



TẠP CHÍ KHOA HỌC ĐẠI HỌC TÂN TRÀO

ISSN: 2354 - 1431

<http://tckh.daihoctantrao.edu.vn/>



FABRICATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY INVESTIGATION OF POROUS POLYETHYLENE/GRAPHENE NANOCOMPOSITES

Nguyen Dinh Dung^{1,*}, Nguyen Khac Hiep¹, Phan Ngoc Hong¹, Nguyen Tuan Hong¹

¹Center For High Technology Development, VAST, Vietnam

*Email address: nddung451983@gmail.com

<https://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/556>

Article info

Received:

24/3/2021

Accepted:

3/5/2021

Keywords:

Conductivity, pore morphology, graphene, polymer nanocomposites.

Abstract:

Conductive polymer/graphene nanocomposites have a very wide application potential base on properties such as: light weight, chemical stability, easy for fabricating, easy for functional controlling of the material. In this study, the polyethylene/graphene nanocomposite and its porous form were fabricated and the conductive properties were investigated. We have determined the effect of graphene content on the electrical conductivity of the material and the porosity of the polyethylene/graphene nanocomposite. The results show that the graphene content and the pore morphology are important factors affecting the electrical conductivity of the material.



CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA NANOCOMPOSITE POLYETHYLENE/GRAPHENE XỐP

Nguyễn Đình Dũng^{1,*}, Nguyễn Khắc Hiệp¹, Phan Ngọc Hồng¹, Nguyễn Tuấn Hồng¹

¹Trung tâm Phát triển Công nghệ cao – Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam.

*Địa chỉ email: nddung451983@gmail.com

<https://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/556>

Thông tin bài viết

Ngày nhận bài:

24/3/2021

Ngày duyệt đăng:

3/5/2021

Từ khóa:

Độ dẫn điện, hình thái lỗ xốp, graphene, polyme nanocomposite.

Tóm tắt

Nanocomposite polyme/graphene dẫn điện có tiềm năng ứng dụng rất rộng nhờ có các tính chất ưu việt như: trọng lượng nhẹ, bền hóa học, dễ chế tạo và dễ điều khiển chức năng của vật liệu. Trong nghiên cứu này, nanocomposite polyethylene/graphene và dạng xốp của nó được chế tạo và khảo sát tính chất dẫn điện. Chúng tôi đã xác định được ảnh hưởng của hàm lượng graphene tới độ dẫn điện của vật liệu cũng như tới quá trình xốp hóa của nanocomposite polyethylene/graphene. Kết quả cho thấy rằng hàm lượng graphene cũng như hình thái các lỗ xốp là các yếu tố có ảnh hưởng quan trọng tới độ dẫn điện của vật liệu.

Mở đầu

Vật liệu composite là một phát minh vĩ đại bởi vì nó là sự kết hợp của 2 hay nhiều thành phần nguyên liệu và đem tới các đặc tính vượt trội so với mỗi thành phần đứng độc lập [1-4]. Nhưng vật liệu composite chỉ thực sự bùng nổ khi con người tìm được cách chế tạo nó dưới dạng xốp [5]. Với thuộc tính tỷ trọng nhẹ, cách âm, cách nhiệt tốt, bền hóa học, composite xốp đã trở thành một trong những vật liệu phổ biến nhất thế giới [6-7]. Sự phát triển của công nghệ nano đã cho phép dùng các hạt nano làm chất độn trong composite và tạo nên nhiều đặc tính quý báu, mới mẻ [8]. Kể từ khi ra đời, graphene đã nhanh chóng được các nhà hóa học polymer quan tâm dưới góc độ như một chất độn cho composite. Graphene được mô tả là vật liệu nhiều tính chất quý báu như tỷ trọng nhẹ, bền hóa

học, dẫn điện và dẫn nhiệt cực tốt...Bởi vậy, graphene hứa hẹn có ứng dụng rộng lớn như chắn sóng điện từ [9], thu thập năng lượng [10], lưu trữ năng lượng [11], cảm biến [12-13]. Gần đây một số nghiên cứu đã thành công trong việc xốp hóa polymer và nanocomposite như là một cách để điều chỉnh trực tiếp vi cấu trúc của vật liệu. Việc sử dụng các chất độn trong composite mở ra khả năng điều chỉnh được các tính chất cơ [14], tính chất điện [15] và tính chất nhiệt [16] của composite.

