

Tổng hợp và nghiên cứu tính chất lưu biến của vật liệu composit polystyren/graphen oxit

- Mai Thanh Tâm
- Lê Phạm Duy Linh
- Hà Thúc Chí Nhân
- 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

Vật liệu composit polyme gia cường graphen oxit là một trong những hướng nghiên cứu mới và phát triển mạnh từ năm 2005 cho đến nay. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu composit polystyren (PS) gia cường graphen oxit (GO) bằng phương pháp dung dịch, một phương pháp đơn giản và hiệu quả. Graphit oxit được tổng hợp từ graphit bằng phương

pháp Hummers (1958) và được tách bóc trong dung môi dưới tác dụng của sóng siêu âm. Vật liệu composit PS/GO tạo thành có tính chất cơ, nhiệt vượt trội hơn so với polystyren tinh chất. Bên cạnh đó, đề tài đã đi sâu vào nghiên cứu ảnh hưởng của graphen oxit lên tính chất lưu biến của polystyren – một trong những tính chất quan trọng nhất của vật liệu polyme.

Từ khoá: Composit polystyren/graphen oxit, graphit oxit, graphen oxit, polystyren.

MỞ ĐẦU

Polystyren là một polyme nhiệt dẻo có nhiệt độ thủy tinh hóa trong khoảng 80 – 120°C. Polystyren có rất nhiều ứng dụng trong lĩnh vực đồ gia dụng cũng như trong công nghiệp với nhiều dạng khác nhau PS khối, PS xốp và PS sợi. Vì thế tính chất cơ lý và khả năng chịu nhiệt của polystyren ngày càng được quan tâm nghiên cứu nhằm thỏa mãn các mục tiêu ứng dụng khác nhau. Bên cạnh các phụ gia như các hợp chất của phospho [13], halogen [14], amonium và các dạng dẫn xuất của chúng thì các pha gia cường như silica [3, 19, 22], đất sét [4, 5, 12, 17], hạt nano kim loại [30] cũng được đưa vào PS nhằm tăng khả năng chịu nhiệt và tính chất cơ lý. Trong đó, graphit oxit [23, 25] hay graphen [10, 20, 21, 27] được biết đến có khả năng gia tăng nhiệt độ

phân hủy, chống cháy theo cơ chế pha rắn đồng thời tăng tính năng cơ lý khi được đưa vào polyme nói chung và polystyren nói riêng.

Graphen oxit được chế tạo bằng cách tách bóc các lớp của graphit oxit. Graphit oxit là sản phẩm của quá trình oxy hóa graphit bằng các tác nhân oxy hóa mạnh như NaNO₃, KMnO₄, KClO₃ hay hỗn hợp các hệ oxy hóa khác nhau. Một trong những phương pháp thông dụng nhất tổng hợp graphit oxit là phương pháp Hummer [11] với hệ oxy hóa NaNO₃, H₂SO₄, KMnO₄. Graphit oxit có cấu trúc tương tự như graphit tuy nhiên trên bề mặt có xuất hiện các nhóm phân cực như hydroxy, cacboxylic, epoxit [6, 8]. Chính đặc điểm này, graphit oxit có khả năng phân tán tốt

trong nước và có khoảng cách giữa hai lớp được nâng lên từ 3,3 Å đến khoảng 8 – 9 Å [8]. Vì thế, khả năng tách lớp graphit oxit thành các lớp graphen oxit có kích thước nanomet trở nên dễ dàng hơn.

Vật liệu compozit được đánh giá là có nhiều tính năng vượt trội so với vật liệu nền. Bên cạnh đó, nhiều công trình nghiên cứu về tính chất lưu biến của compozit đã được công bố song song với sự phát triển về công nghệ thiết bị khảo sát lưu biến polyme. Bên cạnh các loại polyme đàn hồi nhớt (elastome) như cao su, polyuretan nhiệt dẻo (TPU) [2, 26, 29], polyolefin [7, 18], các copolyme hay hỗn hợp polyme với cao su thì các polyme và compozit trên nền các polyme cứng giòn tại nhiệt độ phòng như polymethylmetaacrylat (PPMA), polystyren (PS) [1, 15, 24, 28, 31] cũng được quan tâm nghiên cứu tính chất lưu biến ở trạng thái chảy lỏng. Dựa vào sự thay đổi modul, ứng suất chảy, độ nhớt phức, khả năng chịu rão và tính chất hồi phục ứng suất, khi thay đổi nhiệt độ hay tần số tác dụng lực làm cho tính chất của vật liệu compozit được thể hiện rõ nét và giúp đánh giá được khả năng tương tác giữa pha gia cường và polyme nền. Trên tinh thần đó, nhóm nghiên cứu đã khảo sát tương tác của graphen oxit với nhựa nền thông qua tính chất lưu biến ở trạng thái lỏng.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hoá chất và dụng cụ

Các hóa chất chính: graphit dạng vảy (sigma), axit sulfuric đậm đặc (Trung Quốc), axit clohydric (Trung Quốc), tetrahydrofuran (THF), kalipermanganat (Trung Quốc), polystyren Mw = 800000 (Đài Loan) và các loại dung môi cần thiết khác. Các thiết bị chính: máy siêu âm (UP400S – Đức), máy trộn Minilab (Đức), máy phun mẫu Minijet (Đức), máy lưu biến Gemini HR^{nano}

(Mỹ), máy phân tích nhiệt trọng lượng Q500 – Trung tâm phân tích Trà Vinh, máy nhiễu xạ tia X – Viện đầu khí Việt Nam và các thiết bị hỗ trợ khác.

