

NGHIÊN CỨU TÍNH HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY VÀ CACBON NANOTUBE

Đến Tòa soạn 28-01-2008

HOÀNG ANH SƠN, PHẠM HỒNG NAM, PHAN NGỌC MINH

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

The electromagnetic interference shielding features were characterized by three behaviors such as reflection, transmission and absorption. The electromagnetic interference shielding efficiency of nanocomposite materials based on carbon nanotube (CNTs) containing epoxy resins has been investigated using vector network analyzer HP 8270D. Studying the influence of CNTs concentration and the material thickness on the electromagnetic absorption properties at X band (8 - 12 GHz) showed that a sample with CNTs concentration 5% and thickness 1 cm electromagnetic absorbance attains average more than 0.9.

I - MỞ ĐẦU

Các vật liệu hấp thụ sóng radar (Radar Absorbing Materials - RAM) hiệu quả là vật liệu có cấu trúc mạng dẫn. Mạng dẫn cần thiết để làm tiêu hao bức xạ điện từ tới thông qua sự dịch chuyển dòng cảm ứng trong vật liệu gây ra bởi điện trường của dải sóng tới và làm suy giảm sự phản xạ đến mức tối thiểu [1, 2]. Chất lượng của RAM phụ thuộc vào tổng hàng số điện môi (ϵ) của nó [3]. Tổng hàng số điện môi bao gồm phần thực (ϵ') và phần ảo (ϵ'') đặc trưng cho tính phân cực và tính dẫn của vật liệu, chúng được liên hệ với nhau qua biểu thức [4]:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

Giá trị tổn hao tangent ($\tan \delta$) chính là tiêu chuẩn để đánh giá tính hấp thụ sóng radar của vật liệu, giá trị này được đo bằng tỉ số của phần điện môi ảo và phần điện môi thực [3]. Các vật liệu có giá trị $\tan \delta > 1$ được coi là vật liệu tổn hao, vật liệu có giá trị $\tan \delta$ đạt đến khoảng 10

là vật liệu hấp thụ sóng điện từ lý tưởng [3].

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (2)$$

Để hấp thụ sóng radar các polyme dẫn thường có nhiều ưu điểm hơn so với các vật liệu truyền thống khác nhờ một số đặc điểm quan trọng của chúng như có thể điều khiển được tính dẫn, giá thành để tổng hợp và gia công thấp [3]. Các nghiên cứu mới nhất hiện nay trên thế giới chủ yếu tập trung vào hướng chế tạo RAM trên cơ sở composit độn cacbon nanotube (CNTs). Một số kết quả đã chỉ ra rằng tính chắn sóng điện từ của các vật liệu này được mô tả bởi ba hành vi: phản xạ, truyền qua và hấp thụ, dựa trên sự phản xạ đối với bức xạ điện từ tới [5] Y. Yang và M. C. Gupta đã có những suy đoán đầu tiên về cơ chế chắn sóng điện từ điển hình của xốp composit cacbon nano tube — polystyren (CNTs-PS). Tuy vậy, nhiều ứng dụng hiện nay đã thiết lập tính chắn sóng điện từ dựa trên cơ sở của tính hấp thụ có ý nghĩa quan trọng hơn nhiều so với tính phản xạ và phần hấp thụ này

tăng khi tăng tần số bức xạ của sóng tới [6 - 9].

Nội dung bài báo này đề cập đến việc nghiên cứu chế tạo vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy độn cacbon nanotube đa tường (multi walled carbon nanotubes - MWCNTs) có khả năng hấp thụ sóng radar ở dải tần băng X (8 - 12 GHz).

Hiệu lực chắn sóng điện từ (shielding effectiveness - SE) của vật liệu nanocomposit epoxy/MWCNTs được xác định trên máy phân tích vạch vectơ HP 8270D theo tiêu chuẩn ASTM D 4953-89. Hiệu lực chắn sóng điện từ của vật liệu phụ thuộc vào tỉ lệ của công suất thu trên công suất phát, đơn vị của nó đo bằng decibel (dB) [10].

$$SE = 10 \log |P_1/P_2| = 20 \log |E_1/E_2| \quad (3)$$

P_1 (E_1) và P_2 (E_2) là công suất thu (điện trường thu) và công suất phát (điện trường phát).