Độ dẫn điện của polymer/graphene có thể tăng rất mạnh theo hàm lượng graphene khi hàm lượng này nằm gần mức tới hạn – được gọi là ngưỡng thấm. Trong khi graphene cải thiện độ dẫn điện nó ảnh hưởng không tốt đến cơ tính, gây ra các khó khăn cho quá trình chế tạo nanocomposite. Bởi vậy,

một số nghiên cứu đã được thực hiện nhằm cải thiện độ dẫn điện của composite với hàm lượng graphene nhỏ hơn. Các nhà nghiên cứu trộn polymer với hỗn hợp của nhiều chất độn khác nhau (về kích thước, hình dạng, cấu trúc). Park và cộng sự [17] đã khảo sát ảnh hưởng của ống nano carbon đa tường (MWNCT) và sợi carbon (CF) trên nền polypropylene (PP) và nhận thấy rằng độ dẫn điện của composite cao hơn khi chỉ sử dụng có một mình CF làm chất độn. Trong một nghiên cứu khác, acrylonitrile butadiene styrene (ABS) được trộn nóng chảy với composite polycarbonate/MWNCT [18]. Tác giả nhận thấy sự hòa tan một phần của ABS trong polycarbonate dẫn đến độ dẫn điện cao hơn và ngưỡng thấm thấp hơn.

Báo cáo này mô tả việc ứng dụng CO₂ siêu tới hạn để xấp hóa nanocomposit polyethylen/graphene. Các bước khảo sát được thực hiện để làm sáng tỏ mối

quan hệ giữa quy trình xử lý - vi cấu trúc - tính chất vật liệu. Ảnh hưởng của hàm lượng graphene và nhiệt độ xử lý lên hình thái lỗ xốp trong nanocomposite đã được nghiên cứu. Hơn nữa, mối quan hệ giữa hình thái lỗ xốp, mạng lưới graphene và độ dẫn điện cũng được khảo sát.

Nội dung

Nguyên liệu

Polyethylene (PE) dạng hạt thương mại và graphene nanoplate được sử dụng để chế tạo mẫu nanocomposite PE/graphene với các tỷ lệ thành phần khác nhau. Graphene nanoplate có kích thước 200-300 μm với bề dày 30-40 lớp nguyên tử. Quá trình xấp hóa được thực hiện nhờ CO₂ siêu tới hạn (Linde Gas Inc., độ sạch 99.8%). Các bảng 1, 2 mô tả thuộc tính của các nguyên liệu ban đầu được dùng để chế tạo nanocomposite PE/graphene.

Bảng 1: Tính chất vật lý của graphene nanoplate

Tính chất	Giá trị	Đơn vị
Đường kính trung bình	263,5	μm
Bề dày trung bình	10.5	nm
Hàm lượng carbon	96	%
Diện tích bề mặt riêng	80	g/m^2
Điện trở suất	4.6×10^{-5}	$\Omega \cdot \text{cm}$

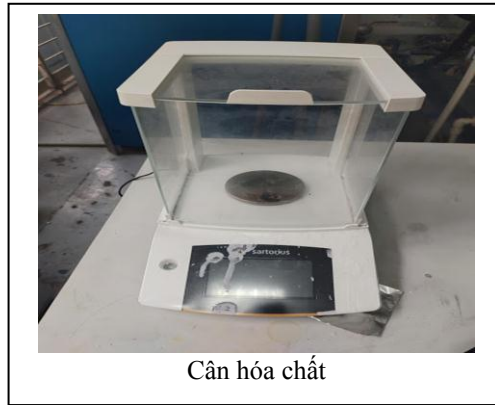
Bảng 2: Tính chất vật lý của hạt PE

Tính chất	Giá trị	Đơn vị
Khối lượng riêng	951	g/cm^3
Nhiệt độ chảy mềm	125	$^{\circ}\text{C}$
Điện trở	1	$\text{k}\Omega$

