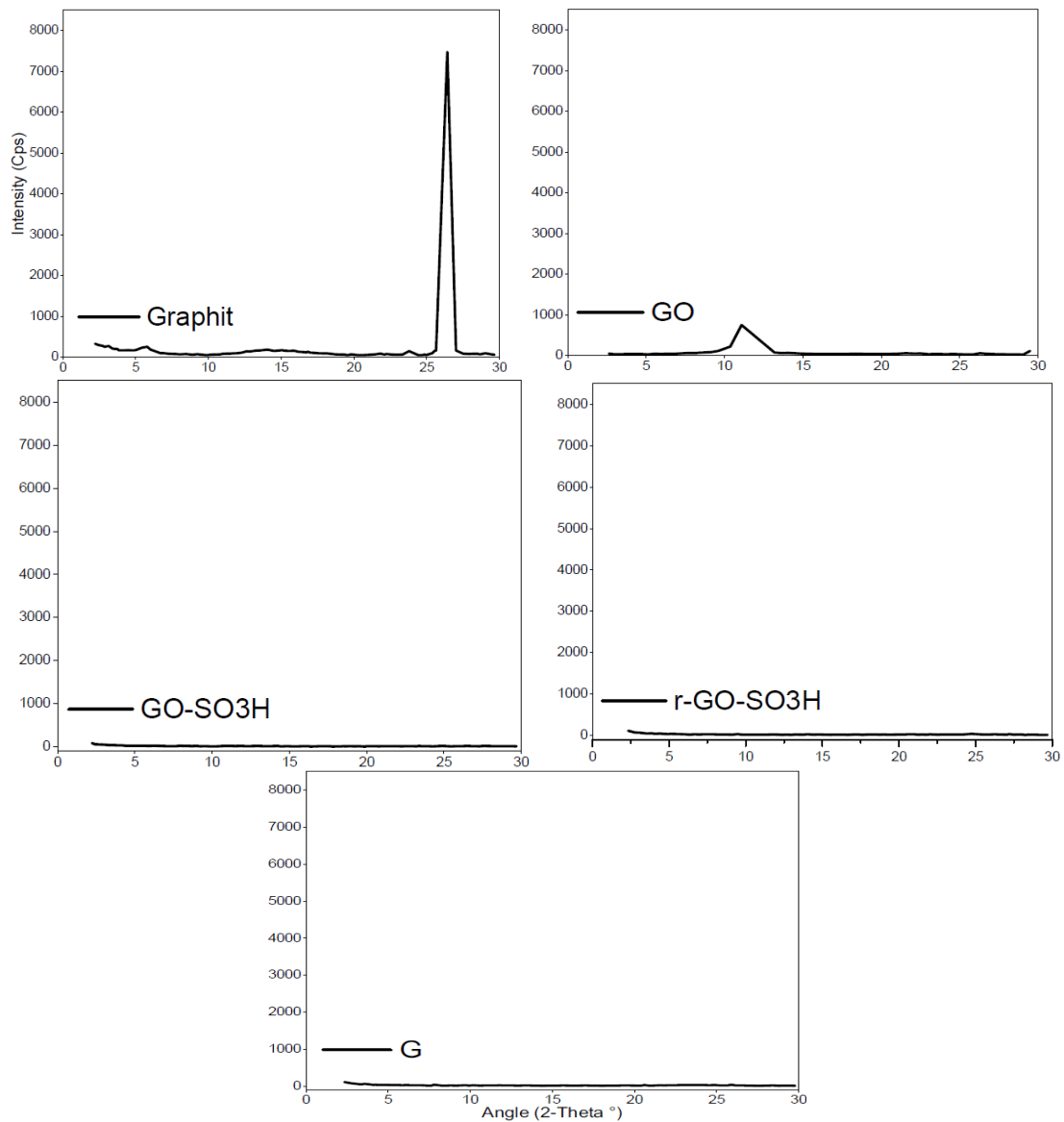
Phổ hồng ngoại của PS cũng như các mẫu nanocompozit có sự xuất hiện các mũi tương tự nhau. Tại vùng hấp thụ đặc trưng của nhóm chức sulfanilic mẫu PS và các mẫu nanocompozit cũng có sự hấp thụ vì vậy dựa vào FT-IR khó có thể kết luận một cách chắc chắn đã khử được hoàn toàn các nhóm chức tồn tại trên pha gia cường. Các kết quả này cần được kiểm tra bằng phổ