Hệ số hấp thụ sóng điện từ của vật liệu (Ab) có thể tính được thông qua các giá trị công suất thu và phát. Trong một số trường hợp lý tưởng Ab có thể tính được thông qua các hệ số phản xạ (R_e) và hệ số truyền qua (T_r) của vật liệu theo công thức:

$$Ab = 1 - T_r - R_e \quad (4)$$

R_e và T_r theo thứ tự được tính bằng tỉ số của điện trường phản xạ (reflected electric field - E_r) và điện trường truyền qua (transmitted electric field - E_t) trên điện trường tới (incident electric field - E_i). Đồng thời R_e và T_r còn được tính toán thông qua các tham số S mà S_{11} (S_{22}) và S_{12} (S_{21}) là các tham số phản xạ và truyền qua mà máy xác định được.

$$R_e = |E_r/E_i|^2 = |S_{11}(\text{hoặc } S_{22})|^2 \quad (5)$$

$$T_r = |E_t/E_i|^2 = |S_{12} \text{ hoặc } S_{21}|^2 \quad (6)$$

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu, hóa chất

- Nhựa epoxy Epikote 862 (Hexion Specialty Chemical).

- Chất đóng rắn Poamidoamin (PAMAM).

- Axit H_2SO_4 , HNO_3 , dung môi axeton và nước khử ion.

- Cacbon nanotube đa tường (MWCNTs)— Sản phẩm của Viện KHVL (đường kính ống 10-50 nm; chiều dài ống 1- 10 μm ; trong đó cacbon nano tuyp chiếm > 90%, cacbon vô định hình < 6%, Fe: 2,68%, Al: 0,26%, Si: 0,73%).

Phương pháp nghiên cứu

- Cấu trúc và các đặc tính của MWCNTs được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ Raman.

- Phổ hồng ngoại nghiên cứu MWCNTs đã biến tính (gắn các nhóm COOH).

- Các hiệu ứng hấp thụ, truyền qua và phản xạ sóng điện từ của vật liệu được nghiên cứu bởi máy phân tích vạch vectơ HP 8270D.

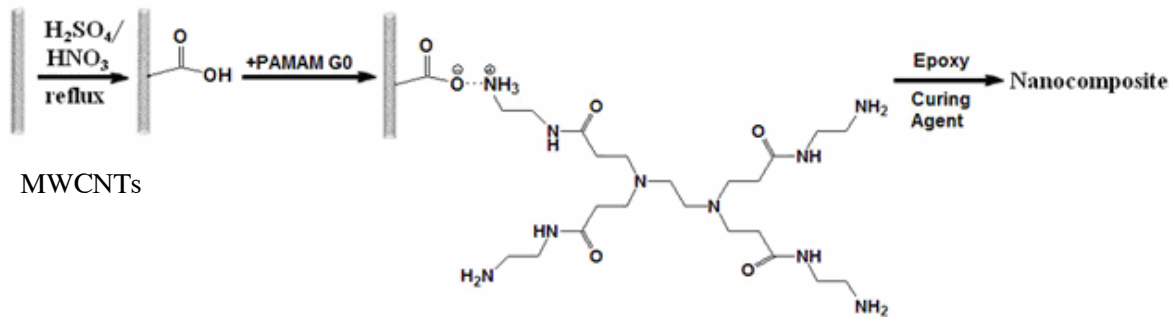
Biến tính CNTs và chế tạo vật liệu nanocomposit trên cơ sở epoxy/CNTs

MWCNTs trước tiên được oxy hóa bởi hỗn hợp axit H_2SO_4 và HNO_3 đậm đặc trong cốc thủy tinh và rung siêu âm 3 giờ đồng hồ, sau đó thêm một lượng nước khử ion vào cốc và tiếp tục rung siêu âm thêm 3 giờ nữa. Kết thúc quá trình rung dùng màng lọc PVDF (Millipore, kích thước lỗ 0,45 μm) cùng với sự trợ giúp của bơm hút chân không để thu hồi MWCNTs đã oxihóa (O-MWCNTs), tiếp theo dùng nước khử ion rửa sạch lượng axit dư trên O-MWCNTs và đem sấy khô.