Chế tạo mẫu

Composite xấp được chế tạo theo phương pháp tương tự trong công trình [19]. Nguyên liệu được cân trên cân chính xác 4 chữ số Practum và trộn nóng chảy bằng thiết bị HAAKE™ MiniCTW Micro-Conical Twin Scouder ở chế độ tuần hoàn trong 5 phút, nhiệt độ 215 $^{\circ}\text{C}$, tốc độ trục vít 75 vòng/phút. Sau đó hỗn hợp được ép thành các đĩa có đường kính 115 mm, dày 0,50 mm bằng máy ép Craver Press 4386 CH. Quy trình ép bao gồm các bước sau: Hỗn hợp PE/graphene được đưa vào

khuôn ép. Khuôn ép được gia nhiệt tới 155 $^{\circ}\text{C}$. Đầu gia nhiệt của khuôn được đưa tới áp sát hỗn hợp HDPE/graphene trong 5 phút, tạo sự nóng chảy hoàn toàn của hỗn hợp. Áp suất ép được tăng lên 4000 psi và giữ nguyên trong 6 phút. Sau đó, khuôn ép được làm mát bằng nước. Cuối cùng, nanocomposite PE/graphene được lấy ra và được cắt nhỏ thành các tấm có kích thước 12 mm x 10 mm x 0.5 mm. Các mẫu này được dùng để khảo sát độ dẫn điện cũng như quá trình xấp hóa sau đó.



Hình 1: Sơ đồ quá trình chế tạo mẫu.

Quá trình xốp hóa được thực hiện như sau:
Nanocomposite PE/graphene được đưa vào buồng

tạo bọt, sử dụng CO₂ siêu tới hạn làm chất tạo bọt khí. Trạng thái bên trong buồng tạo bọt được giữ ở

áp suất 1200 psi, nhiệt độ (T_{sat}) 123-135⁰C trong 30 phút. Sau đó áp suất trong buồng được giảm đột ngột, cho phép khí bên trong thoát ra, dẫn đến sự tăng trưởng của các lỗ xốp trong vật liệu.

Khảo sát mẫu

Tỷ trọng của nanocomposite PE/graphene xốp được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D792. Sau khi đo khối lượng của chúng trong không khí (m_{air}) và trong nước (m_{water}), tỷ trọng của mẫu (ρ_f) được tính bằng: $\rho_f = \frac{m_{air} * \rho_{water}}{m_{air} - m_{water}}$, trong đó ρ_{water} là tỷ trọng của nước. Tỷ lệ giãn nở thể tích (ϕ) được xác định theo: $\phi = \frac{\rho_s}{\rho_f}$, trong đó ρ_s là tỷ trọng của nanocomposite PE/graphene trước khi xốp hóa.

Hình thái bề mặt của các mẫu nanocomposite PE/graphene được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị HITACHI S-4800. Kích thước tế bào và mật độ tế bào của các mẫu xốp được xác định bằng cách phân tích ảnh SEM.

Độ dẫn điện của các mẫu nanocomposite PE/graphene được đo bằng phương pháp hai mũi dò, sử dụng đồng hồ/nguồn dòng vạn năng (Keithley, 2450 Source Meter). Phương pháp hai mũi dò được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D257-07. Hình 2 minh họa một mẫu nanocomposite được chuẩn bị cho phép đo độ dẫn điện bằng phương pháp hai mũi dò.

