

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO COMPOSITES PVDF/CNTs BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN (ELECTROSPINNING)

Đến tòa soạn 21 - 07 - 2016

Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Ngọc Sương

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

RESEARCH ON SYNTHESIS OF PVDF/CNTs COMPOSITE NANOMATERIALS USING ELECTROSPINNING METHOD

The nano composite of polyvinylidene fluoride doped with carbon nanotubes (PVDF/CNTs) was successfully synthesized by using electrospinning method. Scanning electron microscopy (SEM) characterization showed that the composite films were composed by nano fibers (300-500nm) as the weight percentage of PVDF exceeded 16% wt. The size of nano fibers appeared more uniformly when the PVDF concentrations were less than 18% wt. According to the obtained results, synthesis processes were considerably affected by temperature applied in post-heating treatments. X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed that CNTs introduces more β -phase in the composite.

1. MỞ ĐẦU

PVDF, Poly (vinylidene fluoride) ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), là một loại polyme đã được nghiên cứu trong hơn bốn thập kỷ qua do tính chất dẫn điện tốt, ổn định và bền trong các môi trường khác nhau. PVDF là một polyme bán tinh thể, được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như cảm biến, thiết bị truyền động, và bộ cảm biến năng lượng [1]. PVDF tồn tại ở năm pha kết tinh là α , β , γ , δ , ϵ . Trong đó, ba pha β , γ và δ có lưỡng cực vĩnh viễn, pha- β phân cực cao hơn so với hai pha khác [2]. Pha- α không phân cực là pha phổ biến nhất, còn định hướng pha- β của PVDF có đặc tính sắt điện đồng thời có tính áp điện lớn nhất, điều này làm cho pha- β được chú ý, nghiên cứu nhiều nhất.

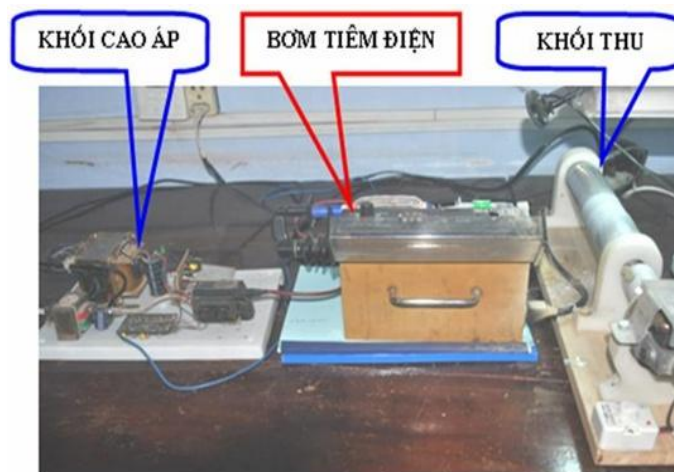
Pha- β của PVDF có tính áp điện thường được tạo ra bằng phương pháp phun tĩnh điện trên cơ sở sự kéo căng cơ học và đặt trong điện trường mạnh. Tuy nhiên, khi sử dụng phương pháp này, hàm lượng pha- β trong màng sợi nano PVDF còn thấp, vì vậy để làm gia tăng thành phần pha- β và đồng thời nâng cao mật độ điện tích bề mặt của sợi nano PVDF, một lượng Cacbon nanotubes (CNTs) phù hợp sẽ được pha tạp thêm vào dung dịch PVDF trước khi thực hiện quá trình phun tĩnh điện. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ban đầu về màng composite PVDF/CNTs được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện nhằm hướng đến hoàn thiện phương pháp và mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu chế tạo được.

2. THỰC NGHIỆM

2.2. Phương pháp phun tĩnh điện

Phun tĩnh điện (electrospinning) là một kỹ thuật kéo sợi từ dung dịch polyme hoặc polyme nóng chảy bằng cách sử dụng lực tĩnh điện (điện trường). Sợi polyme thu được có đường kính rất nhỏ (từ nanomet đến micromet) so với quá trình kéo sợi thông thường.

