



# CẢI THIỆN TÍNH CHẤT MÀNG PVDF BẰNG CÁCH PHA TẠP GRAPHEN OXIT TRONG PHƯƠNG PHÁP QUAY ĐIỆN

Đỗ Phương Anh<sup>1,2\*</sup>, Võ Thanh Tùng<sup>1</sup>, Trương Văn Chương<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

<sup>2</sup> Trường THPT Trần Cao Vân, Bình Định

**Tóm tắt.** Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu về màng polyvinylidene fluoride/graphen oxit (PVDF/GO) dạng sợi được chế tạo bằng phương pháp quay điện (PPQĐ). Kết quả cho thấy màng PVDF/GO được tạo bởi các sợi có đường kính cỡ 700–1200 nm. Mặt khác, tạp GO không những tăng cường độ bền cơ học mà còn ảnh hưởng đến các tính chất sắt điện của vật liệu.

**Từ khóa:** graphen oxit, Electrospinning, PVDF, quay điện, sợi nanô

## 1 Giới thiệu

Polyme PVDF được chọn là polymer điển hình có tính áp điện tương đối mạnh và có ít nhất 5 dạng kết tinh khác nhau:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  và  $\epsilon$ , trong đó chỉ pha  $\beta$  mới thể hiện tính sắt điện. Các kết quả phân tích ảnh SEM, phổ UV-Vis, phổ FTIR, phổ XRD, độ bền kéo... cho thấy vật liệu PVDF pha tạp GO ở các nồng độ khác nhau có kích thước sợi vài trăm nm không chỉ gia cường độ bền vật liệu mà còn làm tăng pha  $\beta$ . Điều này góp phần hướng đến nghiên cứu các ứng dụng quan trọng như vật liệu, vật liệu áp điện, màng cảm biến, thủy âm, đánh dấu sinh học, thiết bị âm thanh, thiết bị cho năng lượng tái tạo [3, 4, 5].

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Chế tạo màng sợi PVDF/GO bằng PPQĐ

Hòa tan bột PVDF (Sigma-Aldrich, Mw ~ 534.000) trong hỗn hợp dung môi DMF/acetone (với tỉ lệ 1:1) ta được dung dịch có nồng độ 16% khối lượng PVDF, khuấy đều bằng siêu âm trong thời gian 30 phút ở 65 °C. Bột GO (99,9%, Hàn Quốc) được phân tán trong nước, xử lý bằng sóng siêu âm, sấy khô và được đưa vào với nồng độ từ 0 đến 1,2% khối lượng (ký hiệu nồng độ GO tương ứng là G0 đến G12 như Bảng 1.

Đưa dung dịch vừa pha chế vào hệ phun. Tốc độ phun được điều chỉnh là 5 mL/h; khoảng cách từ đầu phun đến bộ thu là 12 cm, điện áp áp đặt 12 kV.

\* Liên hệ: [dpasophys@gmail.com](mailto:dpasophys@gmail.com)

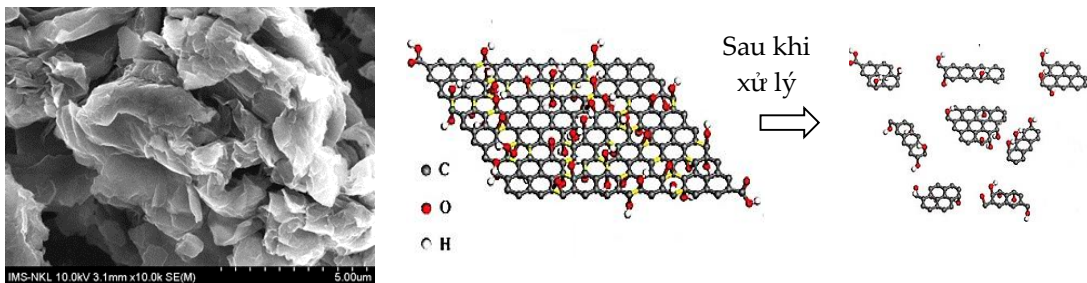
**Bảng 1.** Ký hiệu mẫu đối với vật liệu PVDF/GO