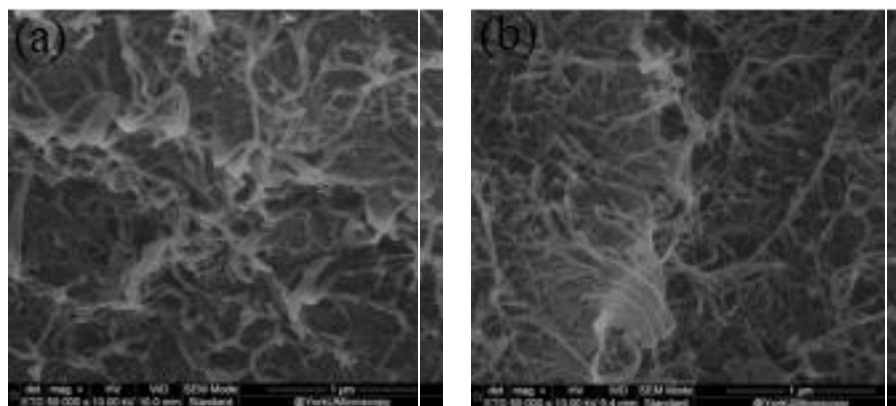


Hình 2: Vật liệu nanocomposite Polyethylene/Graphene xốp.

Kết quả nghiên cứu

Hình 3 (a) và (b) là ảnh SEM của các mẫu nanocomposite xốp có 3 wt% và 10 wt% graphene. Khi nồng độ graphene tăng lên, sẽ thúc đẩy tính

liên kết của graphene với nhau trên nền PE. Có thể nhận thấy một mạng lưới của graphene phân bố khắp nơi trong nền PE ngay cả với nồng độ 3 wt%.



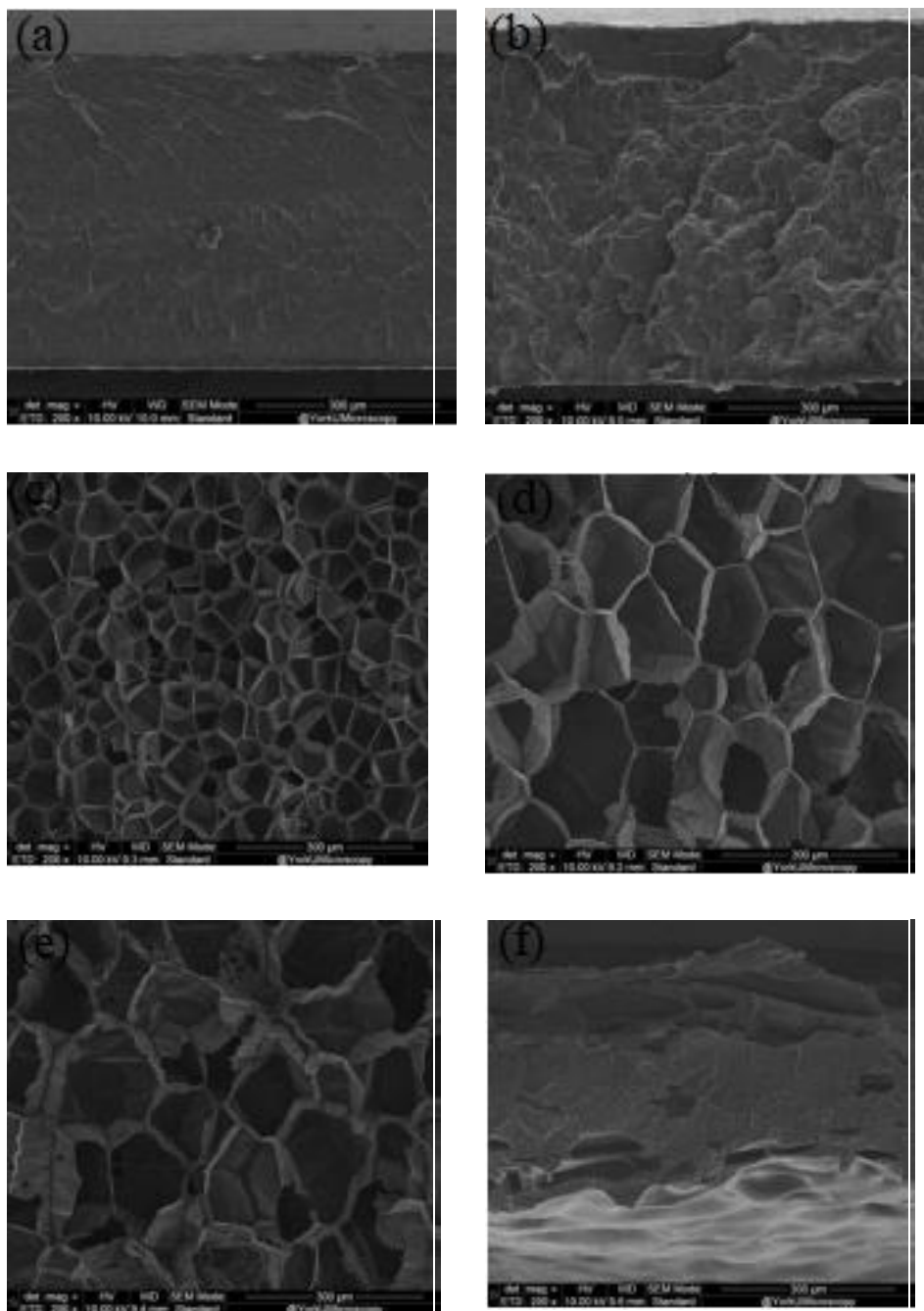
Hình 3: Ảnh SEM các mẫu nanocomposite.