phân tích nguyên tố (XPS). Dựa trên năng lượng liên kết điện tử E_b đặc trưng cho mỗi nguyên tử có thể xác định mức độ oxy hoá của graphen oxit và graphen. Tuy nhiên trong điều kiện các phòng thí nghiệm ở Việt Nam vẫn chưa có phổ phân tích này nên trong khuôn khổ nghiên cứu này vẫn chưa thực hiện phân tích này.

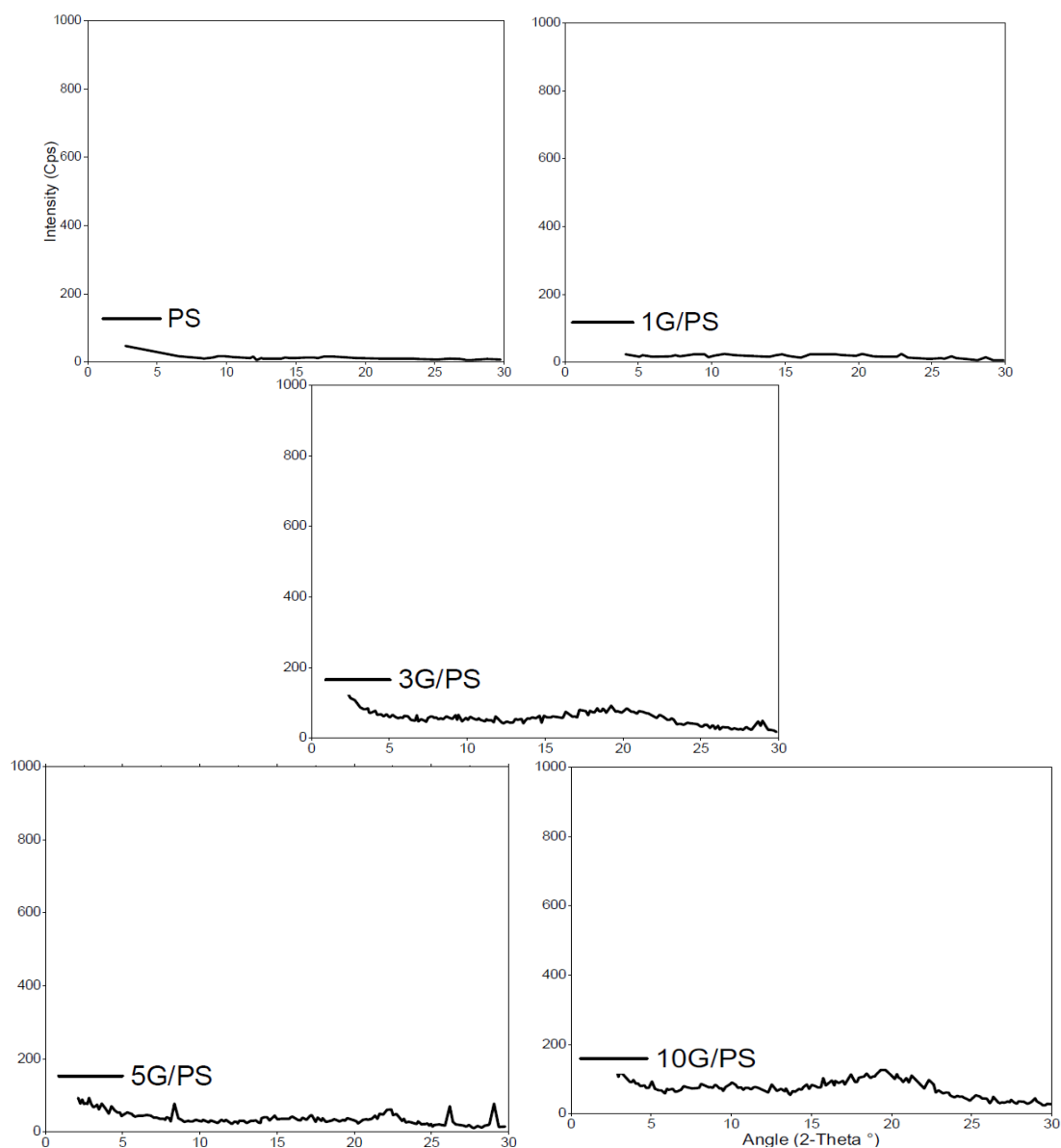


Hình 2 Phổ hồng ngoại của r-GO-SO₃H, G, PS, 1G/PS, 10G/PS

Phân tích nhiễu xạ tia X



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của graphit, GO, GO-SO₃H, r-GO-SO₃H, G



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của PS và nanocomposit 1G/PS, 3G/PS, 5G/PS, 10G/PS

Giản đồ nhiễu xạ tia X chứng tỏ rằng: bằng phương pháp Hummer, dưới tác dụng của các tác nhân oxi hóa mạnh khoảng cách giữa các khoang được nong rộng lên từ 0,37 nm \rightarrow 0,79 nm. Sau khi biến tính bằng muối diazonium của axit

