

Graphene tách nhiệt biến tính với polyvinyl alcohol ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở polyurethane

Lê Ngọc Diệp^{1,2}, Nguyễn Thị Kim Oanh^{1,2}, Lê Hồ Phương Thảo^{1,2}, Nguyễn Duy Linh^{1,2}, Đặng Mậu Chiến^{1,2}, Đoàn Đức Chánh Tín^{1,2*}

¹Viện Công nghệ Nano, khu phố 6, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, khu phố 6, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/7/2022; ngày chuyển phản biện 7/7/2022; ngày nhận phản biện 27/7/2022; ngày chấp nhận đăng 1/8/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày quy trình nghiên cứu chế tạo graphene khử tách nhiệt và biến tính với polyvinyl alcohol (PVA) ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở polyurethane (PU). Graphite oxide (GO) được oxy hóa từ graphite theo phương pháp Hummer, sau đó graphene được tạo thành bằng phương pháp khử tách nhiệt GO. Graphene được biến tính bằng cách phân tán vào dung dịch PVA với nhiều nồng độ và tỷ lệ khối lượng khác nhau để tối ưu hóa quá trình biến tính. Graphene sau khi được biến tính với PVA có thể phân tán dễ dàng trong nước. Polyme tạo màng sơn PU gốc nước (water-borne) được chế tạo bằng phản ứng polyme hóa giữa isophorone diisocyanate (IPDI) với poly(tetramethylene glycol) (PTMG) và dimethylol propionic acid. Các nhóm chức carboxylate trên bề mặt các hạt polyme giúp cho các hạt này phân tán tốt và bền trong nước, do đó quy trình polyme hóa này không sử dụng các chất hoạt động bề mặt. Các thiết bị, phương pháp phân tích và đánh giá được sử dụng là kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) tích hợp phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDX), đo diện tích bề mặt riêng (BET), phổ Micro-Raman, thiết bị đo điện trở... Sơn nước dẫn điện trên cơ sở graphene có độ bám dính tốt, độ dẫn điện của màng sơn khô từ 0,1-4 mS/cm với hàm lượng graphene trong màng sơn khô khoảng 5-10 wt%.

Từ khóa: graphene biến tính, graphene tách nhiệt, polyurethane, PVA, sơn nước dẫn điện.

Chỉ số phân loại: 1.7, 2.4, 2.9

1. Đặt vấn đề

Graphene là một cấu trúc 2D có độ dày đơn nguyên tử gồm các nguyên tử carbon liên kết với nhau bằng liên kết sp². Với cấu trúc 2D đặc biệt, graphene sở hữu hàng loạt tính chất vượt trội như độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao, tính chất cơ học tốt, diện tích bề mặt lớn và tính chắn tốt. Hơn nữa, graphene với thành phần hóa học là carbon cung cấp nhiều khả năng biến tính cho các ứng dụng khác nhau như điện tử, dự trữ năng lượng, xúc tác, cảm biến, dược phẩm tới công nghệ composite [1-3]. Graphene có thể được tạo ra bởi nhiều phương pháp như tách cơ học graphite [4], khử-tách nhiệt hoặc khử hóa học GO [5-7], tổng hợp trên đế silicon carbide [8], phương pháp lắng đọng hơi hóa học trên đế kim loại [9]... Trong đó, khử tách nhiệt GO là phương pháp đầy hứa hẹn vì graphene có thể được sản xuất với số lượng lớn và giá thành thấp từ graphite. Graphite có thể bị oxy hóa dựa trên các quy trình oxy hóa phổ biến như phương pháp Hummer, Bodie... [10]. Với những ưu điểm trên, graphene là vật liệu có tiềm năng ứng dụng vô cùng lớn.

Hiện nay, có rất nhiều ứng dụng cần một lớp phủ dẫn điện như chống tĩnh điện hoặc chắn sóng điện từ hay vô tuyến (EMI/RFI) [11, 12]. Các lớp phủ kim loại truyền thống thường yêu cầu các kỹ thuật chế tạo phức tạp và tốn kém. Trong khi đó, việc sử dụng một loại sơn giống như sơn thông thường nhưng có tính chất dẫn điện có nhiều ưu điểm như dễ sử dụng, có thể phủ lên nhiều loại bề mặt như tường, giấy, gỗ, vải và các bề mặt nhựa... [11, 12].

