

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH BỀ MẶT ỐNG CACBON NANO BẰNG PHẢN ỨNG ESTÊ HÓA FISCHER

Chu Anh Vân¹, Lê Hồng Hải², Hồ Thị Oanh³, Đỗ Quang Kháng^{3*}

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

²Viện Nghiên cứu Polyme Dresden CHLB Đức

³Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 22-4-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

In this work, carbonnanotubes (CNT) was firstly purified to remove residual metal catalyst in the preparation process. Afterward, H₂O₂/NH₃ mixture was used as the oxidizing agent for CNT treatment in order to form functional groups COOH and NH₂ on CNT surface. Polyethyleneglycol and bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) were then grafted onto the oxidized surface of CNT under appropriate conditions of Fischer esterification reaction. The structure of CNT and modified CNT were characterized by infrared spectroscopy, Raman, transmission electron microscopy (TEM) and weight thermal analysis (TGA). The results have proven that organic functional groups (-COOH and -NH₂) were successfully attached onto the surface of CNT and the content of the organic functional group is about 27.85 %. By the CNT modified with PEG and TESPT the content of -CO-PEG and -CO-TESPT are about 24.66 % and 3.28 %, respectively.

Keywords. Carbonnanotube, surface modification, TESPT.

1. MỞ ĐẦU

Do những đặc điểm về cấu trúc bề mặt ống cacbon nano (CNT), nên việc phân tán cũng như tương tác với nền polyme nói chung và cao su nói riêng rất hạn chế. Đặc biệt là do ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước và hiệu ứng bề mặt xảy ra với các vật liệu nano nên CNT rất dễ xảy ra hiện tượng kết tụ. Sự kết tụ này được hỗ trợ thêm bởi liên kết Van der Waals khiến cho CNT càng khó khăn phân tán trên nền hữu cơ, làm suy yếu tính chất cơ học của vật liệu polyme/CNT nanocomposit. Cũng chính hiện tượng này làm cho khả năng bám dính của CNT với nền polyme không được tốt, và dưới những tác động nhất định sẽ dễ dàng kéo CNT ra khỏi bề mặt polyme nền [1]. Chính vì vậy, để giúp cho quá trình phân tán CNT vào nền polyme cũng như tương tác của chúng với vật liệu nền được tốt, người ta thường phải biến tính bề mặt bằng cách gắn những nhóm có khả năng tương hợp hoặc liên kết tốt với vật liệu nền polyme tương ứng. Trong công trình này, đầu tiên bề mặt CNT được oxi hóa để gắn nhóm COOH và NH₂, tiếp theo đó ghép polyetylen glycol (PEG) hoặc bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphit (TESPT) theo phản ứng este hóa Fischer. Kết quả chức hóa bề mặt

CNT được xác định bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phổ Raman, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA).

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Ống cacbon nanotube (CNT) của hãng Nanocyl S.A. (Bi); các hóa chất và dung môi gồm: thionyl clorua (SOCl₂), dimetylfomamid (DMF), tetrahydro furan (THF), H₂O₂, NH₃, polyetylen glycol (PEG) (có khối lượng phân tử khoảng 6000 g/mol), bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphit (TESPT) đều của Trung Quốc.

2.2. Biến tính bề mặt CNT bằng phản ứng este hóa Fischer

CNT được loại bỏ kim loại còn dư trong quá trình tổng hợp lắng đọng hơi hóa học (CVD) bằng cách ngâm với HCl và khuấy trong 2 giờ ở 50 °C dưới điều kiện thường, rửa nhiều lần bằng nước cất cho tới khi pH = 7, làm khô trong 12 giờ, sản phẩm

ký hiệu p-CNT. Hòa tan 0,3 g p-CNT trong 25 ml hỗn hợp NH_4OH và H_2O_2 (tỉ lệ 1:1). Khuấy hỗn hợp trong 5 giờ ở 80°C dưới áp suất thường [2]. Hỗn hợp sản phẩm được lọc bằng màng lọc PTFE (kích thước mao quản $0,2\ \mu\text{m}$), rửa bằng nước cất về môi trường trung tính và làm sạch bằng axeton nhiều lần. Sản phẩm biến tính kí hiệu CNT-Oxy hóa được sấy 80°C trong 48 giờ.