Stt	Kí hiệu mẫu	Thành phần
1	P16-G0	PVDF 16% kl + 0,0% kl GO
2	P16-G1	PVDF 16% kl + 0,1% kl GO
3	P16-G3	PVDF 16% kl + 0,3% kl GO
4	P16-G5	PVDF 16% kl + 0,5% kl GO
5	P16-G7	PVDF 16% kl + 0,7 % kl GO
6	P16-G9	PVDF 16% kl + 0,9% kl GO
7	P16-G12	PVDF 16% kl + 1,2% kl GO

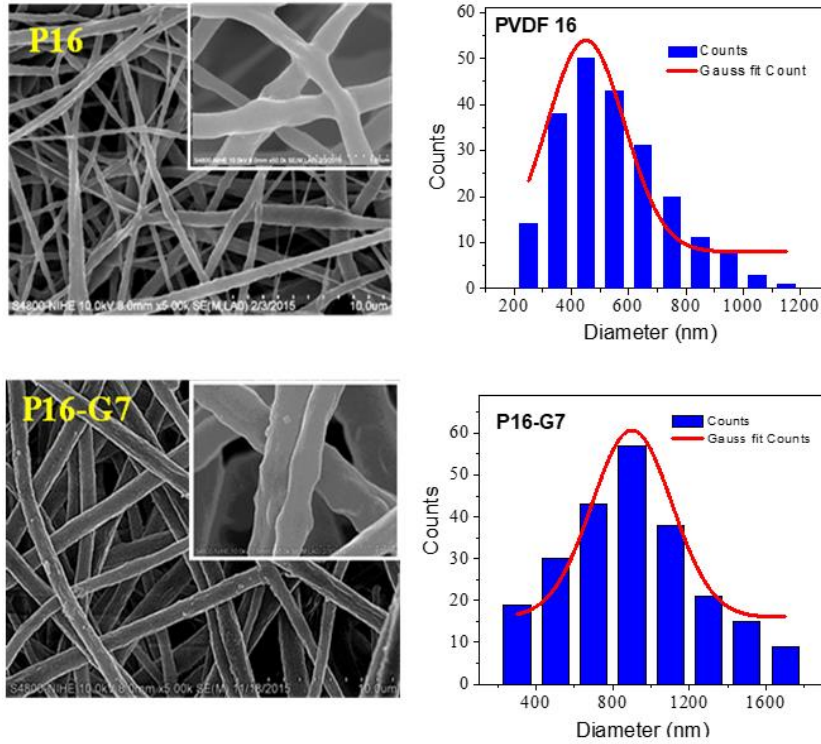
**2.2 Hình thái sợi màng PVDF/GO bằng PPQĐ**

Ảnh SEM ở Hình 1 cho thấy các tấm GO có dạng các “lá” mỏng xếp chồng lên nhau, sau khi xử lý siêu âm sẽ vỡ ra và hình thành nên các tấm sẽ kích thước nhỏ hơn (khoảng vài trăm nm). Sau đó được sấy khô và đưa vào pha tạp trong hỗn hợp dung dịch PVDF.

Ảnh SEM (Hình 2) cho thấy PVDF và PVDF pha tạp 0,7% kl GO có các sợi đều mịn, sắp xếp tự do và không có sự hình thành hạt; tính kích thước sợi hạt ước tính bằng phần mềm Lince và nằm trong khoảng từ 700 nm đến 1 μm được thể hiện qua đỉnh hàm Gauss. Ngoài ra, ta thấy các sợi có kích thước khác nhau tùy thuộc vào nồng độ pha tạp GO; xu hướng kích thước sợi tăng khi nồng độ tạp tăng. Thực nghiệm cho thấy nồng độ 16 (%) có độ nhớt phù hợp với kỹ thuật phun điện và trong quá trình pha tạp GO (PVDF/GO), kích thước sợi tương đối đồng đều so với màng PVDF. Màng PVDF/GO được cấu tạo bởi các sợi có kích thước tăng dần khi tăng nồng độ tạp và hình thành các “bụng” chứa GO một cách rõ nét như ở mẫu P16-G7