sulfanilic cấu trúc xếp lớp ban đầu của graphite cũng như GO đã được phá hủy hoàn toàn.

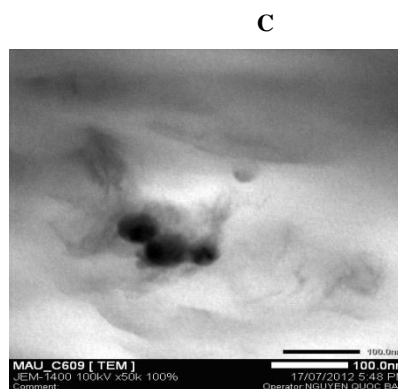
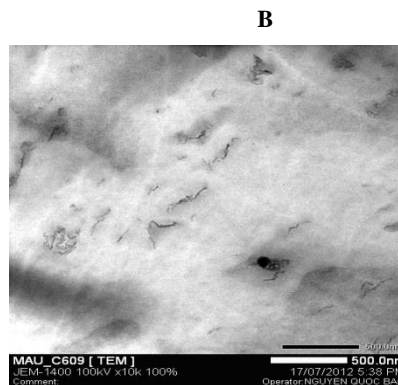
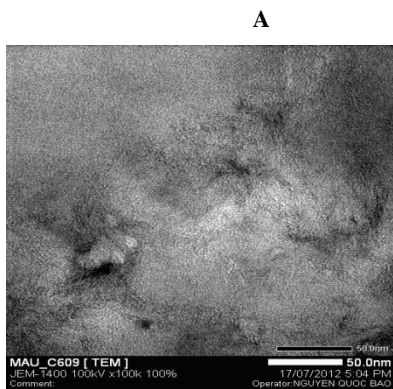
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nanocomposit G/PS cũng không còn tồn tại các mũi đặc trưng của graphite và GO.

Chụp kính hiển vi truyền qua TEM

Ảnh TEM của mẫu nanocomposit 5G/PS một lần nữa khẳng định kết quả của nhiều xạ tia X: pha gia cường graphene phân tán tốt trong nhựa nền PS.

Hình 5C cho thấy PS có khả năng dính trên các tấm G nhưng chưa rõ. Phương pháp TEM dung dịch sẽ cho kết quả chính xác hơn nhưng điều kiện phòng thí nghiệm hiện tại ở Việt Nam chưa thực hiện được.