Để tạo được sơn nước dẫn điện, có 2 phương pháp chính: (1) Dùng polyme dẫn điện làm chất tạo màng; (2) Sử dụng các hạt vật liệu dẫn điện phân tán trong nền sơn thông thường. Trong phương pháp thứ nhất, mặc dù các polyme dẫn điện có độ dẫn tương đối tốt nhưng

những vật liệu này thường kém bền hóa học, dễ bị giảm hoặc mất tính dẫn điện khi tiếp xúc lâu ngày với ánh nắng và môi trường, giá thành cao và độ tan trong dung môi kém. Phương pháp thứ hai có nhiều ưu điểm hơn, lớp sơn bền hơn [13]. Các hạt vật liệu dẫn điện được sử dụng phổ biến trong sơn dẫn điện gồm có graphite, carbon đen và các loại bột kim loại như đồng, niken hoặc bạc. Lớp phủ dẫn điện được chế tạo bằng cách kết hợp nhựa epoxy và carbon đen đạt độ dẫn điện cao nhất là $4,23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ cho lớp phủ chứa 20% trọng lượng carbon đen [14]. Graphene với độ dẫn điện tốt có tiềm năng ứng dụng để làm sơn nước dẫn điện. Cho đến nay, số lượng những nghiên cứu ứng dụng graphene trong chế tạo sơn dẫn điện trên cơ sở graphene khá hạn chế. Có thể kể ra một vài nghiên cứu như sử dụng graphene phân tán trong sơn polyacrylate để chế tạo một loại sơn dẫn điện có thể sơn lên giấy in thông thường tạo ra giấy dẫn điện với độ dẫn điện cao (điện trở bề mặt tối ưu của sơn đạt $10 \Omega/\text{sq}$), độ bền cơ học và độ mềm dẻo tốt có tiềm năng ứng dụng cho chắn điện từ và chế tạo các thiết bị điện tử mềm mỏng [1]. Một ví dụ khác là nghiên cứu sử dụng graphene pha tạp nitơ làm vật liệu dẫn điện để chế tạo keo dẫn điện sở hữu độ dẫn tốt với hàm lượng graphene cực nhỏ, có thể dùng như một vật liệu phụ gia cho keo dẫn điện bạc giúp giảm đáng kể hàm lượng bạc trong keo mà vẫn đạt được độ dẫn điện tốt [15].

Tuy nhiên, một trong những hạn chế của graphene là khó phân tán được trong nước do có bề mặt carbon kỵ nước, phân tán kém trong nhiều dung môi hữu cơ và dễ bị kết tụ do lực hút giữa các hệ liên kết pi của các tấm graphene ($\pi-\pi$ stacking) [16]. Vì thế, để có thể ứng dụng trong chế tạo sơn dẫn điện, graphene cần phải được biến tính phù hợp để có thể phân tán đều và bền trong những hệ sơn. Graphene có thể được biến tính bằng 2 phương pháp khác nhau là: cộng hóa trị hoặc không cộng hóa trị. Trong biến tính cộng hóa trị, các nhóm

*Tác giả liên hệ: Email: ddcetin@vnuhcm.edu.vn.

Graphene thermally modified with polyvinyl alcohol applied as conductive water-based paints based on polyurethane

Ngoc Diep Le^{1,2}, Thi Kim Oanh Nguyen^{1,2}, Ho Phuong Thao Le^{1,2}, Duy Linh Nguyen^{1,2}, Mau Chien Dang^{1,2}, Duc Chanh Tin Doan^{1,2*}

¹Institute for Nanotechnology, Community 6, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University - Ho Chi Minh City, Community 6, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 4 July 2022; revised 27 July 2022, accepted 1 August 2022

Abstract:

This paper presents the fabrication of thermally reduced graphene modified with polyvinyl alcohol (PVA), which can be used as a conductive water-based paint based on polyurethane (PU). Graphite oxide (GO) was oxidised from graphite by the Hummer method, and then graphene was formed by the thermal-reducing GO method. The graphene was modified by dispersing it into a PVA solution with various concentrations and mass ratios to optimise the modification process. The graphene modified with PVA could be easily dispersed in water. Water-borne PU film-forming polymer was prepared by polymerisation reaction between isophorone diisocyanate with poly(tetramethylene glycol) and dimethylolpropionic acid. The carboxylate functional groups on the surface of the polymer particles make the polymer particles dispersed well and stable in water, so this polymerisation process does not use any surfactants. The characterisation methods included field emission scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray spectroscopy (FESEM-EDX), specific surface area measurement, Raman microspectroscopy, resistance measurement... The graphene-based conductive paint has good adhesion, conductivity of the dry paint film was from 0.1-4 mS/cm with graphene content in the dry paint film was about 5-10 wt%.

Keywords: conductive water-based paint, modified graphene, polyurethane, PVA, thermally reduced graphene.