MWCNTs sau khi đã oxihóa có gắn các nhóm axit cacboxylic trên thành ống hoặc đầu mút ống sẽ được khuấy trộn trực tiếp với các phân tử polyamidoamine GO (PAMAM GO) với tỉ lệ 2 nhóm cacboxylic axit/1 phân tử PAMAM GO trong dung môi axeton với sự trợ giúp của rung siêu âm và khuấy. Nhờ sự tương hỗ điện tử giữa các nhóm cacboxylic axit này và các nhóm amin trong phân tử PAMAM GO, phân tử PAMAM GO được ghép lên trên bề mặt CNTs. Trong đó mỗi phân tử PAMAM GO có tới 4 nhóm amin vì vậy các nhóm amin này sẽ ghép lên trên bề mặt của CNTs và có thể lưu hóa với

nhựa epoxy để hợp nhất CNTs vào trong mạng lưới epoxy [11].

Sơ đồ minh họa:



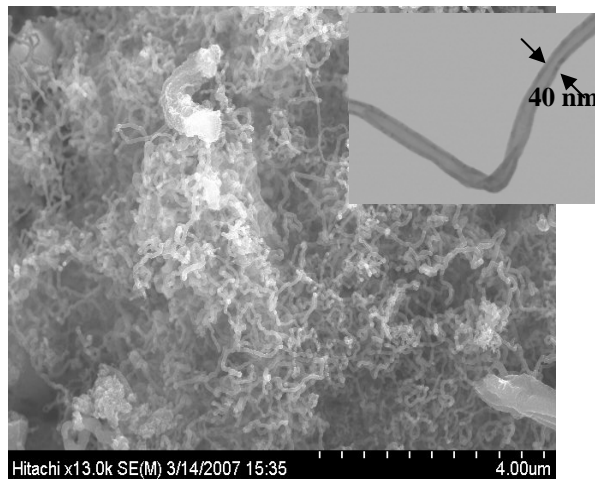
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Cấu trúc và hình thái học của vật liệu nanocomposit epoxy/CNTs

Carbon nano tube có những tính chất nhạy cảm khi thay đổi cấu trúc của ống. Phụ thuộc vào độ xoắn của ống, CNTs có thể có tính chất kim loại hoặc bán dẫn. Vì vậy tính chất của CNTs được xác định bởi đường kính, độ dài, độ xoắn, số lượng và sự sắp xếp lẫn nhau của các lớp.

Cấu trúc của CNTs phụ thuộc vào điều kiện và phương pháp tổng hợp. Sản phẩm carbon nano tube đa tường của Viện KHVLT tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (Chemical Vapor Deposition - CVD) cacbua hidro axetylen (C₂H₂) sử dụng xúc tác là các hạt sắt.

Nghiên cứu cấu trúc của MWCNTs bằng phương pháp SEM và TEM kết quả xác định được MWCNTs có đường kính ống trung bình khoảng 40 nm, chiều dài của ống từ 100 nm -