- Ghép nhóm -COCl lên CNT

Cân 0,5 gam CNT-Oxy hóa cho vào bình cầu 100ml có sẵn 20 ml SOCl_2 và 10 ml DMF, tiến hành khuấy trộn dưới áp suất thường trong 24 giờ ở 70°C , sau khi kết thúc phản ứng được hỗn hợp màu nâu đen CNT-COCl, rửa sạch bằng THF và làm khô ở nhiệt độ phòng.

- Tổng hợp CNT-CO-TESPT

5 ml TESPT được thủy phân trong 20 ml cồn 96° , 10 ml nước cất và 5 ml NaOH 10 % ở 50°C trong 2 giờ, tiến hành cất quay loại bỏ dung môi, sau đó chất rắn màu vàng TESPT-OH được làm khô ở 50°C trong 4 giờ [3]. Cân 0,1g CNT-COCl và 1g TESPT-OH rồi cho vào bình cầu 100 ml có sẵn 30 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khan, tiến hành khuấy trộn trong 5 giờ ở 60°C , hỗn hợp sản phẩm được rung siêu âm 60 phút ở 60°C , tốc độ 6000 vòng/phút nhằm nâng cao hiệu suất, sau đó lọc qua màng lọc PTFE, rửa sạch nhiều lần bằng nước nóng để loại bỏ silan còn dư, làm khô và rửa tiếp bằng axeton. Sản phẩm thu được đem sấy chân không ở 60°C trong 5 giờ [4].

- Tổng hợp CNT-CO-PEG

Cân 1 gam PEG, đun nóng chảy ở 90°C , cho vào bình cầu chứa sẵn 0,1 gam CNT-COCl, khuấy trộn 10 phút rồi thêm tiếp 40 ml hỗn hợp benzen/THF (tỉ lệ thể tích 3:1), tiến hành phản ứng ở 80°C trong 40 giờ. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp sản phẩm được rung siêu âm 30 phút ở 60°C , tốc độ 3000 vòng/phút, sau đó lọc qua màng lọc PTFE, hỗn hợp rắn màu đen được rửa sạch bằng axeton và ete

dầu hỏa 3 lần, làm khô ở 90°C trong 12 giờ [4].

2.3. Các phương pháp phân tích, đánh giá

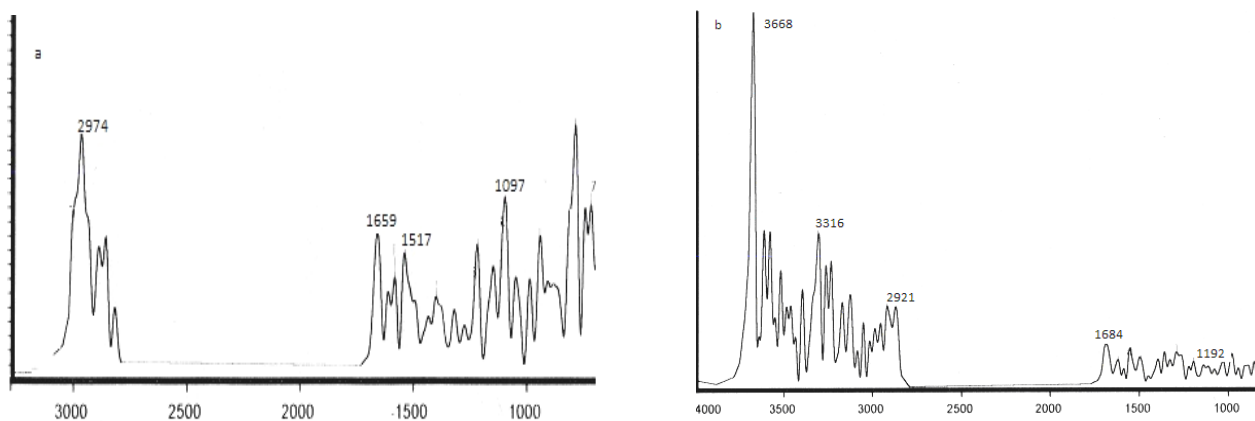
Kết quả chức hóa bề mặt CNT được xác định bằng các phương pháp phân tích như phổ hồng ngoại (IR) dưới dạng ép viên với KBr trên máy FTS-6000 (của hãng Biorad, Mỹ), phổ Raman với máy HR LabRAM 800 (của hãng Horiba, Jobin Yvon), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy Jeol 1010 (của hãng Jeol, Nhật Bản), phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng trên máy Setaram (Pháp), tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu từ 25 đến 800°C .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Oxi hóa bề mặt CNT