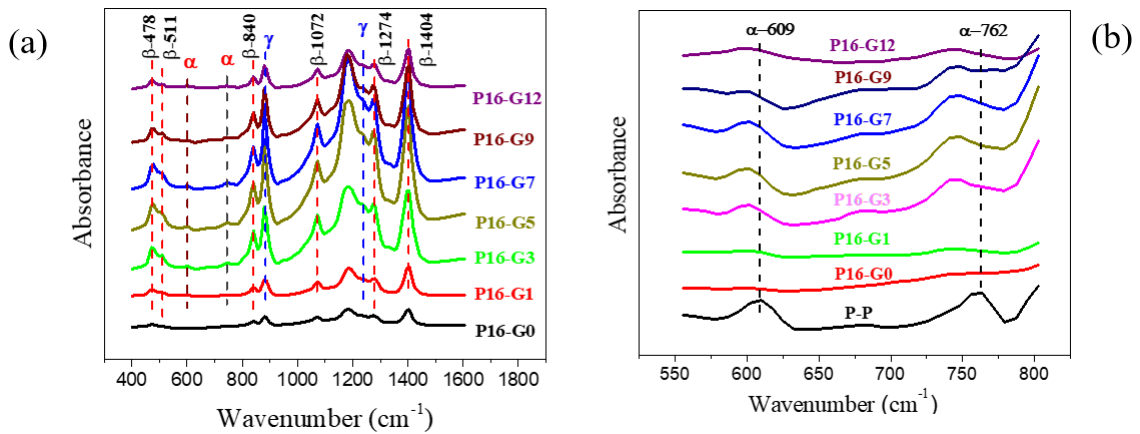
**Hình 1.** Ảnh SEM của graphen oxit.



Hình 2. Ảnh SEM của PVDF và P16-G7.

### 3 Kết quả và thảo luận

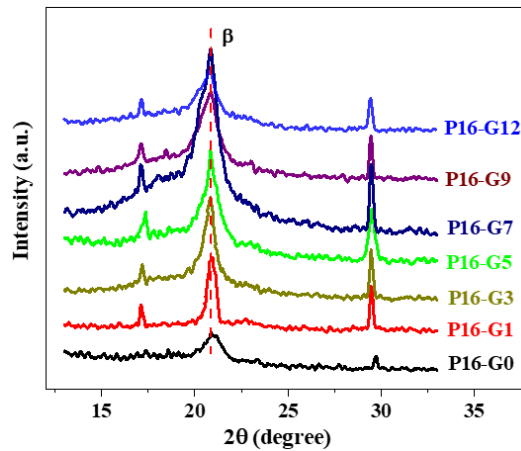
Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FTIR) trên Hình 3 cho thấy màng P16-G7 có sự hình thành pha  $\beta$  một cách rõ nét. Các đỉnh đặc trưng cho thấy cấu trúc  $\beta$  định vị tại 478, 511, 840, 1072, 1274, 1404 ( $\text{cm}^{-1}$ ) [4, 7]. Điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích XRD trên Hình 3a.



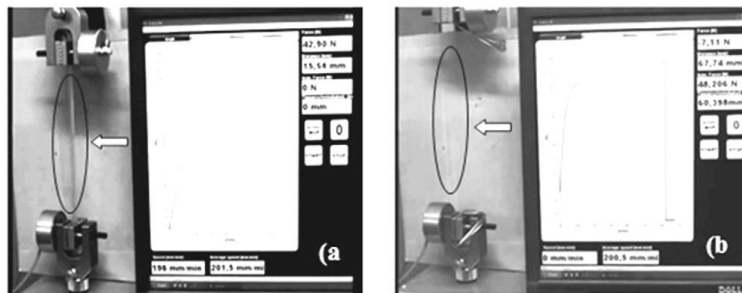
Hình 3. Phổ hồng ngoại của màng PVDF với các nồng độ GO khác nhau (a) và (b) sự suy giảm pha  $\alpha$ .