Tổng hợp graphit oxit

Graphit oxit được tổng hợp bằng phương pháp của Hummers [11]. Theo đó, 10 g graphit và 0,5 g NaNO₃ lần lượt được cho vào trong 230 ml H₂SO₄ đậm đặc. Hỗn hợp được khuấy đều và làm lạnh ở 0°C. Sau đó 300g KMnO₄ được cho từ từ vào hệ (chú ý giữ nhiệt độ của hệ huyền phù không quá 20°C). Sau đó, nhiệt độ của hệ được nâng lên đến 35± 2°C trong 30 phút để phản ứng oxi hóa graphit xảy ra. Tiếp theo, 460 ml nước cất được thêm vào. Sau khi pha loãng, nhiệt độ của hệ được nâng lên 98°C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 15 phút. Kết thúc 15 phút, huyền phù tiếp tục được pha loãng với 1,4 lít nước cất và H₂O₂ 30% được thêm vào hỗn hợp để khử MnO₄⁻ còn dư trong hỗn hợp. Sau khi xử lý bằng peroxit, hỗn hợp có màu vàng sáng. Cuối cùng sản phẩm được ly tâm, rửa nhiều lần bằng acetone và sấy khô tại 100°C. Graphit oxit được kiểm tra cấu trúc và tính chất bằng phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR), Raman, UV-Vis, phân tích nguyên tố, nhiệt trọng lượng (TGA).

Chế tạo compozit PS/graphit oxit

Cân chính xác 10,00 g polystyren hòa tan vào 200 ml tetrahydrofuran (THF) và khuấy cơ trong 8 giờ để PS phân tán đều trong dung môi. Ta có hỗn hợp (1). Đồng thời 0,500 g GO cũng được phân tán vào 200ml dung môi THF và đánh siêu âm (siêu âm thanh tần số 50-60Hz) trong 2 giờ. Ta có hỗn hợp (2). Sau đó, hỗn hợp (2) nhỏ từng giọt vào hỗn hợp (1) và khuấy đều trong 24 giờ. Ta có hỗn hợp dung dịch (3). Hỗn hợp (3) được tủa trong 2 lít ethanol (98%). Sản phẩm cuối PS/GO (5% GO) được lọc và sấy chân không ở nhiệt độ 70°C.

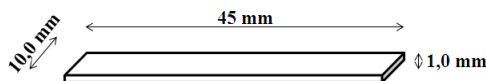
Bảng 1. Các thông số trộn mẫu và phun mẫu

Điều kiện trộn	Giá trị thông số		Điều kiện phun mẫu	Giá trị thông số	
Nhiệt độ trộn	180	°C	Áp suất phun	750	bar
Tốc độ nạp liệu	50	vòng/ phút	Áp suất giữ mẫu trong khuôn	600	bar
Tốc độ trộn	100	vòng/ phút	Thời gian phun	10	giây
Thời gian nạp liệu	5	phút	Thời gian làm chảy mẫu	3	phút
Thời gian trộn	30	phút	Nhiệt độ xilanh	180	°C
			Nhiệt độ khuôn	60	°C

Từ hỗn hợp PS/GO với hàm lượng 5,0% GO theo khối lượng được xem như masterbatch, chúng tôi tiến hành gia công các mẫu với hàm lượng GO thấp hơn: 0,5%, 1,0%, 1,5%, 3,0% và 5,0% trên máy trộn 2 trục vít Minilab và máy

phun mẫu Minijet theo chuẩn ISO 527 theo các điều kiện cho ở Bảng 1

Kích thước mẫu tạo thành cho như Hình 1 (chuẩn ISO 527).



Hình 1. Cấu tạo mẫu sau khi phun theo ISO 527

Các mẫu composit PS/GO được khảo sát các tính chất cơ lý động, độ chịu rão, khả năng hồi phục, tính chất nhiệt, và tính chất lưu biến.

Các phương pháp phân tích

Các mẫu graphite, graphite oxit, polystyren và composit PS/GO được phân tích cấu trúc bằng XRD trên máy D8–Advance, điện áp 40 KV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu–K α (dùng tấm lọc Ni), tốc độ quét 0,03°/ giây từ góc $2\theta = 2 \rightarrow 30^\circ$ với khối lượng mẫu bột phân tích khoảng 1,0 g/ 1 lần. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) nhằm xác định khối lượng mẫu vật liệu mất đi (hay tăng lên) theo nhiệt độ. Các mẫu graphite, graphite oxit, polystyren và composit PS/GO được phân tích TGA bằng máy Q500 (Trung tâm Phân tích Trường ĐH Trà Vinh) trong môi trường khí trơ (nitrogen), với tốc độ gia nhiệt 10°C /phút, từ 50°C đến 600°C.