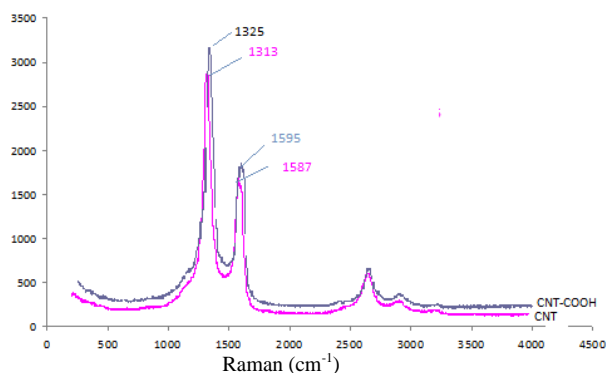
3.1.1. Phổ hồng ngoại và phổ Raman của vật liệu

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của mẫu CNT (hình 1a) cho thấy có sự xuất hiện pic $1659\ \text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của $\delta_{\text{C=C}}$ và pic $2974\ \text{cm}^{-1}$ có cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\nu_{\text{C-C}}$, điều này hoàn toàn phù hợp với cấu trúc dạng graphit của CNT. Trên phổ IR của CNT-COOH (hình 1b) xuất hiện pic có cường độ mạnh ở $3316\ \text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động nhóm OH (tham gia liên kết hydro nội phân tử -CO-O-H...NH₂-) và hai pic khác ở $1192\ \text{cm}^{-1}$ và $1684\ \text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết C-O và C=O của nhóm cacboxyl (các pic này không thấy xuất hiện trên phổ IR của CNT). Trên phổ IR của CNT-Oxy hóa cũng thu được tín hiệu của pic hấp thụ có cường độ mạnh ở $3668\ \text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của liên kết N-H và pic $1492\ \text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-N. Từ những dữ kiện trên đây có thể khẳng định bề mặt CNT bị oxi hóa và được đính nhóm 2 nhóm chức COOH và NH₂.



Hình 1: Phổ IR của CNT (a) và CNT-Oxy hóa (b)

Để làm rõ thêm nhận định trên, phổ tán xạ Raman tại bước sóng 632,81 nm của các vật liệu trên tiếp tục được chụp (hình 2). Nhận thấy rằng, trên phổ đồ của CNT có hai vùng phổ đặc trưng cho trạng thái hỗn loạn (đỉnh D) ở 1323 cm^{-1} và vùng trật tự (đỉnh G) ở 1587 cm^{-1} . Đỉnh G sinh ra từ mạng graphit của CNT đặc trưng cho tính trật tự của cấu trúc gồm các nguyên tử cacbon sắp xếp dạng vòng 6 cạnh. Trong khi đó đỉnh D lại đặc trưng cho các khuyết tật trong cấu trúc của CNT, sự xuất hiện của



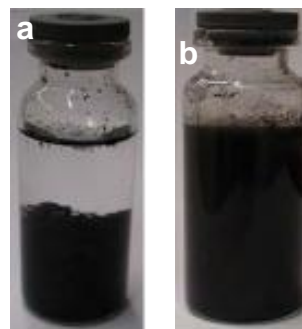
Hình 2: Phổ Raman của CNT và CNT-Oxy hóa