Hình 4 là XRD của màng PVDF/GO với tỷ lệ GO khác nhau. Có thể thấy, khi tăng hàm lượng GO, cường độ đỉnh đặc trưng cho pha  $\beta$  tăng tại  $2\theta = 20,7^\circ$  và đạt cực đại ứng với mẫu P16-G7, sau đó giảm. Nghĩa là GO làm tăng cường pha  $\beta$  trong vật liệu PVDF/GO ở một nồng độ tối ưu nào đó. Việc hình thành pha  $\beta$  cũng đồng nghĩa với sự kết tinh trong mạng thể polyme tăng lên. Điều này có lợi rất nhiều cho quá trình nghiên cứu ứng dụng trong các thiết bị cảm biến, đánh dấu sinh học, thiết bị âm thanh, thiết bị thủy âm, thiết bị cho năng lượng tái tạo...

Có thể thấy rằng 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 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  $\beta$  có cực. Kết quả là lượng pha  $\beta$  trong PVDF/GO tăng lên so với PVDF nguyên chất. Tuy nhiên, nồng độ GO cao (trên 0,7% kl) sẽ làm các điện tích cảm ứng cục bộ trên bề mặt GO truyền theo chiều dọc và bị trung hòa trong sợi và do đó làm giảm tính phân cực của vật liệu [3, 5].



Hình 4. Phổ XRD của màng PVDF 16%kl với các tỉ lệ pha tạp GO khác nhau.

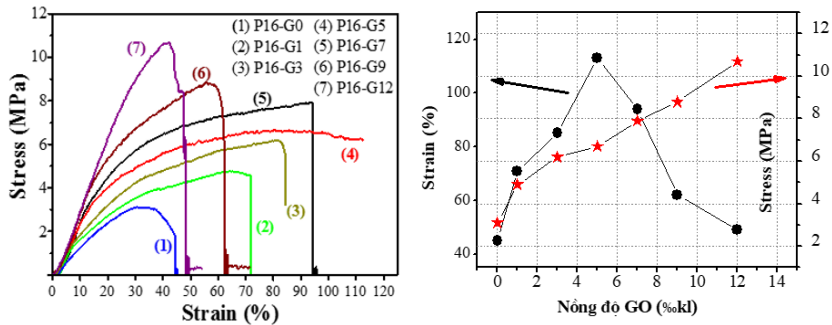


Hình 5. Máy kiểm tra độ bền màng biểu thị các thông số lực kéo dãn  $F$  (N), độ dãn dài  $\Delta l$  (mm) của màng PVDF/GO, trước khi đứt (a) và sau khi đứt (b).

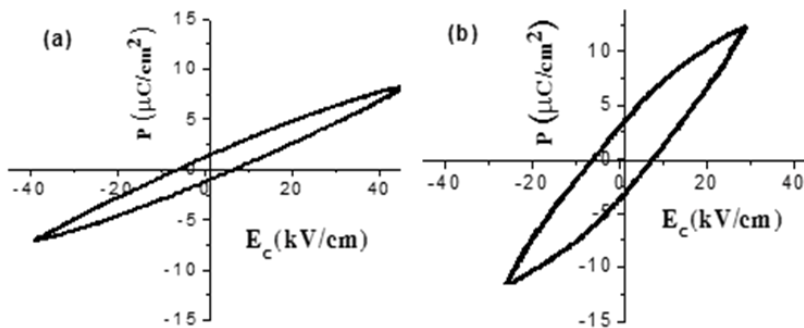
Trong quá trình tổng hợp vật liệu, việc kiểm tra tính chất cơ học rất quan trọng, đặc biệt là đối với các màng polymer. Đây là điều kiện cần thiết để đánh giá tính chất vật liệu và định hướng triển khai ứng dụng. Độ bền kéo và độ dẫn dài của các màng vật liệu PVDF/GO được đánh giá trên thiết bị ASTM D882 – FILM TENSILE tại Trung tâm Kỹ thuật Nhựa – Cao su và Đào tạo Quản lý Năng lượng, T.P. Hồ Chí Minh (Hình 5).

Thiết bị đo kiểm tra độ bền màng ghi lại kết quả cặp dữ liệu: giá trị lực  $F$  (N) và độ giãn  $\Delta l$  (mm) khi màng kéo dãn cực đại thì lực khi đó là lớn nhất  $F_{max}$ ; ở đây theo các công thức biến đổi ta tính toán vẽ lại đồ thị biểu diễn ứng suất lực  $\sigma$  (MPa) theo độ dẫn tương đối  $\varepsilon$  (%).