Phân tích nhiệt khối lượng TGA

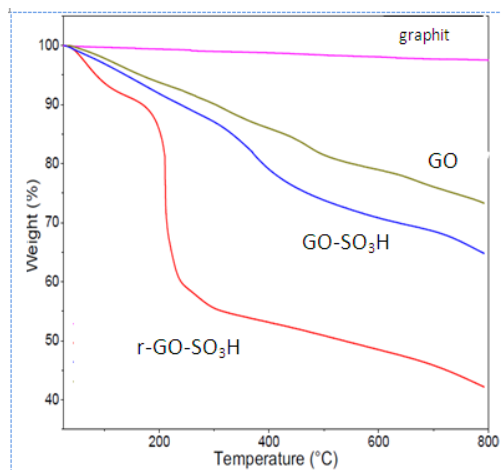


Hình 5. TEM của 5G/PS

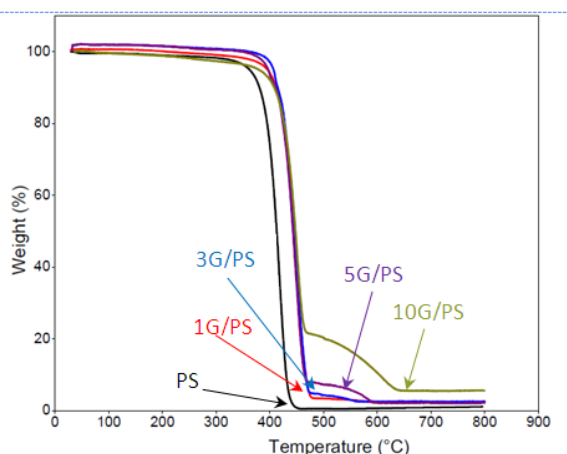
Giải đồ TGA của: graphit, GO, GO-SO₃H, r-GO-SO₃H cho thấy NaBH₄ đã khử các nhóm chức phân cực làm cho pha gia cường r-GO-SO₃H bền nhiệt hơn. Đối với mẫu GO ở khoảng 200°C, GO có sự giảm khối lượng đáng kể được giải thích là sự phân hủy của các nhóm chức phân cực chứa oxi. Mẫu GO-SO₃H đã được khử sơ bộ bởi NaBH₄ một lần nên có độ bền nhiệt cao hơn GO, nhưng kém hơn mẫu r-GO-SO₃H đã được khử sơ bộ bởi NaBH₄ hai lần.

Giải đồ TGA của PS và các mẫu nanocomposit cho thấy pha gia cường đã làm

tăng độ bền nhiệt cho nhựa nền PS. Các mẫu nanocomposit G/PS có nhiệt độ phân hủy cao hơn PS (400°C → 418°C). Đặc biệt với các mẫu nanocomposit ở nhiệt độ trên 450°C có sự giảm khối lượng chậm lại. Một điều nhận thấy rất rõ khác là khi hàm lượng graphene tăng lên, phần trăm khối lượng còn lại ở khoảng 450 - 650°C cũng tăng. Điều này chứng tỏ graphene đã đan xen khá tốt vào nền PS tạo một lớp than bao bọc PS làm PS phân hủy chậm hơn.



Hình 6. TGA của graphit, GO, GO-SO₃H, r-GO-SO₃H



Hình 7. TGA của PS, 1G/PS, 5G/PS, 10G/PS

Bảng 1. Nhiệt độ phân hủy và phần trăm tro còn lại của PS và các mẫu nanocomposit

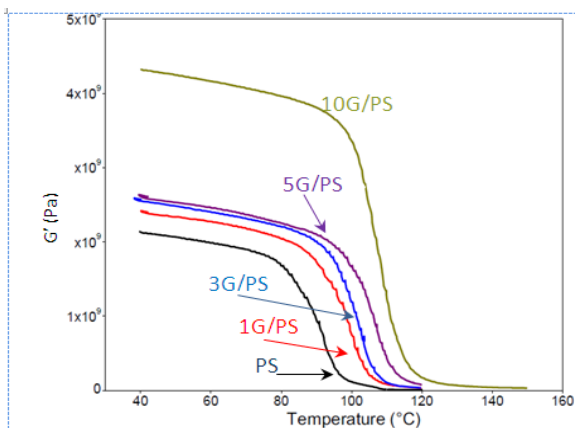
Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy cực đại (°C)	Phần trăm còn lại (%)
Graphit			97
GO	209	210	42
GO-SO ₃ H	341	372	65
r-GO-SO ₃ H			73
PS	400	418	1,1
1G/PS	418	442	2
3G/PS	421	443	0,8
5G/PS	419	440	0,24
10G/PS	420	441	5,439