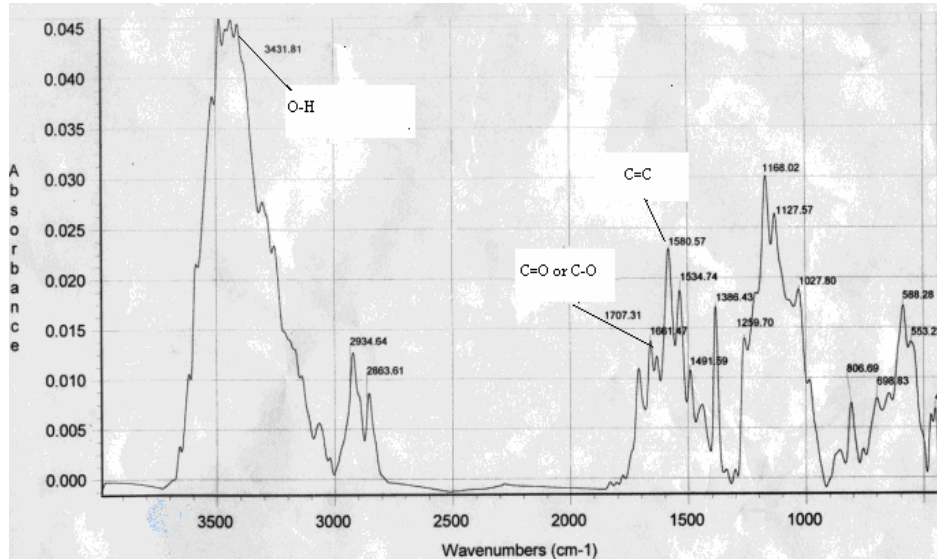
Hình 1: Ảnh SEM và TEM của MWCNTs

Nghiên cứu phổ hồng ngoại của O-MWCNTs cũng cho thấy các pic đặc trưng cho các liên kết C—O, C=O và O—H của nhóm axit cacboxylic gắn trên thành ống. Xác định một

cách định tính tỉ lệ của C và O trên bề mặt MWCNTs đã bị oxy hóa chỉ ra rằng tỉ lệ nguyên tử C và nguyên tử O là 7:1 [10]. Giả thiết mỗi nhóm axit cacboxylic có chứa 2 nguyên tử O thì

ước đoán số lượng của nó tương ứng khoảng 1/8 số nguyên tử C trong MWCNTs đã bị

oxyhóa để chuyển sang liên kết C—O và C=O [10].

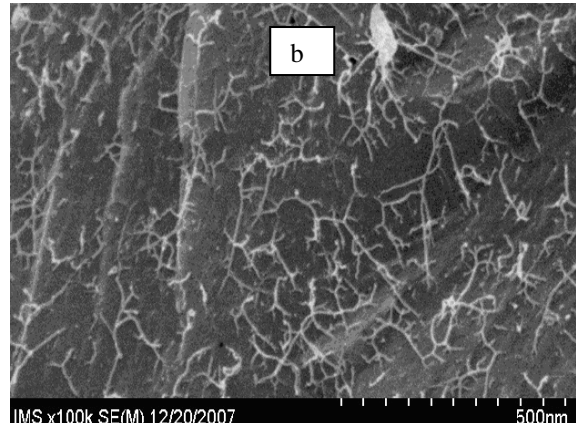
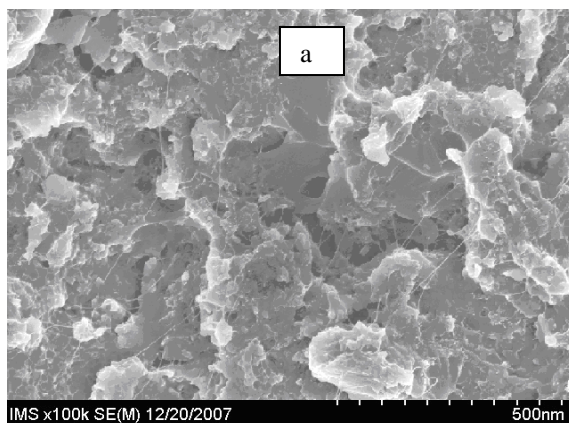


Hình 2: Phổ hồng ngoại của CNTs - COOH

MWCNTs nổi bật bởi tính trơ với bất cứ lực hút van der Waals nào. Sự gắn nhóm chức lên MWCNT có tác dụng ngăn cản sự tập hợp lại của MWCNTs và giúp chúng phân tán tốt hơn trong dung môi hữu cơ.

Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa epoxy có chứa MWCNTs đã biến tính với hàm lượng 1% cho thấy trên nền polymer xuất hiện các hình ống có

chiều dài khoảng 100 - 300 nm với độ sáng tương đối rõ, một số đoạn khác ngắn hơn là do quá trình oxyhóa MWCNTs bằng hỗn hợp axit mạnh đã làm đứt gãy các ống (hình 3b). Cấu trúc của vật liệu nanocompozit Epoxy với MWCNTs chưa biến tính qua ảnh SEM không cho thấy hình ảnh các ống MWCNTs, rõ ràng là chúng bị tập hợp lại (hình 3a).