Classification numbers: 1.7, 2.4, 2.9

chức được gắn trực tiếp lên bề mặt graphene bằng các liên kết cộng hóa trị với các tác nhân biến tính như: các loại muối diazonium, vòng pyrrolidine... hoặc các tác nhân gắn lên GO như octadecylamine, vòng porphyrin, các hợp chất isocyanate và diisocyanate... [17]. Ưu điểm của phương pháp này là các tác nhân biến tính được gắn chặt trên bề mặt graphene nhưng sẽ làm giảm độ dẫn điện của graphene do các vân đạo liên hợp sp^2 bị thay bằng các vân đạo sp^3 . Trong khi đó, quá trình biến tính không cộng hóa trị không làm ảnh hưởng đến hệ liên kết π này, do các nhóm chức liên kết với bề mặt graphene bằng các liên kết vật lý như lực Van der Waals hay lực tương tác giữa các hệ liên kết π . Các tác nhân biến tính của phương pháp này bao gồm: poly(sodium 4-styrenesulfonate), sodium lignosulfonate, sodium carboxymethyl cellulose, pyrene-containing hydroxypropyl cellulose,

1,5- diaminonaphthalene, 1-nitropyrene, PEG-OPE... [2]. Trong đó, PVA là một polyme sở hữu nhiều nhóm chức hydroxyl tan tốt trong nước, có thể được gắn lên bề mặt graphene tách nhiệt bởi các liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl của những mạch polyme và các nhóm epoxide còn sót lại của graphene sau khi tách nhiệt giúp graphene có thể phân tán tốt và bền trong nước [18].

PU là một polyme đặc biệt sở hữu đồng thời tính đàn hồi của một hợp chất cao su, tính dẻo dai và bền của kim loại. Vì vậy, PU có thể được kết hợp vào nhiều loại vật liệu khác nhau như sơn, lớp phủ lông, chất đàn hồi, chất cách điện, sợi đàn hồi, da tích hợp... [19]. PU có tiềm năng ứng dụng làm polyme tạo màng sơn cho sơn nước dẫn điện với graphene tách nhiệt biến tính PVA. Bài báo trình bày quy trình nghiên cứu chế tạo graphene khử tách nhiệt và biến tính với PVA ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở PU.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Bột graphite tự nhiên (99%, Aldrich), acid sulfuric H_2SO_4 (98%, Merck), potassium permanganate $KMnO_4$ (99%, Merck), hydrogen peroxide H_2O_2 (30%, Acros), acid hydrochloric (37%, Merck), polyvinyl alcohol ($M_w \sim 145.000$, Merck), poly(tetramethylene glycol) (PTMG) ($M_n \sim 1.000$, Aldrich), dibutyltin dilaurate (DBT) (95%, Aldrich), isophorone diisocyanate (IPDI) (98%, Acros), dimethylol propionic acid (DMPA) (98%, Acros), 1,4-butanediol (BD) (99%, Acros), triethylamine (TEA) (99%, Merck), diethylenetriamine (DETA) (99%, Aldrich), nước khử ion (DI).

2.2. Phương pháp tổng hợp

6 g bột graphite được thêm vào 140 ml H_2SO_4 đặc, làm lạnh và thêm từ từ 20 g $KMnO_4$, khuấy liên tục. Sau đó gia nhiệt và giữ hỗn hợp phản ứng ở $40^\circ C$ và khuấy trong 2 h để oxy hóa graphite tạo thành GO. Sau 2 h thì ngừng gia nhiệt và pha loãng hỗn hợp bằng 240 ml nước DI (thêm từ từ tránh để hỗn hợp sôi trào). Đợi hỗn hợp nguội rồi thêm 400 ml nước và 60 ml H_2O_2 (30%), khuấy trong 30 phút (lúc này hỗn hợp chuyển từ màu nâu thẫm sang màu vàng chanh). Tiếp theo thêm 1,2 l nước DI, khuấy 10 phút rồi để lắng qua đêm. Sau khi hỗn hợp lắng tách thành 2 phần, gồm phần dung dịch lỏng trong suốt phía trên và phần rắn huyền phù phía dưới, gạn bỏ phần dung dịch phía trên. Hỗn hợp rắn huyền phù được rửa gạn 3 lần bằng 1,6 l dung dịch HCl 5%. Hỗn hợp được lọc hút chân không và sấy ở $60^\circ C$ trong 48 h để thu được GO, sau đó nghiền mịn GO này và sấy lại trong 24 h trước khi đem đi tách nhiệt để đảm bảo không bị ẩm làm ảnh hưởng tới quá trình tách nhiệt.

2.3. Phương pháp tách nhiệt GO để thu graphene tách nhiệt (TG)

Bột GO (0,5 g) được nạp vào trong ống thạch anh đầy kín và thổi khí nitơ (N_2) liên tục tạo môi trường trơ trong ống. Đưa ống thạch anh vào lò nung ống ngang đã được gia nhiệt từ trước ở $1.100^\circ C$ và giữ ống thạch anh trong lò trong 1 phút với dòng khí nitơ liên tục chạy qua ống để khử tách nhiệt GO tạo ra graphene. Sau đó, ống thạch anh được lấy ra khỏi lò nung và được để nguội ngoài không khí cho đến khi nhiệt độ của ống thạch anh hạ xuống đến nhiệt độ phòng. Khi ống thạch anh đã nguội, tắt khí N_2 và lấy graphene ra khỏi ống.