3.1.2. Đặc tính phân tán trong nước và cấu trúc hình thái của vật liệu

- Đặc tính phân tán trong nước của vật liệu

Sự khác biệt của CNT và CNT-Oxy hóa còn được đánh giá một cách trực quan thông qua đặc tính phân tán của chúng trong nước (hình 3). Nhận thấy rằng, sự phân tán của CNT và CNT-Oxy hóa trong nước sau khi rung siêu âm 1 giờ khác hẳn nhau. Điều đó có thể giải thích, do sự xuất hiện các nhóm chức COOH và NH_2 trên bề mặt CNT có khả

đỉnh D là do dao động của các nguyên tử C ở trạng thái sp^3 . Sau phản ứng oxy hóa, đỉnh D và G của CNT-COOH dịch chuyển tương ứng với 1325 và 1595 cm^{-1} . Mức độ trật tự của cấu trúc graphit có thể được xác định thông qua tỷ số giữa hai đỉnh D, G tức giá trị I_D/I_G . Giá trị này tăng từ 1,70 (đối với CNT) lên 1,79 (đối với CNT-Oxy hóa). Điều này được giải thích là do quá trình oxy hóa đã làm phá vỡ cấu trúc mạng graphit, chuyển từ C lai hóa sp^2 sang Csp^3 trong nhóm COOH.

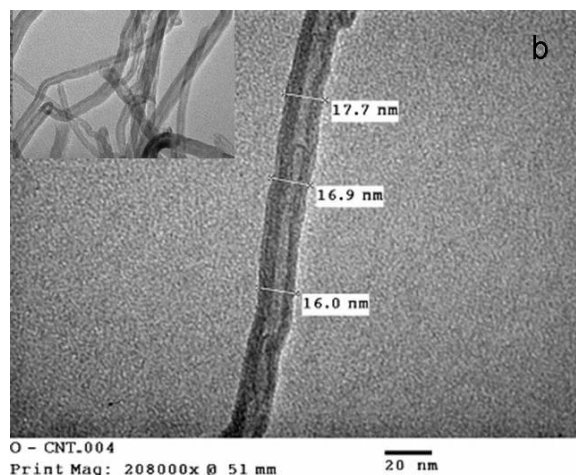
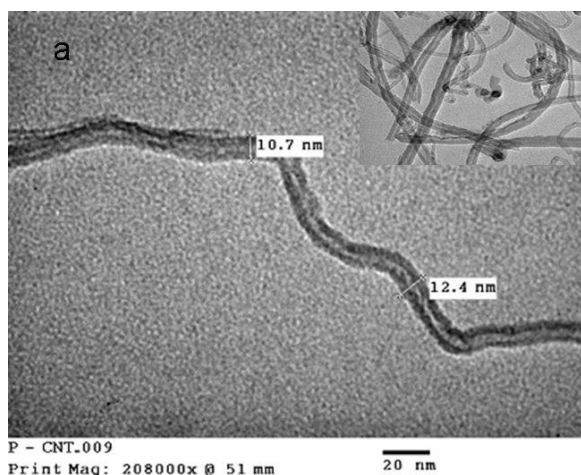


Hình 3: Sự phân tán của CNT (a) và CNT-Oxy hóa (b) trong nước sau khi rung siêu âm 1 giờ

năng tạo liên kết hydro liên phân tử với H_2O , nên CNT có khả năng phân tán đều trong nước (3b). Trong khi đó, CNT chưa biến tính hoàn toàn không tan trong nước (3a). Kết quả này cũng tương tự kết quả của tác giả đã công bố của tác giả Zhiyuan Zhao và cộng sự [5].

- Cấu trúc hình thái của vật liệu

Cấu trúc hình thái của CNT và CNT-Oxy hóa được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Trên hình 4 là ảnh chụp TEM của các mẫu vật liệu.