Hình 4 là ảnh SEM của nanocomposite PE/graphene với 3 wt% graphene với các tỷ lệ giãn

nở thể tích khác nhau. Ta thấy hình thái các lỗ xốp phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ khi xốp hóa T_{sat} .

Ở 123°C, nền PE được gia công bởi graphene, nó quá cứng để đạt được sự nở xốp. Khi T_{sat} tăng dần, mật độ lỗ xốp giảm dần, trong khi kích thước các lỗ xốp tăng lên. Cấu trúc lỗ xốp cuối cùng đã bị phá vỡ khi

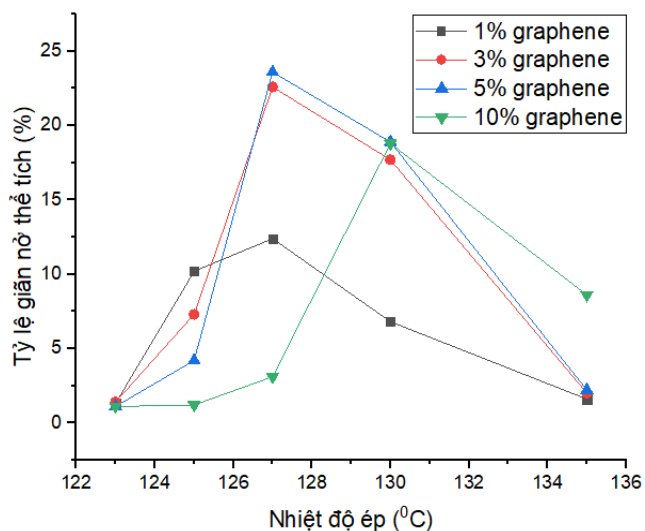
T_{sat} lên đến 135°C. Nói cách khác, thay đổi T_{sat} là một cách điều chỉnh hình thái lỗ xốp hiệu quả, và do đó điều chỉnh mạng lưới graphene của nanocomposite PE/graphene.



Hình 4: Ảnh SEM của nanocomposite HDPE/graphene nồng độ 3 wt%; (a) mẫu đặc; (b) $T_{sat}=123^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{sat}=125^{\circ}\text{C}$; (d) $T_{sat}=127^{\circ}\text{C}$; (e) $T_{sat}=130^{\circ}\text{C}$; (f) $T_{sat}=135^{\circ}\text{C}$.