Sơ đồ nguyên lý cơ bản của hệ thiết bị phun tĩnh điện sử dụng trong nghiên cứu này được thể hiện trong hình 1.



Hình 1: Ảnh chụp các bộ phận của thiết bị phun tĩnh điện

Hệ thiết bị gồm 3 khối cơ bản như sau:

- *Khối cao áp*: Đây là phần quan trọng nhất của thiết bị phun tĩnh điện. Trên cơ sở bộ phận cao áp của máy thu hình, nhóm nghiên cứu đã tự thiết kế chế tạo bộ áp thế cao hoạt động trong khoảng từ 0 ÷ 30 kV

- *Khối cấp nguyên liệu*: Khối cấp nguyên liệu gồm có xy lanh, ống tiêm và kim phun. Phần xy lanh là quan trọng nhất, nó cho phép thay đổi chính xác, ổn định tốc độ phun dung dịch. Trong thiết bị này, xy lanh điện ULIS P1B được sử dụng với kim phun inox có đường kính trong là 0,5 mm và tốc độ phun thay đổi từ 1mL/h đến 999 mL/h.

- *Khối thu*: khối thu được thiết kế dạng trục quay với tốc độ quay thay đổi tối đa có thể đạt đến 1500 vòng/phút.

2.3. Hóa chất và thiết bị, dụng cụ

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu gồm: polyme polyvinylidene fluoride (PVDF), Cacbon nanotubes (CNTs) và dung môi Dimethylformamide (DMF) của Merck (Đức), acetone của Daejung ($\geq 99,5\%$, Hàn Quốc).

- Bộ thiết bị phun tĩnh điện tự chế (hình 1), cân phân tích, tủ sấy, máy khuấy từ gia nhiệt. Dụng cụ thủy tinh cơ bản của phòng thí nghiệm.

- Kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800 của hãng Hitachi - Nhật Bản, thiết bị phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) D8-Advance của hãng Bruker - CHLB Đức.

2.4. Tổng hợp vật liệu nano compozit (PVDF-CNTs)

2.4.1. Chuẩn bị mẫu

- Chuẩn bị dung môi là hỗn hợp của dimethylformamide (DMF) và acetone (tỉ lệ 1: 1 theo khối lượng), khuấy và siêu âm trong thời gian 30 phút để thu được một hỗn hợp đồng nhất.

- Chuẩn bị bột PVDF, CNTs, nghiền mịn.

2.4.2. Quy trình

Việc khảo sát nồng độ PVDF được thực hiện như sau: hòa tan bột PVDF trong hỗn hợp dung môi DMF:Aceton (1:1) với các nồng độ khảo sát theo khối lượng là 12, 14, 16, 18% (kí hiệu tương ứng là P12, P14, P16, P18), hòa tan và khuấy đều bằng siêu âm trong thời gian 2 giờ ở 65°C . Dung dịch này được nạp vào bộ phận phun của thiết bị phun tĩnh điện với điện áp đặt ở 16 kV. Tốc độ phun được điều chỉnh là 1 mL/h, khoảng cách từ đầu phun đến bộ thu là 12 cm. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng và độ ẩm môi trường xung quanh là từ 55% đến 70% độ ẩm tương đối. Các màng PVDF thu được sấy khô ở nhiệt độ 65°C . Việc lựa chọn nồng độ PVDF tối ưu dựa trên kết quả chụp ảnh SEM của vật liệu thu được tương ứng.