Phân tích cơ lý động (DMA) là phương pháp dùng để nghiên cứu tính chất cơ – nhiệt của vật liệu polyme. Phương pháp được thực hiện bằng cách cho mẫu chịu tác dụng lực dao động với tần số và biên độ cố định đồng thời thay đổi nhiệt độ. Kết quả thu được các giá trị modul tích G' modul thoát G'' và $G^* = G' + iG''$ là modul phức. Ngoài ra, $\tan\delta = G''/G'$ 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. Quan trọng nhất phương pháp DMA còn là phương pháp nghiên cứu nhiệt độ thủy tinh hóa T_g và các sự chuyển pha thứ cấp trong polyme. Trong nghiên cứu này, các mẫu composit PS/GO được phân tích DMA (Bảng 2) bằng máy lưu biến Gemini HR^{nano} (Mỹ).

Bảng 2. Điều kiện khảo sát cơ lý động các mẫu PS/GO

Điều kiện khảo sát DMA	Giá trị các thông số
Nhiệt độ khảo sát	35 → 120 °C
Tốc độ gia nhiệt	5 °C / phút
Tần số	5 Hz
Biên độ biến dạng	0,0005

Độ rã là khảo sát độ biến dạng của mẫu do một tải hoặc một lực không đổi gây ra trong một khoảng thời gian. Hầu hết các phương pháp đo rã bằng cách đo độ thay đổi chiều dài mẫu dưới lực kéo không đổi, nhưng cũng có khi đo độ rã bằng độ trượt, xoắn, hoặc nén. Nếu vật liệu cứng và giòn, độ rã được đo bằng độ uốn. Độ hồi phục ứng suất được thực hiện bằng cách cho mẫu

bị biến dạng nhanh (tức thì) đến một giá trị cố định đồng thời ứng suất thay đổi sẽ được ghi lại theo thời gian. Độ hồi phục nhằm đánh giá được các tương tác bên trong vật liệu đặc biệt là các vật liệu đàn hồi nhớt như polyme. Trong đề tài này, chúng tôi khảo sát độ rã xoắn và độ hồi phục ứng suất trên máy lưu biến Gemini HR^{nano} (Mỹ) như Bảng 3.

Bảng 3. Điều kiện khảo sát độ rã và độ hồi phục ứng suất

Điều kiện khảo sát rã	Giá trị các thông số	Điều kiện khảo sát hồi phục ứng suất	Giá trị các thông số
Ứng suất tải	10 ⁸ Pa	Độ biến dạng	1,0 %
Thời gian rã	2,0 Giờ	Thời gian hồi phục	2,0 Giờ
Nhiệt độ rã	40 và 60 °C	Nhiệt độ hồi phục	40 và 60 °C

Tính chất lưu biến ở trạng thái lỏng nhằm xác định được độ nhớt phức (η^*), modul tích (G') và modul thoát (G'') theo nhiệt độ và cố định tần số tác dụng lực, hay thay đổi tần số cố định nhiệt độ. Trong đề tài, chúng tôi khảo sát tính lưu biến

trên máy Gemini HR^{nano} (Mỹ) với khuôn tròn dạng đĩa nhằm đánh giá khả năng tương tác và ảnh hưởng của hàm lượng lên độ nhớt phức hay modul của các mẫu composit PS/GO như Bảng 4.

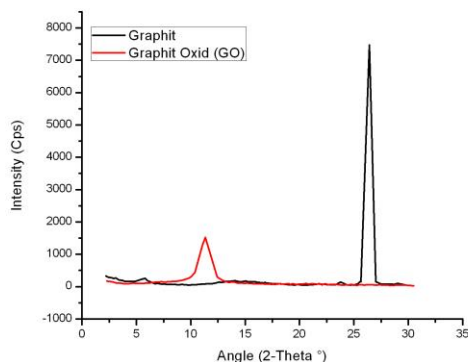
Bảng 4. Điều kiện khảo sát tính chất lưu biến ở trạng thái lỏng

Khảo sát theo nhiệt độ		Khảo sát theo tần số	
Điều kiện khảo sát	Giá trị các thông số	Điều kiện khảo sát	Giá trị các thông số
Nhiệt độ khảo sát	120 → 200 °C	Tần số khảo sát	0,1 → 50 Hz
Tốc độ gia nhiệt	5,0 °C / phút	Nhiệt độ khảo sát	170 °C
Tần số	2,0 Hz	Biên độ biến dạng	0,001
Biên độ biến dạng	0,001	Chiều cao Gap*	0,800 mm
Chiều cao Gap*	0,800 mm	Bán kính đĩa	2,5 cm
Bán kính đĩa	2,5 cm		

*Gap là chiều dày lớp chất lỏng cần đo.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