Qua thực nghiệm cho thấy T_{sat} tối ưu - nhiệt độ có tỷ lệ giãn nở thể tích cao nhất của nanocomposite - phụ thuộc vào hàm lượng graphene. Theo hình 5, bằng cách tăng hàm lượng graphene từ 1 đến 10%, giá trị T_{sat} tối ưu của chúng cũng tăng lên. Đồng thời nhiệt độ nóng chảy

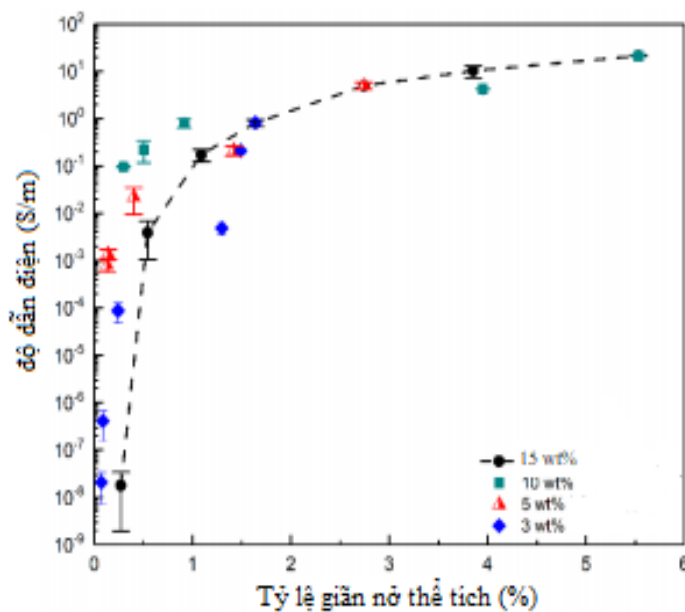
của nanocomposite tăng theo hàm lượng graphene. Điều này gợi ý rằng độ cứng của composite tăng lên và khả năng khuếch tán CO_2 giảm theo hàm lượng graphene. Nói cách khác, sự gia tăng hàm lượng graphene có xu hướng làm gia tăng nhiệt độ nóng chảy của composite.



Hình 5: Sự thay đổi của tỷ lệ giãn nở thể tích theo nhiệt độ T_{sat} .

Hình 6 minh thể hướng của tỷ lệ giãn nở thể tích đến độ dẫn điện của vật liệu nanocomposit PE/graphene. Độ dẫn điện của tất cả các mẫu đều tăng theo tỷ lệ giãn nở thể tích. Kết quả thí nghiệm

chỉ ra rằng trong vùng hàm lượng graphene thấp, độ dẫn điện của vật liệu tăng đáng kể khi được xốp hóa.



Hình 6: Sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào tỷ lệ giãn nở thể tích.

Ta cũng nhận thấy rằng trong vùng tỷ lệ giãn nở thể tích nhỏ, độ dẫn điện tăng rất mạnh theo hàm lượng graphene. Ví dụ, độ dẫn điện của mẫu xốp PE/graphene với 10 wt% graphene cao hơn hai bậc độ lớn so với mẫu đặc có 1 wt% graphene và bảy bậc độ lớn so với mẫu rắn có 0,5 wt% graphene.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, tác động của quá trình xốp hóa lên độ dẫn điện của nanocomposit PE/graphene đã được khảo sát. Bằng cách thay đổi nhiệt độ bão hòa, ảnh hưởng của hình thái lỗ xốp và tỷ lệ giãn nở thể tích lên độ dẫn điện của các mẫu

đã được phân tích trong nghiên cứu này. Hình thái lỗ xốp và tỷ lệ giãn nở thể tích phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ bão hòa và hàm lượng của graphene trong nanocomposite. Độ dẫn điện của các mẫu tăng đáng kể theo tỷ lệ giãn nở thể tích, đặc biệt là ở vùng hàm lượng graphene thấp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu nhận được hỗ trợ của đề tài có mã số: HTD.CS.01/20 được thực hiện tại Trung tâm Phát triển Công nghệ cao – Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam