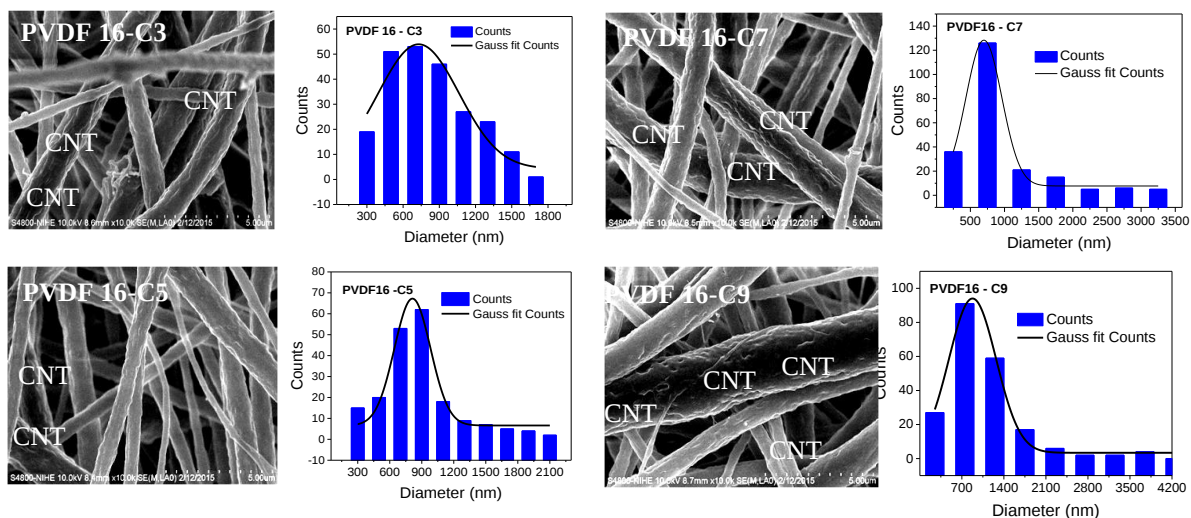
Sau khi chọn được nồng độ PVDF tối ưu, việc khảo sát nồng độ pha tạp CNTs được thực hiện với các nồng độ theo khối lượng là 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9% (kí hiệu tương ứng là C0, C1, C3, C5, C7, C9), khuấy, siêu âm trong 3 giờ ở 65°C . Các bước thực hiện khác tương tự như khảo sát nồng độ PVDF nêu trên để thu được vật liệu PVDF/CNTs tối ưu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

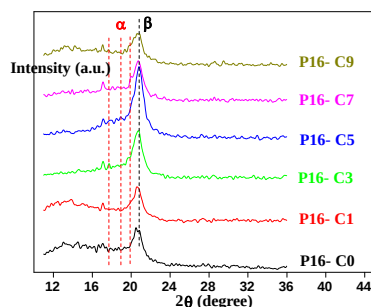
Trên cơ sở khảo sát nồng độ PVDF (nêu ở mục 2.4.2), kết quả cho thấy nồng độ PVDF 16%wt tạo ra màng PVDF tối ưu nhất, cũng như phù hợp với kích thước kim phun và độ nhớt của dung dịch phun tĩnh điện. Do đó, nồng độ PVDF 16%wt được lựa chọn để nghiên cứu quá trình pha tạp CNTs vào vật liệu.

3.1. Cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất sắt điện của màng PVDF/CNTs

Kết quả chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) để kiểm tra hình thái bề mặt màng, cũng như sự phân bố kích thước sợi và kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của màng PVDF với các nồng độ pha tạp khác nhau của CNTs được thể hiện tương ứng ở hình 2 và hình 3.



Hình 2: Ảnh SEM và đường phân bố kích thước sợi của màng PVDF 16 %wt với các tỉ lệ pha tạp CNTs khác nhau (3, 5, 7, 9%wt)



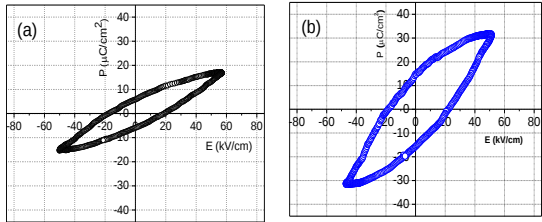
Hình 3: Kết quả phân tích XRD của màng PVDF 16 %wt với các nồng độ pha tạp CNTs khác nhau (0-0,9%wt)