2.4. Phương pháp biến tính graphene (PVA-G)

Graphene (1 g) được thêm vào 500 ml dung dịch PVA 1% và khuấy đều trong 30 phút. Hỗn hợp được rung siêu âm trong 30 phút bằng thanh rung siêu âm cao tần 20 kHz (Ultrasonic Liquid Processors VCX 750, Sonics & Materials). Hỗn hợp được lọc hút chân không và rửa bằng nước DI để loại bỏ PVA dư không gắn lên bề mặt graphene. Graphene biến tính được phân tán lại trong nước để dùng cho chế tạo sơn dẫn điện.

2.5. Phương pháp tổng hợp polyme tạo màng sơn (PU)

PTMG (34,1 g) và chất xúc tác DBT (0,019 ml) được cho vào bình phản ứng. Tiếp theo, IPDI (21,39 ml) được thêm từ từ vào bình phản ứng và nhiệt độ được gia nhiệt lên 80°C với khuấy cơ học trong 2 h. Sau đó, DMPA (6,0032 g) được thêm nhanh vào bình phản ứng và khuấy đều ở 80°C trong 3 h. Sau khi khuấy xong 3 h thì thêm từ từ BD (0,4188 g) vào bình phản ứng và tiếp tục khuấy đều ở 80°C trong 1 h. Bước kế tiếp giảm nhiệt độ của bình phản ứng xuống còn 30°C và TEA (0,4188 g) được thêm từ từ vào bình phản ứng để trung hòa các nhóm COOH của DMPA trên mạch polyme và tiếp tục khuấy trong 15 phút. Tiếp theo cho 207,1 ml nước DI thật chậm vào bình phản ứng và tiếp tục khuấy đều. Cuối cùng, dung dịch DETA (1,2875 g DETA trong 41,27 ml nước) được thêm vào và cho phản ứng trong 1 h để thu được sản phẩm cuối cùng.

2.6. Phương pháp tổng hợp sơn nước dẫn điện

Phân tán graphene biến tính vào polyme PU bằng khuấy cơ học và rung siêu âm. Cụ thể, lượng graphene tính được (3, 5, 7 và 10% khối lượng) được thêm vào hệ polyme và được khuấy từ trong 1 giờ. Hỗn hợp được rung siêu âm sử dụng bể rung siêu âm trong 30 phút để thu được sơn nước dẫn điện trên cơ sở graphene.

2.7. Thiết bị phân tích

Cấu trúc và hình thái của các vật liệu chế tạo được quan sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM SU8010, Hitachi. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các vật liệu bằng thiết bị Thermoplus EVO2, Rigaku. Phổ Raman của vật liệu được phân tích bằng thiết bị phổ kế Micro-Raman Labram. Phân tích kích thước hạt của các polyme tạo màng sơn bằng phương pháp Dynamic Light Scattering (DLS) sử dụng thiết bị LB-550, Horiba. Diện tích BET của vật liệu được phân tích bằng thiết bị Belsorp-mini, Bell Inc.

2.8. Phương pháp đánh giá độ dẫn điện của mẫu sơn

Mẫu đo được chuẩn bị bằng cách phủ sơn lên đế nhựa PET bằng phương pháp casting và sấy khô. Sau đó mẫu được cắt thành tấm có kích thước 0,5x0,5 cm và tiếp đến tấm sơn khô được bóc ra khỏi đế nhựa PET và được đo điện trở bằng Fluke 179. Độ dẫn điện của các mẫu sơn được tính bằng công thức sau:

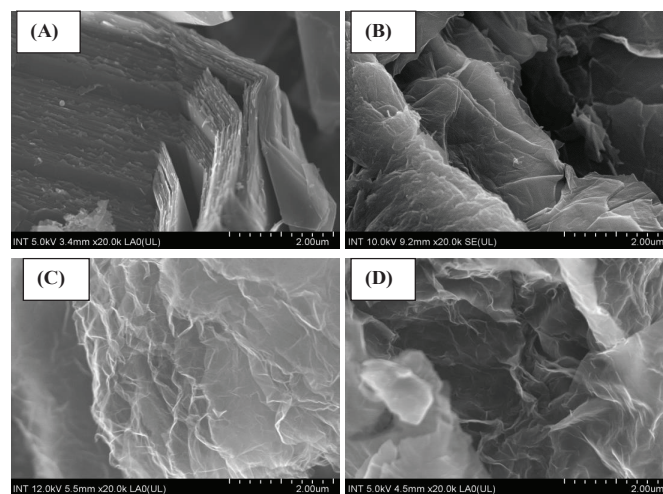
$$\text{Độ dẫn điện (S/cm)} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

trong đó: R là điện trở của mẫu; l là khoảng cách giữa 2 điện cực; A là diện tích mặt cắt của mẫu.