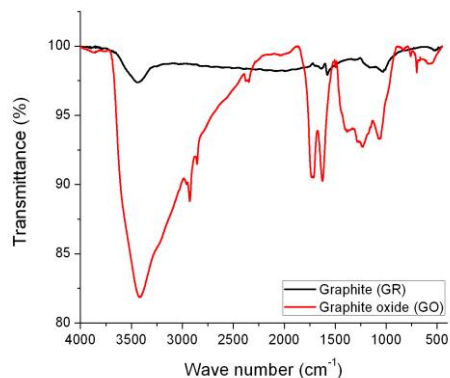
Kết quả tổng hợp graphit oxit



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của graphit và graphit oxit

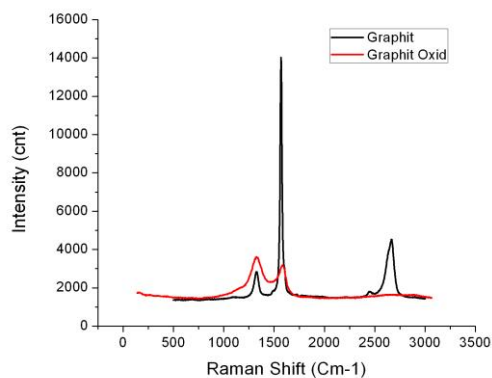
Giảm đồ XRD (Hình 2) của graphit có 1 mũi ở góc $2\theta = 26,5^\circ$ và tương ứng $d_{002} = 3,3690 \text{ \AA}$. Cường độ mũi rất cao cho thấy graphite ban đầu có độ kết tinh cao. Trong khi đó, giảm đồ XRD của GO cho thấy có sự dời mũi về góc $2\theta = 11^\circ$, cường độ mũi thấp hơn so với graphit và khoảng cách d_{002} của GO tăng lên $7,7920 \text{ \AA}$. Điều này được giải thích là do sau quá trình oxy hóa, trên bề mặt graphit được đính lên các nhóm phân cực như hydroxy, carboxylic, epoxit tạo thành graphit oxit. Chính các nhóm chức này đã nong rộng khoảng cách giữa các lớp của GO và kết quả là gia tăng khoảng cách d_{002} .

Phổ FTIR của graphit oxit (Hình 3) cho thấy mũi tù rộng ở 3394 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm



Hình 3. Phổ hồng ngoại của graphit oxit

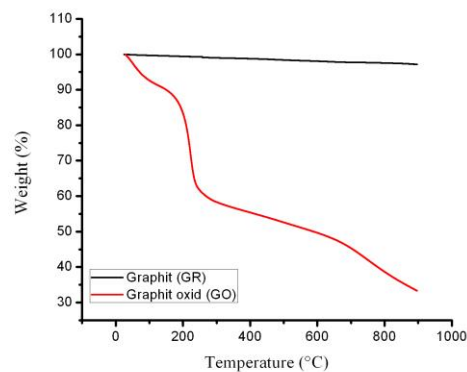
hydroxyl $-\text{OH}$. Do tín hiệu mũi rộng và độ hấp thụ sâu, chứng tỏ các nhóm hydroxyl có liên kết hydrogen với nhau, hoặc liên kết với nước vẫn còn trong khoang của GO^[8]. Tiếp theo mũi ở vị trí 1720 cm^{-1} là dao động của nhóm carbonyl $\text{C}=\text{O}$ và cụ thể là nhóm chức carboxylic. Mũi 1621 cm^{-1} là dao động của nối đôi $\text{C}=\text{C}$ của carbon trên lớp GO. Bên cạnh đó còn xuất hiện các mũi ở $1070 \rightarrow 1227 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động liên kết $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ của nhóm epoxit và $\text{C}-\text{OH}$. Thông qua phổ FTIR một lần nữa khẳng định chính các nhóm phân cực hydroxy, carboxylic, epoxit đã làm gia tăng khoảng cách giữa các lớp trên graphit oxit, đã được chứng minh trên giảm đồ XRD trước đó.



Hình 4. Phổ Raman của graphit và graphit oxit

Phổ Raman (Hình 4) cho thấy xuất hiện chủ yếu 3 mũi dao động D, G và 2D. Mũi D tại khoảng 1350 cm^{-1} là dao động của các rìa hay các nhóm tạp trên tấm graphit và GO. Mũi D càng cao, tính bất ổn càng lớn. Mũi G tại 1580 cm^{-1} là dao động E_{2g} [9, 16] đặt trưng cho graphit và graphen. Mũi cuối cùng 2D tại 2500 cm^{-1} được cho là dao động bậc hai (họa tần) của dao động E_{2g} . Mũi 2D xuất hiện khi cấu trúc graphit có độ trật tự cao, hay thường thấy khi phân tích graphen đơn lớp. Nhìn chung GO tạo thành có cấu trúc bất ổn do xuất hiện các nhóm chức trên bề mặt nên các mũi D và G có xu hướng dời về độ hấp thụ cao và tỷ lệ cường độ D/G của GO (1,2) cao hơn so với graphit (0,1) cũng đã chứng minh điều đó một lần nữa.