Tuy nhiên, nếu đưa hàm lượng tạp nhiều thì độ dẫn của vật liệu lại giảm đi; có thể lý giải đưa lượng tạp nhiều có thể làm “xo cứng” vật liệu. So với kết quả đo độ bền kéo của các màng sợi PVDF thì màng PVDF pha tạp GO có độ bền và khả năng biến dạng tăng lên đáng kể. Như vậy, việc pha tạp GO vừa làm tăng độ bền của vật liệu đồng thời vẫn giữ được tính đàn hồi của ma trận các sợi polyme.



Hình 6. Ứng suất lực và độ dẫn tương đối của vật liệu PVDF/GO.



Hình 7. Dạng đường trễ sắt điện của vật liệu (a) PVDF và P16-G7 (b).

Đây là đường trễ sắt điện điển hình của P16 và P16-G7 với các giá trị được cải thiện về điện trường kháng  $E_c$  và phân cực dư  $P_r$  được liệt kê ở Bảng 2.

**Bảng 2.** Giá trị  $E_c$  và  $P_r$  của P16 và P16-G7

<i>Mẫu</i>	$E_c$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PVDF	9,3	2,1
P16-G7	7,7	3,5

#### 4 Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi dùng PPQD tạo ra màng PVDF pha tạp GO. 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 700–1200 nm với độ bền và khả năng biến dạng tăng lên gấp nhiều lần. Nồng độ tối ưu của GO pha tạp là 0,7% khối lượng. Ngoài ra, hàm lượng tạp GO không những có khả năng cải thiện tính chất sắt điện mà còn ảnh hưởng đến sự hình thành của pha  $\beta$  trong vật liệu. Điều này cho thấy vật liệu sẽ mở ra nhiều hướng nghiên cứu cơ bản cũng như các ứng dụng khác nhau.

#### Tài liệu tham khảo

1. Osman Kargbo, Yan Jin and Shou-Nian Ding (2015), Recent Advances in Luminescent Carbon Dots, *Current Analytical Chemistry*, 11, 4–21.
2. Jilong Wang and Jingjing Qiu (2016), A review of carbon dots in biological applications, *J Mater Sci*, DOI 10.1007/s10853-016-9797-7.
3. B. Ding and J. Yu (2014), *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
4. Gwang Ho Kim, Soon Man Hong and Yongsok Seo (2009), *Physical Chemistry Chemical Physic*, doi. 10.1039 / b912801h.
5. F. K. Ko and Y. Wan (2012), *Introduction to Nanofiber Materials*, Cambridge University Press, 2014.
6. Mounir El Achaby, El Mokhtar Essassi, and Abouelkacem Qaiss, *Society of Plastics Engineers*, 10.1002/spepro.004342.
7. Kyunghwan Yoon, Antonios Kelarakis, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014.
8. J. O. Williams (1993), "Narrow-band analyzer", Ph.D. dissertation, Dept. Elect. Eng., Harvard Univ., Cambridge, MA, USA.
9. N. Kawasaki (1993), "Parametric study of thermal and chemical nonequilibrium nozzle flow", M.S. thesis, Dept. Electron. Eng., Osaka Univ., Osaka, Japan.

# ENHANCEMENT OF PROPERTIES OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE/ GRAPHENE OXIDE COMPOSITE FILM PREPARED USING ELECTROSPINNING METHOD

Do Phuong Anh<sup>1,2\*</sup>, Vo Thanh Tung<sup>1</sup>, Truong Van Chuong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

<sup>2</sup> Tran Cao Van High School, Binh Dinh, Vietnam

**Abstract.** In this paper, graphene oxide (GO) doped polyvinylidene fluoride (PVDF) films were prepared using the electrospinning method. The results indicate that the film involved the fibers with a size of about 700–1200 nm. The effects of GO concentration in the film on the mechanical and ferro-electrical properties were presented and discussed.

**Keywords:** graphene oxide, PVDF, nano fiber, electrospinning