Phân tích cơ lý động DMA

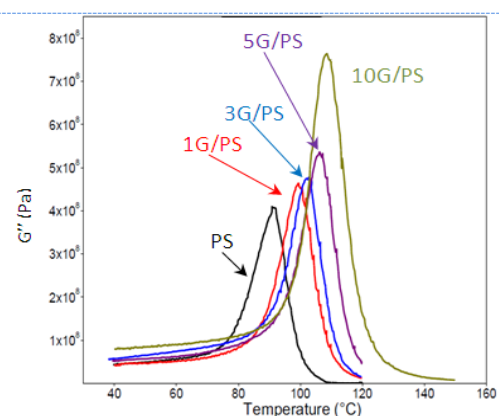
Phân tích cơ lý động, DMA, là phương pháp dùng để nghiên cứu tính chất lưu biến của vật liệu polymer như tính chất đàn hồi nhớt, nhiệt độ chuyển pha... Từ kết quả DMA có thể xác định được modul tích, modul thoát và độ hụt khối của vật liệu.

Modul tích đặc trưng cho tính đàn hồi trong khi modul thoát đặc trưng cho tính nhớt của

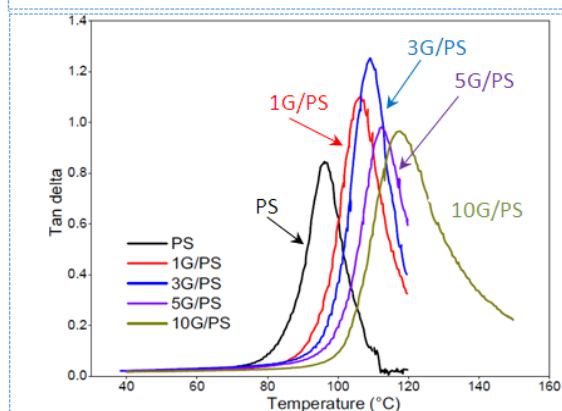
polymer. δ là góc phản ánh thời gian trễ giữa ứng suất tác dụng và biến dạng và được định nghĩa bằng tỉ số gọi là độ hụt khối: $\tan \delta = G'' / G'$, trong đó G'' tương ứng với modul thoát và G' tương ứng với modul tích. $\tan \delta$ là độ hụt khối và là thước đo tỷ số của độ tán năng lượng dưới dạng nhiệt chia cho năng lượng cực đại tích trong vật liệu trong một chu kì dao động.



Hình 8 Modul tích của PS, 1G/PS, 3G/PS, 5G/PS, 10G/PS.



Hình 9 Modul thoát của các mẫu: PS, 1G/PS, 3G/PS, 5G/PS, 10G/PS.



Hình 10 T_g của PS và các nanocomposit theo tan δ

Bảng 2 T_g của PS và các mẫu nanocomposit theo tan delta và modul thoát.

Mẫu	T_g theo tan delta (°C)	T_g theo modul thoát(°C)
PS	96	92
1G/PS	106	100
3G/PS	109	102
5G/PS	112	106
10G/PS	117	108

Modul tích của các mẫu nanocomposit G/PS đều tăng theo hàm lượng graphene thêm vào so với mẫu PS trong vùng trước nhiệt độ thủy tinh hóa. Tại 60°C giá trị modul tích của PS là khoảng $2,1 \cdot 10^9$ Pa, của các mẫu nanocomposit dao động trong khoảng từ $2,4 \rightarrow 4,2 \cdot 10^9$ Pa. Các mẫu nanocomposit khi tăng hàm lượng pha gia cường thì T_g tăng, chứng tỏ pha gia cường phân tán rất tốt trong nhựa nền PS. Sở dĩ có sự phân tán tốt như vậy có hai nguyên nhân:

- Pha gia cường ở đây có cấu trúc vòng thơm tương tự như PS. Các nối pi trên PS và bề mặt pha gia cường có sự xen phủ lẫn nhau.

- Trùng hợp vi nhũ tương PS trên bề mặt r-GO-SO₃H, bề mặt r-GO-SO₃H còn nhiều sai hỏng sp³, trong quá trình trùng hợp sinh ra gốc tự do, có khả năng PS gắn lên graphene tại vị trí sai hỏng đó.