Kết quả phân tích TGA của graphit cho thấy graphit bị giảm cấp liên tục, tuy nhiên tổng khối lượng sụt giảm không đáng kể (2,7%). Đối với graphit oxit, giản đồ TGA có sự khác biệt rõ rệt,



Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng

quá trình giảm cấp nhiệt bắt đầu xảy ra khi nhiệt độ lên đến khoảng 50°C và cho đến 110°C khối lượng sụt giảm là 8,57%. Sự sụt giảm khối lượng này được cho là bay hơi của các khí và nước hấp phụ trong các khoang của GO. Đặc biệt, sự sụt giảm khối lượng cực đại tại 222°C với khối lượng giảm 34,2%. Đó là sự phân hủy của các nhóm carboxylic, hydroxy, peroxit trên tấm GO. Trong khoảng nhiệt độ tiếp theo có sự giảm liên tục khối lượng. Điều này do quá trình giảm cấp của các lớp graphit oxit vì cấu trúc của các lớp graphit oxit không được bền vững và nhiều khuyết tật hơn graphit.

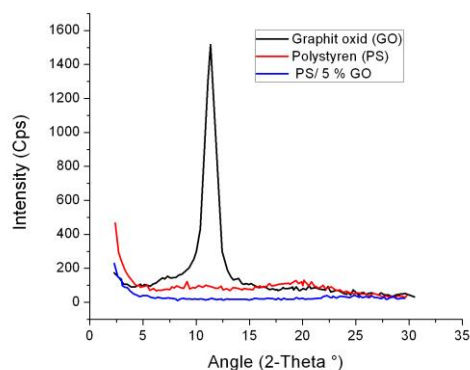
Tiếp theo là kết quả phân tích nguyên tố (Bảng 5) chỉ ra rằng tỉ lệ C/O của GO nhỏ hơn so với graphit (gần 4 lần). Điều này chứng tỏ quá trình oxy hóa graphit đạt kết quả tốt và tỷ lệ C/O = 2,8 là tương đương với các nghiên cứu làm trên phương pháp Hummers [11], chứng minh tổng hợp thành công GO.

Bảng 5. Kết quả phân tích nguyên tố (mẫu được phân tích tại Đức)

	%C	%H	%N	%S	%O	Tỉ lệ C:O
Graphit	91,21	0,48	>0,1	0,06	7,95	11,5
Graphit oxit	71,18	2,21	>0,1	0,68	25,63	2,8

Tổng hợp PS/5%GO bằng phương pháp dung dịch

Polystyren phần lớn tồn tại ở dạng vô định hình nên trên giản đồ XRD (Hình 6) không xuất hiện mũi rõ ràng. Mẫu PS/5%GO cũng cho kết quả tương tự như PS. Mũi kết tinh của GO không

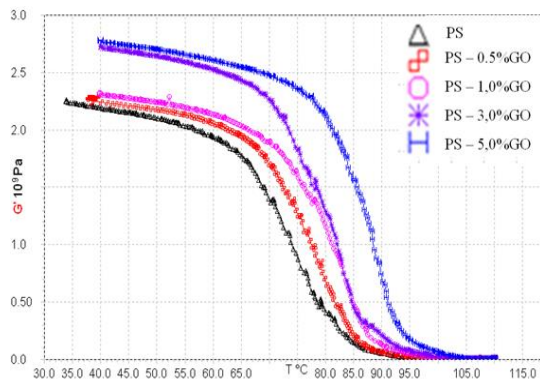


Hình 6. Giản đồ XRD của các mẫu PS, GO, PS/5%GO

Tính chất cơ – nhiệt của các mẫu PS/GO được thể hiện rõ nét thông qua phân tích DMA (Hình 7). Các mẫu composit gia cường GO đều cho modul tích cao hơn PS tại nhiệt độ trước Tg. Ví dụ ở tại 50 độ C giá trị modul tích của PS là khoảng $2,1 \times 10^9$ Pa, trong khi đó các mẫu composit PS/GO có modul tích tăng cao hơn và có giá trị từ $2,2-2,8 \times 10^9$ Pa. Điều này đã khẳng định khả năng gia cường hiệu quả của GO trên nền PS. Khi hàm lượng GO càng tăng thì modul càng tăng và cao nhất tại 5%GO.

Ngoài ra phân tích DMA còn cho thấy nhiệt độ thủy tinh hóa thông qua 2 cách tính : theo đỉnh modul thoát và đỉnh của tan δ cho ở Bảng 6. Nhìn chung giá trị Tg các mẫu PS/GO cao hơn PS (76,7 và 83,9°C) và cao nhất là PS -5% GO (88,3 và 93°C). Giá trị Tg tính theo tanδ thông thường

được tìm thấy đối với mẫu composit, điều này chứng tỏ cấu trúc của GO không còn trật tự như ban đầu. Về mặt lý thuyết, có thể dự đoán các lớp GO đã được tách bóc hoàn toàn (dưới tác dụng của siêu âm) hay bị đan xen bởi polyme nên trong quá trình gia công.