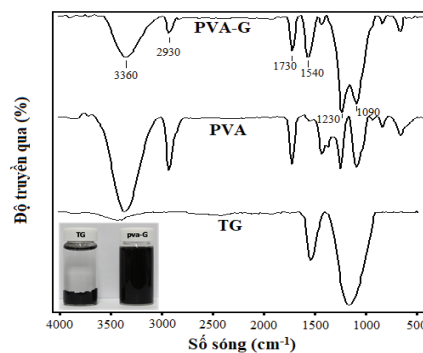
3. Kết quả và bàn luận

Hình 1 là ảnh FESEM của các mẫu graphite gốc, GO, graphene tách nhiệt và graphene biến tính với PVA 5%. Mẫu graphite cho thấy cấu trúc lớp với các tấm graphene xếp dày đặc và chặt khít. Trong

khí đó, cấu trúc lớp của GO không quá chặt khít và đồng đều như của graphite và có nhiều phần của các tấm GO bị bóc tách, gãy gập và uốn cong. Sự thay đổi cấu trúc này của GO là kết quả của quá trình oxy hóa graphite. Đối với mẫu graphene tách nhiệt, có thể thấy các lớp graphene đã được tách rời ra khỏi nhau. Những tấm graphene rất mỏng, nhăn nheo là do quá trình tách nhiệt. Chúng xếp chồng lên nhau tạo thành các bó và dễ dàng tách ra thành các lớp bằng phương pháp rung siêu âm. Hình 1D là ảnh FESEM của graphene biến tính trong dung dịch PVA 5%, kết quả cho thấy những tấm graphene biến tính rất mỏng có cấu trúc nhăn nheo. Những tấm graphene đã được tách rời nhau hoàn toàn chứ không còn tồn tại dưới dạng những bó như graphene mới được tách nhiệt. Khi phân tán graphene biến tính vào nước thì chúng phân tán rất đều và không bị lắng tụ như graphene tách nhiệt (hình 2 nhỏ). Kết quả phân tích FTIR cũng cho thấy, sự xuất hiện của PVA trong cấu trúc của graphene biến tính khi xuất hiện các đỉnh đặc trưng của PVA, bao gồm các đỉnh tại 3360 cm⁻¹ (liên kết O-H), 2930 cm⁻¹ (liên kết C-H), 1730 cm⁻¹ (liên kết C=O) và 1090 cm⁻¹ (liên kết C-OH) [20-23]. Các đỉnh đặc trưng của graphene bao gồm các đỉnh tại 1540 cm⁻¹ (liên kết C=C) và 1230 cm⁻¹ (liên kết C-O).



Hình 1. Ảnh FESEM của graphite (A), GO (B), graphene tách nhiệt (C) và graphene biến tính với PVA (D).

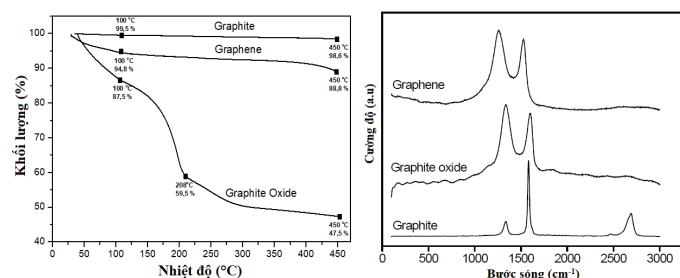


Hình 2. Phổ FTIR của graphene biến tính với PVA. Hình nhỏ là ảnh chụp graphene và graphene biến tính phân tán trong nước.

Phương pháp đo BET cho thấy diện tích BET của graphene tách nhiệt là 337 m²g⁻¹. Giá trị này tuy thấp hơn nhiều so với giới hạn lý thuyết là 2630 m²g⁻¹, nhưng vẫn cao hơn diện tích bề mặt trung bình của các tiểu cầu nano graphene [5, 24]. Do đó, diện tích BET đã chứng minh rằng quy trình này tạo ra graphene với mức độ bóc tách tốt.

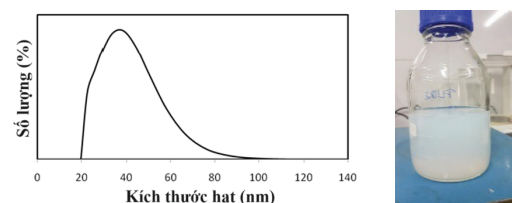
Giản đồ TGA của các mẫu graphite, GO và graphene được trình bày ở hình 3. Vì mẫu graphite sử dụng có độ tinh khiết cao, ít tạp chất, nên đường cong TGA của graphite hầu như không có sự suy giảm khối lượng. Tuy nhiên, đối với GO thì có sự sụt giảm khối lượng lớn ở khoảng 100 đến 200°C. Điều này có thể là do sự phân hủy nhiệt của các nhóm chức chứa oxy. Còn với graphene thì sự giảm trọng lượng là không đáng kể, cho thấy rằng các nhóm chức chứa oxy hầu hết đã bị loại bỏ trong quá trình tách nhiệt. Điều này chứng tỏ graphene thu được có mức độ khử cao.