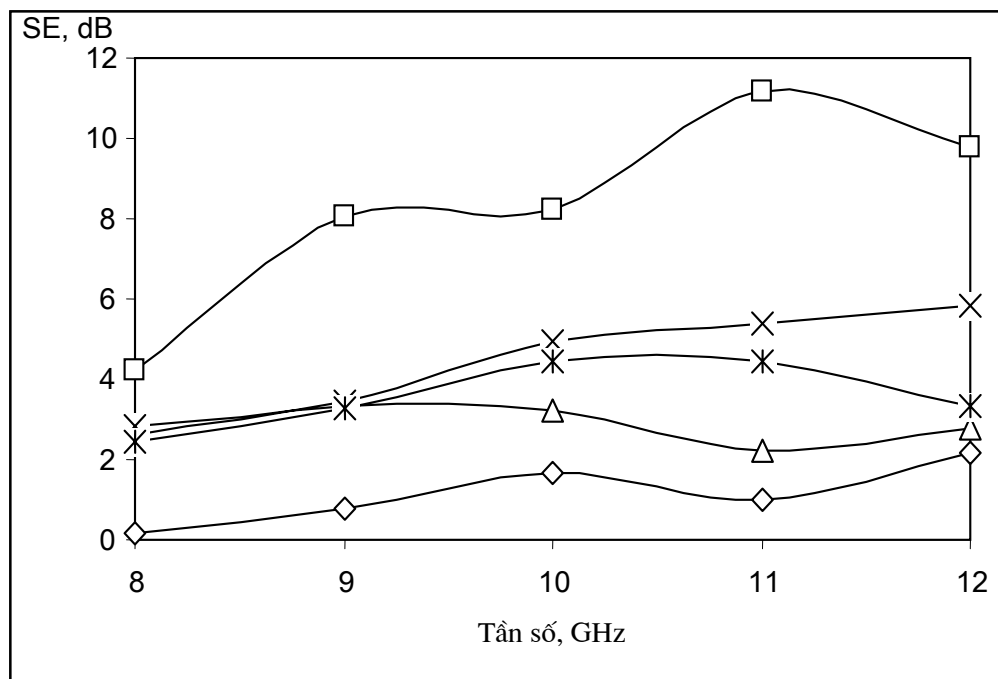
Hình 3: a. Ảnh SEM cấu trúc của epoxy/MWCNTs chưa biến tính;
b. Ảnh SEM cấu trúc của epoxy/MWCNTs đã biến tính