Như đã nêu, pha- β của màng PVDF là cấu trúc phân cực, đóng vai trò quan trọng đến tính sắt điện, hỏa điện và áp điện của vật liệu. Do đó, các màng có tỷ lệ pha- β cao hơn, thường sẽ có phản ứng áp điện mạnh hơn. Có thể thấy, P16-C0 có các đỉnh đặc trưng ở $2\theta = 18.8^\circ$, 20.2° và 26.9° , tương ứng với đỉnh nhiễu xạ (020), (110) và (021) của dạng α . Theo chiều tăng của hàm lượng CNTs, cường độ đỉnh đặc trưng cho pha β tăng và đạt cực đại ứng với mẫu P16-C5, sau đó giảm. Nghĩa là, quá trình pha tạp CNTs làm tăng cường pha- β trong vật liệu PVDF/CNTs và đạt tốt nhất khi nồng độ CNTs là 0,5%wt.

Ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp CNTs đến màng PVDF/CNTs có thể giải thích do dưới tác động của điện trường ngoài, CNTs bị nhiễm điện tạo ra các điện tích cảm ứng trên bề mặt sợi, làm tăng cường lực Coulomb, khi đó, vật liệu PVDF/CNTs bị phân cực. Lực này liên kết các mắt xích PVDF kết tinh trên bề mặt CNTs. Nói cách khác, CNTs trở thành tác nhân chuyển đổi các vùng vô định hình cục bộ thành dạng kết tinh với cấu trúc pha- β có cực. Kết quả là, lượng pha- β trong PVDF/CNTs tăng lên so với PVDF nguyên chất. Tuy nhiên, nếu nồng độ CNTs cao (trên 0,5%wt) sẽ khiến các điện

tích cảm ứng cục bộ trên bề mặt CNTs truyền theo chiều dọc và bị trung hòa trong sợi, và do đó làm giảm tính phân cực của vật liệu [3, 4, 5].

Hình 4 là dạng đường trễ sắt điện của vật liệu PVDF và PVDF/CNTs. Đây là đường trễ điển hình của vật liệu sắt điện với các giá trị trường kháng (E_C), phân cực dư (P_r) được nêu trong bảng 1.



Hình 4: Đường trễ sắt điện của màng P16 (a), và P16-C5 (b)

Bảng 1: Giá trị E_C và P_r của P16 và P16-C5

Mẫu	E_C (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
PVDF	19,6	5,6
P16-C5	20,8	13,3

Từ kết quả đo đường trễ của màng PVDF cho thấy, việc pha tạp CNTs có thể làm “mềm” hóa vật liệu, phân cực dư P_r tăng và có xu hướng dễ bão hòa do tính dẫn điện của nó, làm tăng chất lượng của màng PVDF/CNTs.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp phun tĩnh điện tạo ra màng PVDF pha tạp vật liệu ống nano cacbon (CNTs). Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, màng vật liệu thu được cấu thành bởi các sợi có đường kính trung bình vào khoảng 300÷500 nm khi nồng độ PVDF đạt từ 16 %wt trở lên. Bên cạnh đó, hàm lượng CNTs cũng ảnh hưởng đến sự hình thành của pha-β trong vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Koga K, Ohigashi HJ. (1986), “Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers”, Appl Phys., Vol. 59, pp. 2142–2150.
2. P. Sajkiewicz, A. Wasiak, Z. Goclowski. (1999), “Phase transition during stretching of poly(vinylidene fluoride)”, European Polymer Journal, Vol. 35, pp. 423-429.
3. Shailesh Vidhate (2011), “Piezoresistive polyvinylidene fluoride/carbon filled nanocomposites” Thesis of Master of Science, University of North Texas.
4. Shu Huang, et. al. (2008), “Electrospinning of Polyvinylidene Difluoride with Carbon Nanotubes: Synergistic Effects of Extensional Force and Interfacial Interaction on Crystalline Structures”, Langmuir, Vol. 24 (23), pp. 13621-13626.
5. Veena Choudhary, B.P. Singh and R.B. Mathur (2013), “Carbon Nanotubes and Their Composites” Book Chapter, Intech open Science.