Phổ Raman của graphite, GO và graphene cũng được thể hiện trong hình 3. Phổ của graphite thể hiện 2 đỉnh G và 2D cao và nhọn lẫn lượt ở khoảng 1580 và 2700 cm^{-1} và đỉnh D nhỏ ở khoảng 1350 cm^{-1} đại diện cho một phần nhỏ các khuyết tật được tìm thấy trong than chì [23, 24]. Phổ của GO cho thấy cường độ đỉnh D tăng lên đáng kể trong khi cường độ đỉnh G và 2D giảm. Điều này cho thấy mức độ oxy hóa cao vì quá trình oxy hóa than chì tạo ra một lượng lớn các khuyết tật [25-27]. Phổ của graphene tương tự như phổ của GO [28]. Sự vắng mặt của đỉnh 2D cho thấy graphene thu được có nhiều khuyết tật. Các khuyết tật này có thể là các nhóm chức chứa oxy còn lại hoặc các mảnh graphite nhỏ sót lại trong quá trình tách nhiệt. Các nhóm chức chứa oxy này có thể giúp các phân tử PVA được gắn tốt hơn trên bề mặt các tấm graphene khi biến tính nhờ liên kết hydro hình thành giữa các nhóm hydroxyl của PVA và các nhóm chức chứa oxy. Các mảnh graphite cũng có thể dễ dàng bị tách ra trong quá trình biến tính nhờ đánh siêu âm graphene trong dung dịch PVA.



Hình 3. Phổ TGA (trái) và Raman (phải) của graphite, GO và graphene.

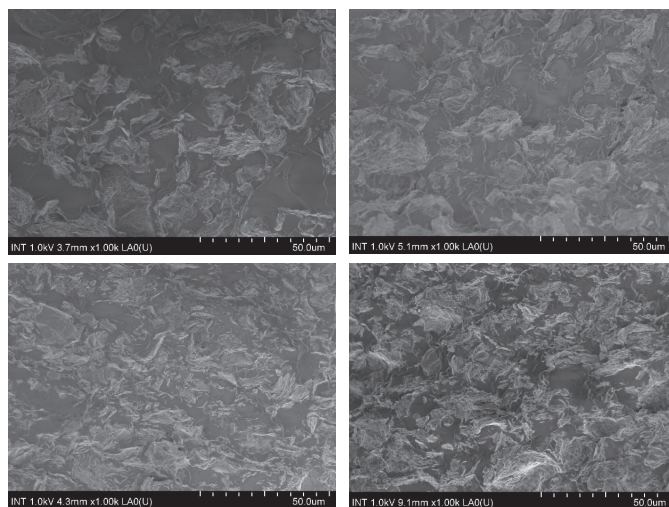
Mặc dù quy trình chế tạo polymer tạo màng sơn PU không sử dụng các chất hoạt động bề mặt tự do để phân tán các hạt polymer trong nước, nhưng các nhóm chức carboxylate trên bề mặt các hạt polymer cũng đủ giúp cho các hạt polymer phân tán tốt và bền trong nước. Hình 4 là đồ thị phân bố kích thước hạt của polymer tạo màng sơn PU chế tạo được. Kết quả cho thấy, kích thước hạt của các hạt polymer phân bố từ 20 tới khoảng 100 nm, tập trung ở khoảng 40 nm nhỏ hơn trong nghiên cứu của C. Fang và cs (2014) [29]. Do kích thước hạt của các hạt polymer rất nhỏ nên nó cũng góp phần giúp polymer tạo màng sơn PU phân tán tốt và bền trong nước [30]. Điều này cho thấy polymer tạo màng sơn PU chế tạo được phù hợp để sử dụng cho chế tạo sơn.



Hình 4. Phân bố kích thước hạt của polymer tạo màng sơn PU.

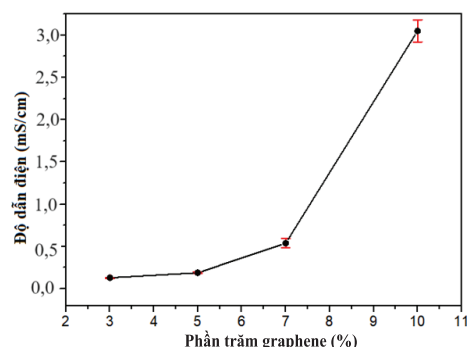
Hình 5 là ảnh FESEM chụp mặt cắt của những mẫu sơn khô PU chứa lần lượt 3, 5, 7 và 10% graphene. Các mẫu mặt cắt được chuẩn bị bằng cách nhúng mẫu sơn khô vào nitơ lỏng và sau đó bề mặt để

thu được mặt cắt. Có thể thấy graphene phân tán khá đồng đều trong cấu trúc của mẫu sơn khô. Khi hàm lượng graphene tăng thì mức độ co cụm của các tấm graphene trong cấu trúc sơn cũng tăng lên. Điều này có thể ảnh hưởng xấu đến các tính chất của sơn. Màng sơn đạt yêu cầu khi kiểm tra độ bền với nước trong 240 h và với kiềm trong 144 h. Độ bền va đập của sơn đạt 190 kg.cm.