2. Tính hấp thụ sóng điện từ của vật liệu nanocompozit epoxy/O-MWCNTs

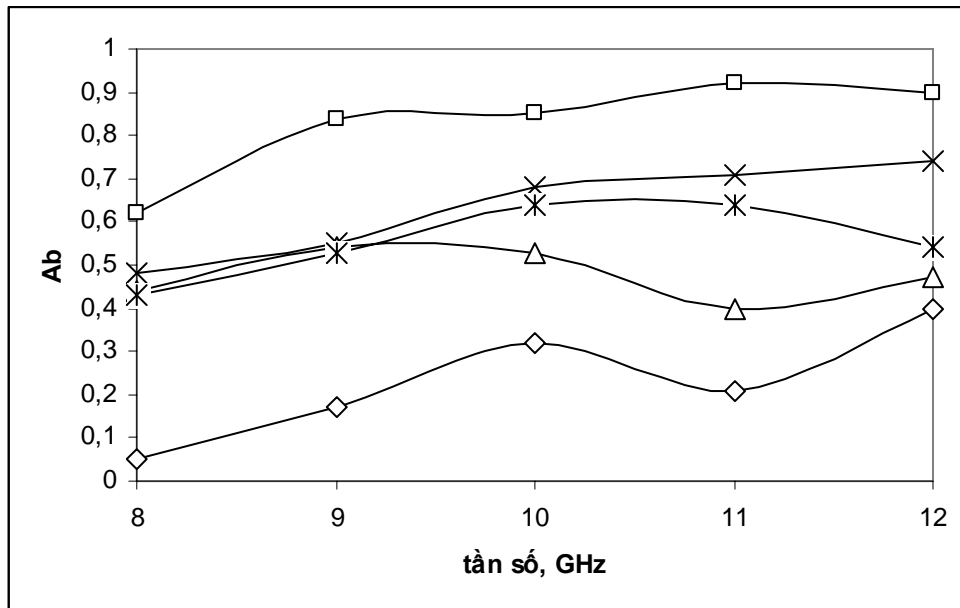
Mẫu vật liệu thử nghiệm có kích thước 10x10 cm, chiều dày 0,5 cm, phù hợp kích thước loa của máy phân tích vạch vectơ HP 8720D. Nghiên cứu tính chắn sóng điện từ của vật liệu với các bức xạ phát ở dải tần băng X từ 8 đến 12 GHz chỉ ra rằng hiệu lực chắn sóng điện từ của nó tăng theo sự tăng tần số của dải và hàm lượng O-MWCNTs, điều này đồng nghĩa với sự tăng hệ số hấp thụ của nó. Khi tăng hàm lượng O-MWCNTs hiệu lực chắn sóng điện từ của vật liệu tăng theo và nó có thể đạt giá trị cao nhất với khoảng 5% O-MWCNTs (cụ thể đạt đến trên 10 dB đối với các bức xạ có tần số 11GHz — hình 4). Sau đó việc tiếp tục tăng hàm lượng O-MWCNTs có thể làm làm ảnh hưởng đến tính liên tục của pha polyme nền, phá vỡ cấu trúc bền vững của vật liệu và dẫn đến làm giảm sút tính chắn sóng điện từ của nó.

Hoàn toàn tương tự như trên, hệ số hấp thụ sóng điện từ của vật liệu nanocompozit epoxy/O-MWCNTs tính được thông qua công suất phát và công suất thu được trên máy HP 8270D (biểu thức 3) có các giá trị xấp xỉ 0,9 đối với các bức xạ tại tần số 11 và 12 GHz khi hàm lượng O-MWCNTs trong hỗn hợp là 5% theo khối lượng (hình 5). Tính chất hấp thụ của vật liệu cũng bị giảm sút khi đưa dư lượng chất độn O-MWCNTs vào trong hỗn hợp vì điều này có thể làm mất tính liên tục của pha nền epoxy.

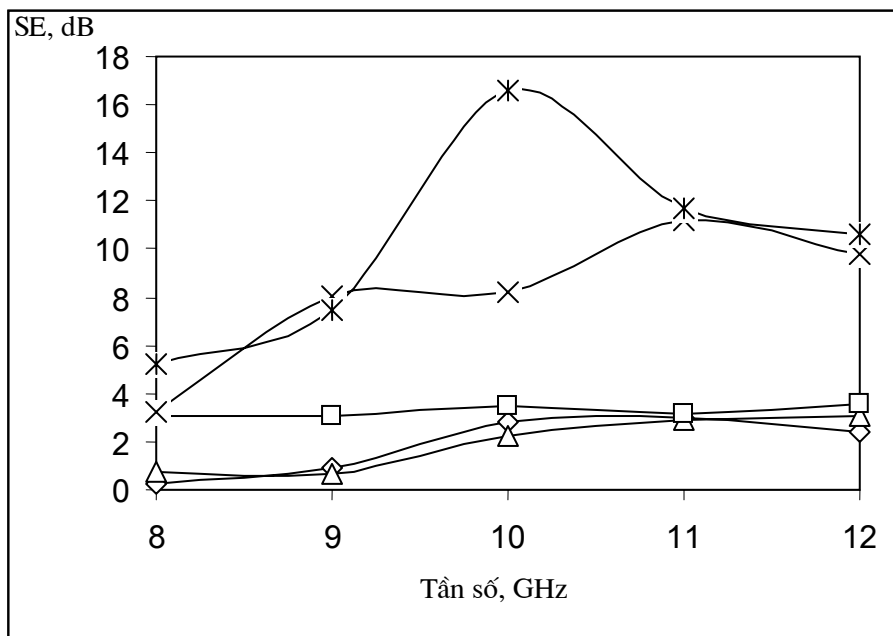
Vật liệu càng dày hiệu lực chắn sóng điện từ càng cao. Đối với các mẫu vật liệu nanocompozit hàm lượng O-MWCNTs 5% có độ dày (t) 1 cm được coi là các vật liệu hấp thụ sóng điện từ (RAM) lý tưởng. Khi đó hiệu lực chắn trung bình các bức xạ ở dải tần từ 8 - 12 GHz (hình 6) đạt trên 10 decibel và hệ số hấp thụ sóng điện từ trung bình lớn hơn 0,9 (hình 7), điều này có nghĩa là vật liệu đã hấp thụ đến trên 90% các bức xạ ở dải tần băng X từ 8-12GHz.