Hình 4: Ảnh TEM của CNT (a) và CNT-Oxy hóa (b)

Từ hình 4 cho thấy, so với CNT, cấu trúc bề mặt CNT-Oxy hóa đã thay đổi khá nhiều. Cấu trúc của CNT trước oxi hóa khá co cụm, xuất hiện thành bụi chồng chất lên nhau (hình 4a). Sau khi oxi hóa, cấu trúc khá đồng đều ít thấy hiện tượng tích tụ thành các bó (hình 4b). Đặc biệt quá trình oxi hóa đã gắn nhóm chức COOH và NH₂ làm gia tăng đáng kể đường kính ống tăng lên đến 16,0 đến 17,7 nm (trước khi oxi hóa chỉ có 10,7 đến 12,4 nm).

3.1.3. Tính chất nhiệt của vật liệu và hàm lượng các nhóm gắn lên bề mặt CNT

Để đánh giá tính chất nhiệt cũng như lượng các nhóm chức hữu cơ được gắn trên bề mặt CNT, phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) đã được sử dụng. Kết quả phân tích thu được, được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích TGA của CNT trước và sau khi oxi hóa

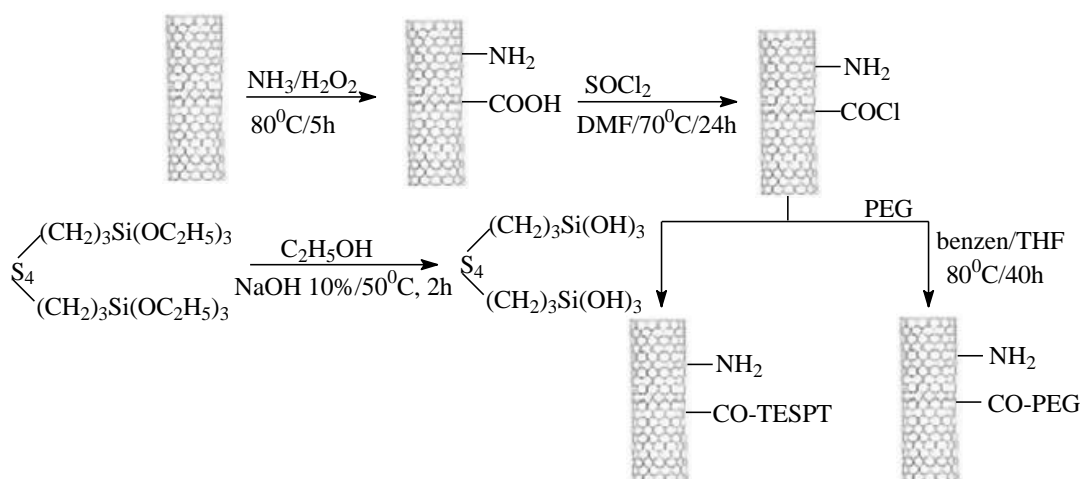
Mẫu vật liệu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 1 (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 2 (°C)	Tổn hao khối lượng đến 750 °C (%)
CNT	500	577	-	53,67
CNT – Oxy hóa	460	535	615	81,52

Từ bảng 1 nhận thấy rằng, trong khoảng nhiệt độ phòng tới 500 °C (đối với mẫu CNT) tới 460 °C (đối với mẫu CNT-Oxy hóa, quá trình tổn hao khối lượng do việc bốc hơi nước và phân hủy của các thành phần carbon vô định hình còn lẫn trong các mẫu là không đáng kể. Đến 500 °C, CNT bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất ở 577 °C. Quá trình phân hủy kéo dài đến khoảng 750 °C thì khối lượng mẫu hầu như không đổi, lúc này khối lượng mẫu mất đi 53,67 % do CNT bị phân hủy. Trong khi đó, ở mẫu CNT-Oxy hóa, đến 460 °C đã bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất ở 535 °C. Trong khoảng nhiệt độ này có thể là xảy ra quá trình phân hủy của các nhóm hữu cơ

kết hợp với việc bắt đầu phân hủy của CNT, qua nhiệt độ đó, tốc độ phân hủy giảm một chút và đến khoảng 615 °C lại tiếp tục mất khối lượng mạnh (có thể do quá trình phân hủy của CNT) và cho đến 750 °C khối lượng mẫu không đổi và lúc này đã bị mất đi 81,52 %. Cũng từ những kết quả trên cho thấy rằng, hàm lượng nhóm COOH và NH₂ được gắn lên bề mặt CNT chiếm khoảng 27,85 % khối lượng vật liệu.