Hình 5. Ảnh FESEM chụp mặt cắt của các mẫu sơn khô PU chứa 3, 5, 7 và 10% graphene.

Hình 6 là kết quả đo điện trở và độ dẫn điện của các mẫu sơn khô PU chứa 3, 5, 7 và 10% graphene. Mỗi mẫu được đo 10 lần và tính giá trị trung bình. Để có được độ dẫn điện, các tấm graphene trong cấu trúc của sơn phải tiếp xúc và liên kết với nhau để tạo thành các kênh dẫn điện chạy dọc theo cấu trúc của sơn. Số lượng của các kênh dẫn điện này càng nhiều thì độ dẫn điện của mẫu sơn càng tốt. Kết quả độ dẫn điện cho thấy, khi hàm lượng graphene trong sơn tăng từ 3 đến 5%, độ dẫn điện của sơn tăng lên không đáng kể. Điều này là do ở hàm lượng graphene nhỏ, số lượng các tấm graphene ít nên chưa đủ để tạo ra nhiều kênh dẫn điện trong cấu trúc sơn. Khi hàm lượng graphene trong sơn tăng từ 5 đến 7%, độ dẫn điện của sơn tăng lên đáng kể hơn. Khi hàm lượng graphene trong sơn tăng từ 7 đến 10%, độ dẫn điện của sơn tăng lên gần 6 lần. Điều này cho thấy, khi hàm lượng graphene trong sơn tăng lên, số lượng các kênh dẫn điện trong sơn được tạo ra càng nhiều dẫn đến mức độ tăng độ dẫn điện của sơn càng cao. Độ dẫn điện của mẫu sơn chứa 5% graphene là 0,19 mS/cm, tương ứng với điện trở là $73,2 \times 10^3 \Omega$, giá trị điện trở này thấp hơn nhiều so với điện trở 155×10^6 của vật liệu nanocomposite WBPU/G chứa 5% graphene phân tán trong PU gốc nước của I. Larraza và cs (2020) [31] cho thấy mẫu



Hình 6. Độ dẫn điện của các mẫu sơn khô theo phần trăm graphene.

sơn nước có độ dẫn điện tốt hơn. Tuy nhiên, ở hàm lượng graphene trong sơn quá lớn, mẫu sơn có thể bị giòn và có tính chất cơ học không tốt. Như đã trình bày ở trên, do các tấm graphene trong cấu trúc sơn phân tán không tốt và có xu hướng co cụm lại thành từng bó dẫn đến độ dẫn điện của các mẫu sơn PU còn bị hạn chế.

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày quy trình chế tạo và đánh giá sơn nước dẫn điện trên cơ sở graphene tách nhiệt và biến tính với PVA. Graphene chế tạo có cấu trúc rất mỏng và nhẵn nhèo với kích thước chiều ngang của các tấm graphene khoảng vài micromet. Graphene thu được có độ khử tốt khi phân lớn các nhóm chức chứa oxy đã được loại bỏ trong quá trình khử-tách nhiệt GO. Graphene tách nhiệt sau đó được biến tính với PVA giúp graphene phân tán tốt và ổn định hơn trong nước. Polyme tạo màng sơn PU chế tạo có kích thước hạt nhỏ, tập trung ở khoảng 40 nm, phân tán tốt và bền trong nước mà không cần sử dụng thêm các chất hoạt động bề mặt. Polyme có khả năng tạo màng polyme tốt, phối trộn với graphene biến tính tạo thành sơn nước dẫn điện. Mẫu sơn PU trên cơ sở graphene có độ bền phân tán, độ bám dính và tạo màng tốt. Khi phối trộn với các hàm lượng graphene khác nhau, graphene phân bố đều trong cấu trúc màng sơn khô nhưng các tấm graphene phân tán không tốt và bị kết tụ thành từng bó trong cấu trúc sơn. Kết quả đo độ dẫn điện cho thấy, độ dẫn điện tăng lên khi tăng hàm lượng graphene trong sơn với độ dẫn điện nằm trong khoảng 0,1-4 mS/cm. Độ dẫn điện của màng sơn khô đạt 3,05 mS/cm ở hàm lượng graphene khoảng 10% khối lượng. Kết quả nghiên cứu cho thấy sơn dẫn điện trên cơ sở graphene tách nhiệt có tiềm năng ứng dụng tốt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2021-32-02. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos (2012), "Graphene: Synthesis and applications", *Material Today*, **15**(3), pp.86-97, DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5.
- [2] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, et al. (2010), "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.*, **22**(35), pp.3906-3924, DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [3] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, et al. (2012), "Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Chem. Rev.*, **112**(11), pp.6156-6214, DOI: 10.1021/cr3000412.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, et al. (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, **306**(5696), pp.666-669, DOI: 10.1126/science.110289.
- [5] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, et al. (2007), "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite", *Chem. Mater.*, **19**(18), pp.4396-4404, DOI: 10.1021/cm0630800.
- [6] Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, et al. (2009), "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers", *Carbon*, **47**(2), pp.493-499, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.031.
- [7] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, et al. (2007), "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, **45**(7), pp.1558-1565, DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [8] P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter (2008), "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nat. Mater.*, **7**(5), pp.406-411, DOI: 10.1038/nmat2166.
- [9] A. Reina, X. Jia, J. Ho, et al. (2009), "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano Lett.*, **9**(1), pp.30-35, DOI: 10.1021/nl801827v.
- [10] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, et al. (2013), "Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods", *Carbon*, **65**, pp.156-164, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.009.