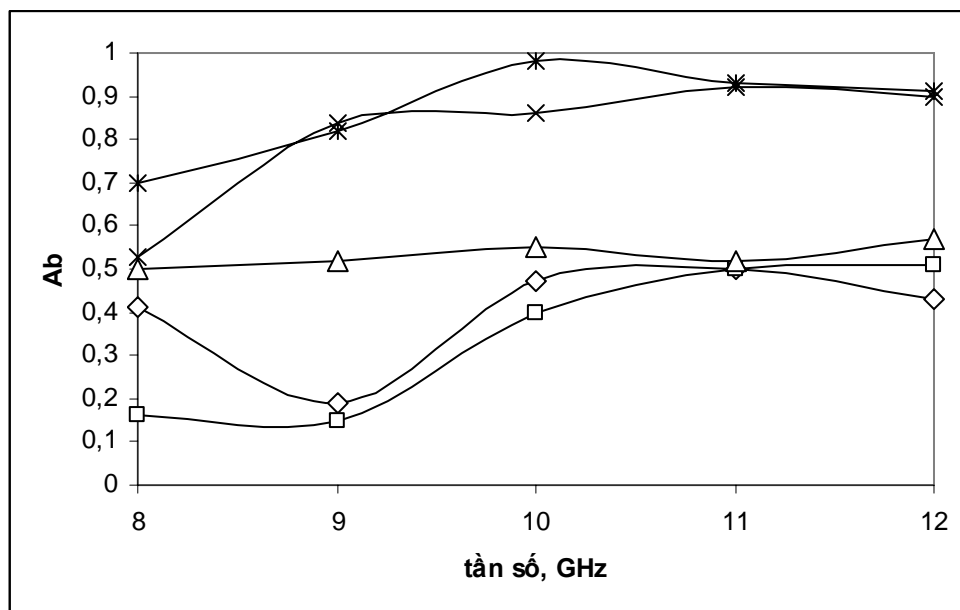
Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến hiệu lực chắn sóng điện từ của vật liệu nanocompozit epoxy/CNTs; Trong đó: ◇ - 1% O-MWCNTs, △ - 3% O-MWCNTs, □ - 5% O-MWCNTs, × - 6% MWCNTs, * - 8% MWCNTs



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến hệ số hấp thụ sóng điện từ của vật liệu nanocompozit epoxy/CNTs; Trong đó: ◇ - 1% O-MWCNTs, △ - 3% O-MWCNTs, □ - 5% O-MWCNTs, × - 6% MWCNTs, * - 8% MWCNTs



Hình 6: Ảnh hưởng của độ dày của vật liệu nanocompozit epoxy/CNTs đến hiệu lực chắn sóng điện từ của chúng; Trong đó độ dày của các mẫu: ◇ - 0,02 cm, △ - 0,2 cm, □ - 0,3 cm, × - 0,5 cm, * - 1 cm



Hình 7: Ảnh hưởng của độ dày của vật liệu nanocompozit epoxy/CNTs đến hệ số hấp thụ sóng điện từ của chúng; Trong đó độ dày của các mẫu: ◇ - 0,02 cm, △ - 0,2 cm, □ - 0,3 cm, × - 0,5 cm, * - 1 cm