REFERENCES

- [1] Valino, A.D., Dizon, J.R.C., Espera, A.H., Chen, Q., Messman, J., Advincula, R.C. (2019). *Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites*, Progress in Polymer Science, 98, 101162.
- [2] Abdul Khalil, H.P.S., Fizree, H.M., Bhat, A.H., Jawaid, M., Abdullah, C.K. (2013). *Development and characterization of epoxy nanocomposites based on nanostructured oil palm ash*, Composites Part B: Engineering, 53: 324-333.
- [3] Harfaouia, N.El., Khaaissa, Y., Nouneh, K., Belahmar, A., Talbi, A., Mabrouk, K.El., Hsissou, R., Feddi, E.M., Taleb, A., Mouakibi, A. El. (2020). *One pot synthesis of silver nanoparticles on ITO surfaces: investigation of optical and electrochemical properties*, The European Physical Journal Applied Physics, 91, 30401.
- [4] Hsissou R., Harfi, A.El. (2020). Application of Pentaglycidyl ether Penta-ethoxy Phosphorus Composites Polymers Formulated by Two Additives, Trisodium Phosphate (TSP) and Natural Phosphate (NP) and their Combination in the Behavior of the Coating on E24 Carbon Steel in NaCl 3. 5%, 2018. [10] R. Hsissou, A. Bekhta, O. Dagdag, A. El Bachiri, M. Rafik, and A. Elharfi. *Rheological properties of composite polymers and hybrid nanocomposites*, Heliyon, 6, e04187.
- [5] Jin., Zhao., Park. (2019). *Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review*; polymers, MDPI, 11, 953.
- [6] Li, M.; Qiu, J.; Xing, H.; Fan, D.; Wang, S.; Li, S.; Jiang, Z.; Tang, T. (2018). *In-situ cooling of adsorbed water to control cellular structure of polypropylene composite foam during CO₂ batch foaming process*. Polymer, 6, 155: 116–128.
- [7] Tromm, M.; Shaayegan, V.; Wang, C.; Heim, H.P.; Park, C.B. (2019). *Investigation of the mold-filling phenomenon in high-pressure foam injection molding and its effects on the cellular structure in expanded foams*. Polymer, 160: 43–52.
- [8] Balwinder S.G. (2020). *Nanocomposite – review*, Journal of Chemistry and Chemical Sciences.
- [9] Thomassin, J. M., Pagnouille, C., Bednarz, L., Huynen, I., Jerome, R. et al., (2008). *"Foams of polycaprolactone/MWNT nanocomposites for efficient EMI reduction"*, J. Mater. Chem, 18: 792-796.
- [10] Aghelinejad M., Leung, S.N. (2017). *"Enhancement of thermoelectric conversion efficiency of polymer/carbon nanotube nanocomposites through foaming-induced microstructuring"*, J. Appl. Polym. Sci, 134, 45073.
- [11] Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., Chen, G.Z. (2008). *Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors*, Progress in Natural Science, 18: 777-788.
- [12] Gong, S., Zhu, Z.H., Li, Z. (2017). *Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites*, PCCP, 19: 5113-5120.
- [13] Gong S., Zhu, Z.H. (2014). *On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites*, Polymer, 55: 4136-4149.
- [14] Okamoto, M., Nam, P.H., Maiti, P., Kotaka, T., Nakayama, T. et al., (2001). *"Biaxial Flow-Induced Alignment of Silicate Layers in Polypropylene/Clay Nanocomposite Foam"*, Nano Lett, 1: 503- 505.
- [15] Ameli, A., Nofar, M., Park, C.B., Pötschke, P., Rizvi, G. (2014). *Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold*, Carbon, 71: 206-217.
- [16] Ding, H., Guo, Y., Leung, S.N. (2016). *Development of thermally conductive polymer matrix composites by foaming-assisted networking of micron- and submicron-scale hexagonal boron nitride*, J. Appl. Polym. Sci, 133.
- [17] Park, D.H., Lee, Y.K., Park, S.S., Lee, C.S., Kim, S.H. et al., (2013). *Effects of hybrid fillers on the electrical conductivity and EMI shielding efficiency of polypropylene/conductive filler composites*, Macromolecular Research, 21: 905-910.
- [18] Maiti, S., Shrivastava, N.K., Khatua, B.B. (2013). *Reduction of percolation threshold through double percolation in melt-blended polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene/multiwall carbon nanotubes elastomer nanocomposites*, Polym. Compos, 34: 570-579.
- [19] Long, C.T., Li, Z.G. *7 Graphene/Polymer Composite Materials: Processing, Properties and Applications*; Advanced Composite Materials: Properties and Applications.