3.2. Biến tính bề mặt CNT với TESPT và PEG

Sơ đồ chức hóa bề mặt CNT được mô tả trên hình 5.



Hình 5: Sơ đồ biến tính bề mặt CNT bằng phản ứng este hóa Fischer

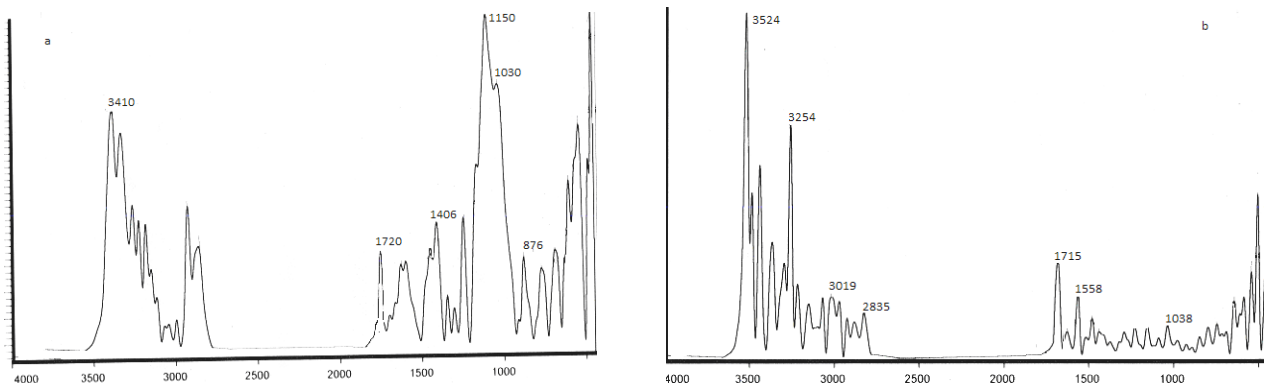
3.2.1. Xác định cấu trúc của vật liệu

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được, được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại. Trên hình 6 là phổ IR của CNT-CO-TESPT và CNT-CO-PEG.

Nhận thấy rằng, trên phổ IR của CNT-CO-TESPT (hình 6a) xuất hiện pic 876 cm⁻¹ và 1030 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị và biến dạng của liên kết Si-O. Ngoài ra vẫn xuất hiện các pic đặc trưng của nhóm C=O este thơm ở 1715-1750 cm⁻¹, pic 1406 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết N-H trong nhóm

NH₂, pic 3410 cm⁻¹ đặc trưng nhóm OH ở cuối mạch (CNT-COO)₃Si(CH₂)₃S₄(CH₂)₃Si(OH)₃. Trên phổ đồ của CNT-CO-PEG (hình 6b) có pic 3254 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm OH ở cuối mạch CNT-COO-(CH₂-CH₂)_n-OH, pic 3524 cm⁻¹ và 1558 cm⁻¹ biểu thị tín hiệu của nhóm N-H, pic 1715 cm⁻¹

cường độ mạnh là tín hiệu của nhóm C=O este. Phổ IR của CNT-CO-PEG cũng xuất hiện pic 1038 cm⁻¹ được gán cho nhóm C-O trong PEG, hai pic 2835 cm⁻¹ và 3019 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động đối xứng và phản đối xứng của liên kết C-H trong PEG.