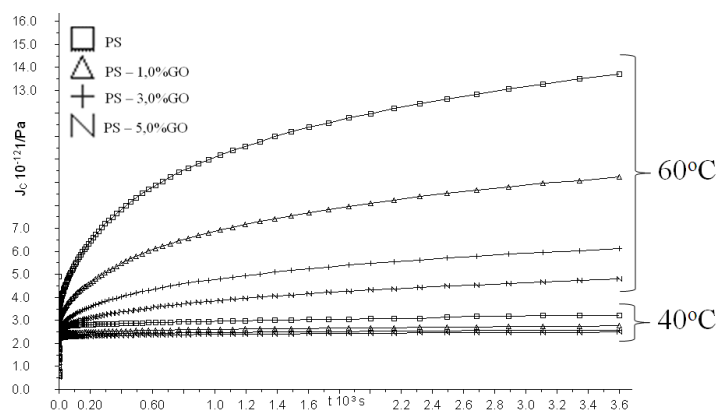


Hình 7. Giản đồ modul tích theo nhiệt độ của PS/GO với các hàm lượng GO khác nhau

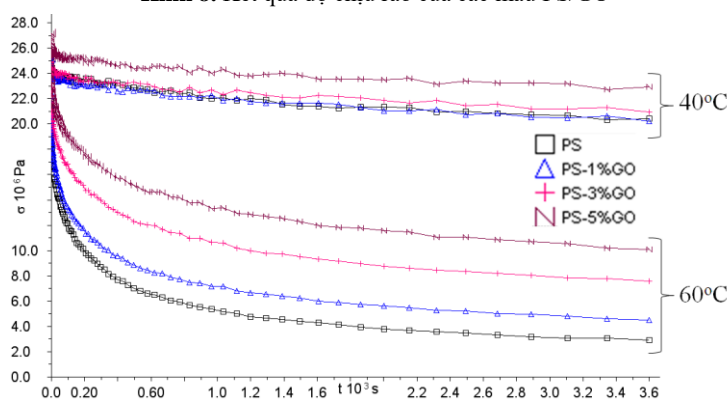
lớn hơn theo modul thoát và lớn bao nhiêu thì tùy vào cấu trúc của từng loại polyme.

Bảng 6. Kết quả Tg tính thông qua giản đồ DMA

Loại Mẫu	T _g theo Modul thoát (°C)	T _g theo Tg δ (°C)
PS	76,7	83,9
PS -0.5% GO	80,0	85,0
PS -1% GO	82,3	87,3
PS -3% GO	82,0	89,1
PS -5% GO	88,3	93,0



Hình 8. Kết quả độ chịu rã của các mẫu PS/GO

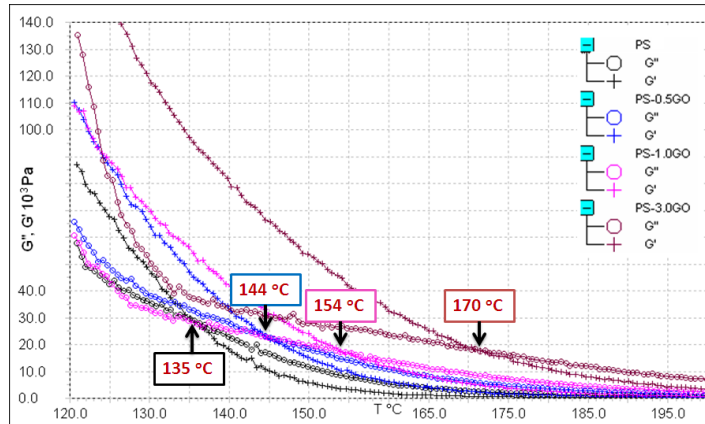


Hình 9. Kết quả độ hồi phục ứng suất của các mẫu PS/GO

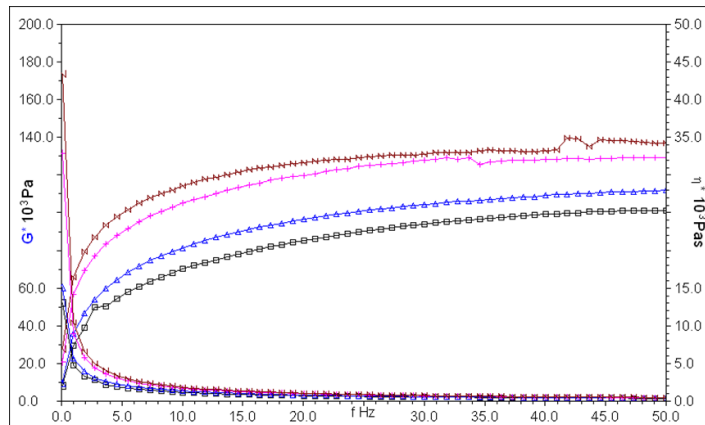
Hình 8 cho thấy giá trị J_c (giá trị đặc trưng cho phép đo rã, gọi là độ mềm, có giá trị bằng nghịch đảo của độ cứng) ở 40°C không thay đổi chứng tỏ khả năng chịu rã của các mẫu là như nhau và GO không thể hiện rõ vai trò trong trường hợp nhiệt độ thấp hơn nhiều so với T_g . Khi nhiệt độ tăng lên 60°C đường cong J_c của các mẫu composit tăng chậm hơn so với PS. Chứng tỏ khả năng chịu rã của các mẫu composit tăng. Điều này chứng tỏ pha gia cường GO phân tán tốt và ngăn cản quá trình chuyển động của các mạch polyme dưới tác dụng của ngoại lực. Một cách tương tự, khả năng hồi phục ứng suất của các mẫu composit chậm hơn so với PS nên ở cả hai nhiệt độ 40 và 60°C (Hình 9).