- [11] EMF Shielding Paint (2021), <https://lessemf.com/paint.html>, accessed 30 April 2022.
- [12] J.E. Mates, I.S. Bayer, M. Salerno, et al. (2015), "Durable and flexible graphene composites based on artists' paint for conductive paper applications", *Carbon*, **87**, pp.163-174, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.01.056.
- [13] S.S. Azim, A. Satheesh, K.K. Ramu, et al. (2006), "Studies on graphite based conductive paint coatings", *Prog. Org. Coatings*, **55**(1), pp.1-4, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.09.001.
- [14] M.N. Masri, Z.M. Yunus, A.R.M. Warikh, et al. (2010), "Electrical conductivity and corrosion protection properties of conductive paint coatings", *Anti-Corrosion Methods Mater.*, **57**(4), pp.204-208, DOI: 10.1108/00035591011058219.
- [15] N.W. Pu, Y.Y. Peng, P.C. Wang, et al. (2014), "Application of nitrogen-doped graphene nanosheets in electrically conductive adhesives", *Carbon*, **67**, pp.449-456, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.10.017.
- [16] L. Gu, S. Liu, H. Zhao, et al. (2015), "Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by carboxylated oligoanilines and their anticorrosion coatings", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(32), pp.17641-17648, DOI: 10.1021/acsami.5b05531.
- [17] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, et al. (2012), "Chemical functionalization of graphene and its applications", *Prog. Mater. Sci.*, **57**(7), pp.1061-1105, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
- [18] P. Tian, S. Yang, W. Liu, et al. (2022), "Acrylamide-modified polyvinyl alcohol and combined with graphene oxide for low dielectric constant composite films", *Colloids Surf A Physicochem Eng. Asp.*, **648**, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129136.
- [19] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, et al. (2016), "Polyurethane types, synthesis and applications - A review", *Rsc. Adv.*, **6**(115), pp.114453-114482, DOI: 10.1039/C6RA14525F.
- [20] O.N. Tretinnikov, S.A. Zagorskaya (2012), "Determination of the degree of crystallinity of poly(vinyl alcohol) by FTIR spectroscopy", *J. Appl. Spectrosc.*, **79**(4), pp.521-526, DOI: 10.1007/s10812-012-9634-y.
- [21] H.S. Mansur, R.L. Oréfice, A.A.P. Mansur (2004), "Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy", *Polymer (Guildf)*, **45**(21), pp.7193-7202, DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.036.
- [22] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, et al. (2008), "FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde", *Mater. Sci. Eng. C*, **28**(4), pp.539-548, DOI: 10.1016/j.msec.2007.10.088.
- [23] M.T. Taghizadeh, N. Sabouri (2013), "Thermal degradation behavior of poly(vinyl alcohol)/starch/carboxymethyl cellulose/clay nanocomposites", *Univers. J. Chem.*, **1**(2), pp.21-29, DOI: 10.13189/ujc.2013.010202.
- [24] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko (2010), "Graphene/polymer nanocomposites", *Macromolecules*, **43**(16), pp.6515-6530, DOI: 10.1021/ma100572e.
- [25] W. Peng, H. Li, Y. Hu, et al. (2016), "Characterisation of reduced graphene oxides prepared from natural flaky, lump and amorphous graphites", *Mater. Res. Bull.*, **78**, pp.119-127, DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.02.034.
- [26] A.C. Ferrari (2007), "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Commun.*, **143**(102), pp.47-57, DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [27] B. Gurzęda, P. Floreczak, M. Kempinski, et al. (2016), "Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid", *Carbon*, **100**, pp.540-545, DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.044.
- [28] J.R. Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, et al. (2015), "Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy", *Carbon*, **95**, pp.646-652, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
- [29] C. Fang, X. Zhou, Q. Yu, et al. (2014), "Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder", *Prog. Org. Coatings*, **77**(1), pp.61-71, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.08.004.
- [30] Q.B. Meng, S.I. Lee, C. Nah, et al. (2009), "Preparation of waterborne polyurethanes using an amphiphilic diol for breathable waterproof textile coatings", *Prog. Org. Coatings*, **66**(4), pp.382-386, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.08.016.
- [31] I. Larrazza, B.A. Lerma, K. Gonzalez, et al. (2020), "Waterborne polyurethane and graphene/graphene oxide-based nanocomposites: Reinforcement and electrical conductivity", *Express Polym. Lett.*, **14**(11), pp.1018-1033, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2020.83.