Hình 6: Phổ IR của CNT-CO-TESPT (a) và CNT-CO-PEG (b)

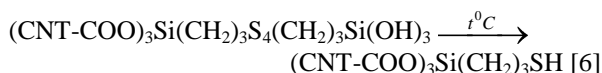
3.2.2. Hàm lượng nhóm CO-PEG và nhóm CO-TESPT ghép lên CNT

Hàm lượng nhóm CO-PEG và nhóm CO-TESPT

Bảng 2: Kết quả phân tích TGA của CNT-CO-PEG và CNT- CO-TESPT

Mẫu vật liệu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 1 (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 2 (°C)	Tổn hao khối lượng đến 750 °C (%)
CNT	500	577	-	53,67
CNT-CO-PEG	400	443	607	78,52
CNT- CO-TESPT	400	441	687	56,96

Sự phân hủy nhiệt của CNT-CO-PEG bắt đầu khoảng 400 °C và đạt cực đại tại 443 °C kéo dài cho đến 607 °C, sau đó tốc độ giảm dần cho tới khi đạt đến 750 °C không còn tổn hao khối lượng, lúc này mức độ tổn hao khối lượng khoảng 78,52 %, có thể tính toán sơ bộ hàm lượng nhóm chức CO-PEG được gắn lên bề mặt CNT tương ứng khoảng 24,85 %. Từ kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của mẫu CNT-CO-TESPT cho thấy, vật liệu này bắt đầu bị phân hủy ở khoảng 395 °C và xảy ra mạnh tại 441 °C kéo dài cho đến 687 °C. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy thấp cũng như cực đại phân hủy đầu tiên thấp là của các nhóm hữu cơ gắn trên bề mặt CNT cũng như những thành phần cấu trúc kém chặt chẽ của CNT bắt đầu phân hủy. Sự phân hủy tương ứng của nhóm amin và tách loại nguyên tử lưu huỳnh theo phản ứng:



ghép lên bề mặt CNT cũng được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả phân tích thu được, được thể hiện trên bảng 2.

Tiếp theo đó là quá trình phân hủy của CNT cùng những thành phần bền nhiệt của nó. Quá trình kéo dài cho đến khoảng 750 °C thì khối lượng không thay đổi nữa, tại nhiệt độ này tổn hao khối lượng của toàn mẫu là 56,96 %, như vậy có thể tính toán sơ bộ hàm lượng nhóm CO-TESPT ghép lên bề mặt CNT khoảng 3,29 %.

4. KẾT LUẬN

- Với phản ứng oxi hóa bằng H₂O₂/NH₃ trong 5 giờ ở 80 °C đã gắn được khoảng 27,85 % các nhóm COOH và NH₂ lên bề mặt CNT.

- Bằng phản ứng este hóa Fischer đã ghép được TESPT hoặc PEG lên bề mặt CNT đã oxi hóa với hàm lượng tương ứng khoảng 24,85 % và 3,29 %.

- CNT được gắn các nhóm hữu cơ trên có thể dễ dàng phân tán trong nền một số polyme nói chung và cao su nói riêng để chế tạo ra các loại cao su-

CNT nanocompozit.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (Nafosted) đề tài mã số 104.02-2014.90.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Duha S. Ahmeda, Adawiya J. Haiderb, M. R. Mohammad. *Comparison of Functionalization of multi walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization*, Energy Procedia, **36**, 1111-1118 (2013).
2. Yun Peng and Hewen Liu. *Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxyde on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes*, Ind. Eng. Chem. Res., **45(19)**, 643-648 (2006).
3. F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, J. A. Rodríguez-González, A. May-Pat. *Oxidation and silanization of MWCNTs for MWCNT/vinylester composites*, Express Polymer Letters, **5(9)**, 766-776 (2011).
4. Salam, M. Abdel. *Chemical Modification and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Octadecylamine and Polyethylene Glycol*, Journal of Environmental Science & Engineering, **5(5)**, 557 (2011).
5. Zhiyuan Zhao, Zhanhong Yang, Youwang Huc, Jianping Li, Xinming Fan. *Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups*, Applied Surface Science, **276**, 476-481 (2013).
6. Tommy Seppa. *The effect of different nanofillers on properties and mixing of ethylene propylene diene rubber*, Master of Science Thesis (2010).

Liên hệ: **Đỗ Quang Kháng**

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy Hà Nội

E-mail: khangdoquang@gmail.com; Điện thoại: 0437569010 / 0913345182.