Hình 10 và Hình 11 cho thấy kết quả phân tích lưu biến lỏng của các mẫu composit. Khi nhiệt độ được giảm từ 200°C đến 120°C giá trị modul tích và thoát được ghi nhận (Hình 10) cho

thấy G' và G'' của các mẫu composit đều lớn hơn PS và vị trí các giao điểm của hai đường cong $G' - G''$ ở nhiệt độ càng cao khi hàm lượng GO càng tăng (từ $135 \rightarrow 170^\circ\text{C}$). Theo nguyên tắc, tại giao điểm này modul tích và thoát bằng nhau phần cứng đàn hồi và mềm chảy có tỷ lệ như nhau. Dưới tác dụng của GO làm gia tăng phần cứng đàn hồi của vật liệu, dẫn đến sự dời giao điểm trên về phía nhiệt độ cao. Điều này cũng dẫn đến gia tăng độ nhớt ở trạng thái lỏng của PS khi có mặt của GO. Hình 11 cho thấy khi tần số tác dụng lực tăng làm vật liệu trở nên cứng hơn vì khi lực tác dụng quá nhanh thì các mạch polyme không kịp ứng xử, vì thế trở nên cứng hơn. Hiện tượng này thấy rõ ở các mẫu composit và mẫu PS. Tuy nhiên modul và độ nhớt phức của composit được quan sát thấy lớn hơn so với PS vì có sự tương tác với GO.



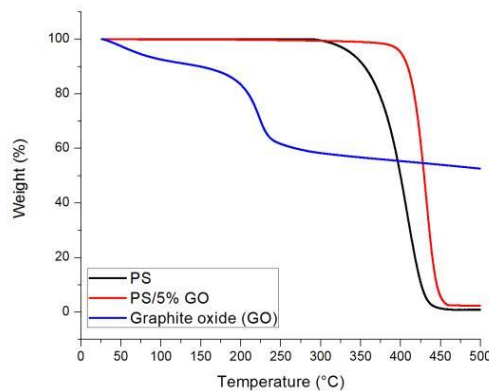
Hình 10. Kết quả phân tích lưu biến theo nhiệt độ của các mẫu PS/GO



Hình 11. Kết quả phân tích lưu biến theo tần số của các mẫu PS/GO

Giải đồ phân tích nhiệt vi sai của PS (Hình 12) cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy là khoảng 388°C và đến 500°C thì gần như bị phân hủy

hoàn toàn. Trong khi đó, PS/GO có nhiệt độ bắt đầu phân hủy ở 413°C (tăng 25°C) và nhiệt độ phân hủy cực đại tăng khoảng 20°C (Bảng 7).



Hình 12. Giải đồ TGA của PS và các mẫu composit

Bảng 7. Kết quả phân tích TGA mẫu composit PS/GO

Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (Onset) (°C)	Nhiệt độ phân hủy cực đại (Peak) (°C)	Lượng tro còn lại tại 500 °C (%)
PS	388,90	419,80	0,91
PS-5%GO	413,01	431,90	2,34

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công graphit oxit bằng phương pháp Hummer được chứng minh bằng các phương pháp phân tích XRD, TGA, FTIR, Raman và phân tích nguyên tố. Kết quả đạt được GO có $d_{002} = 0,79$ nm, tỷ lệ C/O = 2,8. Vật liệu PS/GO tổng hợp cho kết quả về modul tích, tăng khả năng chịu rã, giảm thời

gian hồi phục, tăng nhiệt độ thủy tinh hóa và tăng khả năng chịu nhiệt. Bên cạnh đó, tính chất lưu biến của PS/GO được chứng minh có sự thay đổi thông qua sự gia tăng modul và độ nhớt phức ở cả hai quá trình thay đổi nhiệt độ và thay đổi tần số.

Synthesis and study on rheological behavior of polystyrene/graphene oxide nanocomposites

- Mai Thanh Tam
- Le Pham Duy Linh
- Ha Thuc Chi Nhan
- Ha Thuc Huy

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Polymer nanocomposites reinforced by graphene oxide is one of the new research and developed from 2005 up to date. In this study, we had successfully fabricated polystyrene/graphene oxide nanocomposite by solution-based method. Graphite oxide was synthesized by the method of Hummers and exfoliated in solvent under the effect of

ultrasound. The thermal and mechanical properties of PS/RGO nanocomposites were superior to original polystyrene. In addition, our research has focused on the effect of graphene oxide to the rheological properties of polystyrene – one of the most important properties of polymer materials.