Cũng như đường cong modul thoát, từ đỉnh của đường cong Tan δ ta có thể tính được T_g của mẫu PS và các mẫu composit. Các giá trị T_g thu được từ đỉnh đường cong này của các mẫu naocomposit cao hơn so với mẫu PS. Một lần nữa cho thấy khả năng tương tác khá tốt của G và PS.

Kết quả DMA cho thấy pha gia cường đã làm tăng tính chất cơ cũng như nhiệt độ thủy tinh hóa của PS.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp Hummer chúng tôi đã tổng hợp thành công GO. Muối diazonium của axit sulfanilic được sử dụng với vai trò là chất biến tính. Chính nó đã làm cho pha gia cường phân tán rất tốt trong môi trường nước. Việc tổng hợp nanocomposit Graphen/PS với graphen được tổng hợp thông qua graphit oxit được biến tính bởi muối diazonium của acid sulfanilic đã đáp ứng được mục tiêu đề ra. Pha gia cường độn vào phân tán tốt trong nhựa nền PS, làm tăng khả

năng bền nhiệt và tính chất cơ lý cho vật liệu. Nanocomposit này có thể sử dụng để làm mastebach. Không chỉ dừng lại ở đây, chúng tôi luôn mong muốn tạo ra được nanocomposit có khả năng dẫn điện. Để đạt được mục đích này, cần tìm và khảo sát chất khử với hàm lượng hợp lý bên cạnh đó cũng cần có một phương pháp đo độ dẫn phù hợp với vật liệu tạo ra để có độ chính xác cao.

Synthesis of graphene/polystyrene nanocomposite by microemulsion polymerization

- Phan Thi Thanh Cuc
- Mai Thanh Tam
- Pham Huynh Tram Anh
- Ha Thuc Huy

University of Science, VNU- HCM

ABSTRACT

Graphene/polystyrene nanocomposites were prepared by water-based in situ microemulsion polymerization. Graphene was synthesized from graphite oxide, and then modified by diazonium salt of sulfanilic acid. FT-IR spectrum indicated the presence of functional group SO_3^- on the surface of graphene. It helps graphene not aggregate in water after reduced by $NaBH_4$, which supported water-based microemulsion

process. Raman spectrum and Transmission Electronic Microscopy (TEM) showed graphene dispersed well in polystyrene matrix. However, there were still some tactoids where graphene had multilayer. The addition of GO increased the glass transition temperature of the PS/GO composites. The storage modulus and thermal stability of the nanocomposites were also improved compared with PS.

Keyword: Polystyrene, graphene, microemulsion

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Das, A.S. Wajid, J.L. Shelburne, Y.C. Liao, M.J. Green, Localized in situ polymerization in graphene surfaces for stabilized graphene dispersions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1844-1851 (2011).
- [2]. G. Wanga, X. Shena, B. Wanga, J. Yao, J. Park, Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, *CARBON*, 47, 1359 – 1364 (2009).
- [3]. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, N.B.T. Son, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442, 282-286 (2006).
- [4]. H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, R. Chen, C. Xu, Preparation and properties of graphene nanosheets– polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization, *Chemical Physics Letters*, 484, 247–253 (2010).
- [5]. E. Tkaly, M. Ghislandi, A. Alekseev, C. Koninga, J. Loos, Latex-based concept for the preparation of graphen-based polymer nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, 20, 3035–3039 (2010).
- [6]. Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of Water Soluble Graphene, *Nano Lettures*, 8, 1679–1682 (2008).
- [7]. W.S. Hummers, J.R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. *Contribution From The Baroid Division*, 80, 1339 (1958).
- [8]. Lê Ngọc Thạch, Chương 15: Amin, *Hoá học hữu cơ*, NXB ĐHQG-HCM (2002).
- [9]. Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 7376-7380 (2011).
- [10]. A.S. Patole, S.P. Patole, H. Kang, J.B. Yoo, T.H. Kim, J.H. Ahn, A facile approach to the fabrication of graphene/ polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350, 530–537 (2010).