IV - KẾT LUẬN

Bằng phương pháp biến tính hóa học, gắn các nhóm cacboxylic (-COOH) lên trên thành ống MWCNTs giúp cho chúng tương hợp và phân tán tốt hơn trong nhựa nền epoxy. Ảnh SEM của vật liệu nanocompozit epoxy/CNTs chế tạo được cho thấy các ống cacbon phân bố rời rạc không bị tập hợp lại. Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa Epoxy/O-MWCNTs cho thấy trên nền polyme xuất hiện các hình ống có chiều dài khoảng 100 - 300 nm với độ sáng tương đối rõ, một số đoạn khác ngắn hơn là do quá trình oxi hóa MWCNTs bằng hỗn hợp axit mạnh đã làm đứt gãy các ống. Cấu trúc của vật liệu nanocompozit Epoxy với MWCNTs chưa biến tính qua ảnh SEM không cho thấy hình ảnh các ống MWCNTs, rõ ràng là chúng bị tập hợp lại.

Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng O-MWCNTs và độ dày của vật liệu đến tính chất hấp thụ sóng điện từ ở dải tần băng X (8 - 12 GHz) cho thấy hiệu lực chắn sóng điện từ của nó tăng theo sự tăng tần số của dải và hàm lượng

O-MWCNTs. Với mẫu có hàm lượng O-MWCNTs khoảng 5%, độ dày 1 cm hiệu lực chắn sóng điện từ trung bình đạt trên 10 dB và hệ số hấp thụ sóng điện từ trung bình lớn hơn 0,9 nghĩa là vật liệu có thể hấp thụ đến trên 90% sóng radar dải tần băng X.

Sự tăng hàm lượng O-MWCNTs không hoàn toàn đồng nghĩa với tăng hệ số hấp thụ sóng điện từ của vật liệu. Khi tăng hàm lượng O-MWCNTs hệ số hấp thụ sóng điện từ của vật liệu cũng tăng theo nhưng chỉ đến một mức độ nhất định (cụ thể đạt các giá trị cao nhất với khoảng 5% O-MWCNTs) sau đó bắt đầu giảm. Việc tiếp tục tăng hàm lượng O-MWCNTs có thể làm ảnh hưởng đến tính liên tục của pha polyme nền và phá vỡ cấu trúc bền vững của vật liệu dẫn đến làm giảm sút tính hấp thụ sóng điện từ của nó.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ kinh phí để hoàn thành công trình nghiên cứu này qua đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên, mã số 5 084 06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. J. Vinoy, R. M. Jha. Radar Absorbing Materials: from theory to design and characterization; Kluwer Academic Publishers: Boston (1996).
2. E. F. Knott, J. F. Shaeffer, M. T. Tuley. Radar Cross Section; 2nd Ed.; Artech House: Norwood (1993).
3. P. Chandrasekhar. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach; Kluwer Academic Publishers: London (1999).
4. A. R. Blythe. Electrical Properties of Polymers; Cambridge University Press: London (1979).
5. Y. Yang. Nano Letters, Vol. 5(11), 2131 - 2134 (2005).
6. X. Lafosse, Synth. Met., 68. 217 (1995).
7. L. J. Buckley, M. Eashoo. Synth. Met., 78, 1 (1996).
8. H. S. Lee, E. S. Choi, E. N. Park, Y. W. Park, C. S. Hwang, T. W. Kim, Synth. Met., 69, 75 (1995).
9. M. Paligova, J. Vilcakova. Electromagnetic. Physica. A: Statical Mechanics and its Application, Vol. 335 (3 & 4), 421 - 429 (2004).
10. J. W. Shie, Shyr Tien-Wei. The Reflection, Transmission, and absorption of Electromagnetic Waves in Stainless Steel/Polyester Fabric. Deptment of fiber and composite materials, Feng China University, Taichung, Taiwan (R.O.C)
11. Jonathan O'Reilly. Epoxy/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites and Thin Films. Biomedical Science, c/o 2008 Texas A&M University.

Tác giả liên hệ: **Hoàng Anh Sơn**

Viện Khoa học Vật liệu,

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.