Key words: Graphite oxide, composite PS/GO, graphene oxide, polystyrene.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S.S. Al-Kass, G.A. Adam, Some rheological properties of plasticised polystyrene with new plasticisers, *Thermochimica Acta*, 74, 193-199 (1984).
- [2]. A.K. Barick, D.K. Tripathy, Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Applied Clay Science*, 52, 312-321 (2011).
- [3]. O. Bera, B. Pilić, J. Pavličević, M. Jovičić, B. Holló, K.M. Szécsényi, M. Špírkova, Preparation and thermal properties of polystyrene/silica nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 515, 1-2, 1-5 (2011).
- [4]. F.A. Bottino, G.D. Pasquale, E. Fabbri, A. Orestano, A. Pollicino, Influence of montmorillonite nano-dispersion on polystyrene photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 3, 369-374 (2009).
- [5]. S. Bourbigot, J.W. Gilman, C.A. Wilkie, Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 3, 483-492 (2004).
- [6]. Y. Zhu, S.M.W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, 22, 3906-3924 (2010).
- [7]. A.U. Chaudhry, V. Mittal, M.I. Hashmi, A quick review for rheological properties of polyolefin composites, *Sindh Univ. Res. Jour*, 44, 1, 75-84 (2012).
- [8]. D.R. Dreyer, S.P. Christopher, W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev*, 39, 228-240 (2010).
- [9]. A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143, 1-2, 47-57 (2007).
- [10]. 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).
- [11]. W. Hummersjr, R. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *The baroid division nationale adcompany*, 1339 (1958).
- [12]. B.N. Jang, C.A. Wilkie, The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polymer*, 46, 2933-2942 (2005).
- [13]. B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie, The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 10678-10687 (2005).
- [14]. J. Kaspersma, C. Doumena, S. Munrob, A.M. Prinsa, Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 325-331 (2002).
- [15]. J.K. Kim, H.W. Son, The rheological properties of polystyrene /poly (vinylmethylether) blend near the critical region and in the homogenous region, *Polymer*, 40, 6789-6801 (1999).
- [16]. K. Kudin, B. Ozbas, Hannes, Schniepp, Robert, P.h. Ilhan, Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Letters*, 8, 36-40 (2008).
- [17]. H. Li, Y. Yu, Y. Yang, Synthesis of exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier, *European Polymer Journal*, 41, 2016-2022 (2005).
- [18]. J. Li, C. Zhou, G. Wang, D. Zhao, Study on rheological behavior of polypropylene/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3609-3617 (2003).

- [19].P. Liu, Z. Su, Thermal stabilities of polystyrene/silica hybrid nanocomposites via microwave-assisted in situ polymerization, *Materials Chemistry and Physics*, 94, 412-416 (2005).
- [20].Y.T. Liu, J.M. Yang, X.M. Xie, X.Y. Ye, Polystyrene-grafted graphene with improved solubility in organic solvents and its compatibility with polymers, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 794-799 (2011).
- [21].A.S. Patole, S.P. Patole, S.Y. Jung, J.B. Yoo, J.H. An, T.H. Kim, Self assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization, *European Polymer Journal*, 48, 252-259 (2012).
- [22].M. Rahimi, I. Iriarte-Carretero, A. Ghanbari, M.C. Böhm, F. Müller-Plathe, Mechanical behavior and interphase structure in a silica-polystyrene nanocomposite under uniaxial deformation, *Nanotechnology*, 23, 305702 (2012).
- [23].Y.H.R. Ding, Z. Gui, R. Zong, Z. Chen, W.Fan, Preparation and characterization of polystyrene/graphite oxide nanocomposite by emulsion polymerization, *Polymer Degradation and Stability*, 81, 473-476 (2003).
- [24].T. Schweizer, J. van Meerveld, H.C. Ottinger, Nonlinear shear rheology of polystyrene melt with narrow molecular weight distribution—Experiment and theory, *Journal of Rheology*, 48, 1345 (2004).
- [25].F. Uhl, Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 215-226 (2004).
- [26].J.V. Baudrit, M.S. Ballesterro, P. Vázquez, R. Torregrosa-Maciá, J. Miguel, M. Martínez, Properties of thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27, 469-479 (2007).
- [27].X.Y. Qi, D.Y., Z. Jiang, Y.K. Cao, Z.Z. Yu, F.Yavari, N. Koratkar, Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 3130-3133 (2011).
- [28].L. Xu, S. Reeder, M. Thopasridharan, J. Ren, D.A. Shipp, R. Krishnamoorti, Structure and melt rheology of polystyrene-based layered silicate nanocomposites, *Nanotechnology*, 16, S514-S521 (2005).
- [29].S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa, Effects of aggregation structure on rheological properties of thermoplastic polyurethanes, *Polymer*, 48, 4793-4803 (2007).
- [30].H. Yougen, Z. Tao, Z. Pengli, S. Rong, Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties, *Colloid and Polymer Science*, 290, 401-409 (2011).
- [31].Y. Zhong, Z. Zhu, S.Q. Wang, Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, *Polymer*, 46, 3006-3013 (2005).