

TỔNG HỢP POLYMER CÓ ĐỘ DẪN NHIỆT CAO

Khả năng dẫn nhiệt kém của các vật liệu polymer đang là rào cản đối với việc ứng dụng polymer làm vỏ bọc cho những thiết bị điện tử có cường độ dòng cao, sinh ra nhiệt lớn. Các nhà khoa học trên thế giới đã đề nghị nhiều phương pháp để có thể tạo ra một loại polymer dẫn nhiệt mới, bao gồm phương pháp phối trộn phụ gia dẫn nhiệt vào nền polymer hay sử dụng các mạch polymer đơn lẻ. Tuy nhiên, những phương pháp này đều tồn tại những hạn chế đặc thù, khiến cho chúng khó có thể được áp dụng vào thực tế. Gần đây, Giáo sư Jinsang Kim và các cộng sự thuộc Khoa Khoa học và công nghệ cao phân tử (Đại học Michigan, Hoa Kỳ) đã đề nghị một phương pháp biến tính đơn giản, tạo ra những nhóm chức ion hóa trên thân mạch polymer, từ đó giúp gia tăng hiệu quả độ dẫn nhiệt của vật liệu polymer dạng khối.

Những hạn chế của vỏ bọc polymer truyền thống

Polymer luôn là lựa chọn hàng đầu cho các ứng dụng bao bì liên quan đến thiết bị điện tử sinh nhiệt như vỏ bọc chip điện tử hay ốp lưng điện thoại di động (hình 1) nhờ vào giá thành thấp, trọng lượng nhẹ và gia công dễ dàng. Tuy nhiên, không giống như kim loại, polymer thường sở hữu độ dẫn nhiệt thấp, khiến sự tích tụ nhiệt có thể gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng vận hành và độ bền của pin cũng như của các thiết bị điện tử có mật độ dòng cao. Vì vậy, kiểm soát nhiệt độ của các thiết bị này là yêu cầu quan trọng đối với quá trình thiết kế và chế tạo vật liệu. Đứng trước yêu cầu trên, một trong những phương án khả thi được nhiều nhà khoa học đề nghị chính là chế tạo những sản phẩm polymer mới có khả năng dẫn nhiệt.

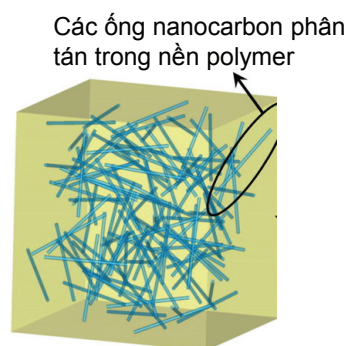


Hình 1. Ốp lưng bằng polymer thường xuyên ngăn cản quá trình truyền nhiệt từ điện thoại.

Các phương pháp chế tạo polymer dẫn nhiệt

Để có thể tạo ra tính dẫn nhiệt cho polymer, một số nghiên cứu đã thử trộn vào thành phần tiền chất polymer

các phụ gia làm đầy, có độ dẫn nhiệt cao như hạt kim loại, ống nano carbon (hình 2) hoặc các tấm graphene [1]. Tuy nhiên, độ dẫn nhiệt cao thường đòi hỏi hàm lượng thể tích lớn của các chất phụ gia làm đầy, dẫn đến việc sinh ra các tính chất quang học và dẫn điện không mong muốn. Ngoài ra, việc thêm bột kim loại vào polymer cũng làm mất khả năng gia công dễ dàng của vật liệu polymer, đồng thời khiến tổng khối lượng và giá thành của vật liệu tăng cao. Những hạn chế này khiến polymer dẫn nhiệt chế tạo từ phương pháp sử dụng phụ gia làm đầy khó có thể được ứng dụng trong thực tế.

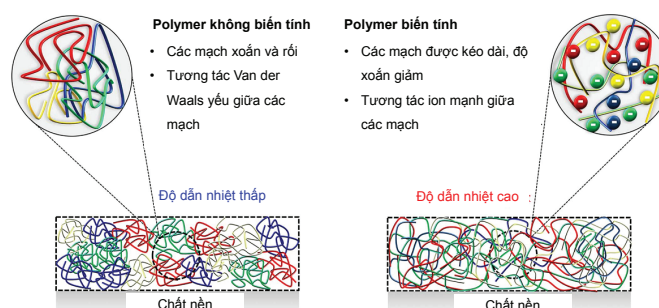


Hình 2. Polymer dẫn nhiệt dựa trên sự phân tán ống nano carbon trong nền polymer.

Ngược với độ dẫn nhiệt thấp của các vật liệu polymer ở dạng khối, các chuỗi polymer thành phần đơn lẻ được cho là có độ dẫn nhiệt cao hơn nhiều. Do thiếu đi sự mất cân bằng đàn hồi giữa các liên kết cộng hóa trị nội mạch và liên kết Van der Waals liên mạch [2], độ dẫn nhiệt của một chuỗi polymer đơn được ước lượng có thể gấp vài lần, thậm chí vài chục lần so với polymer khối [3]. Gần đây, các nhà nghiên cứu còn nhận ra độ dẫn

nhệt cao có thể được lưu lại trong các sợi polymer vô định hình theo chiều định hướng của mạch [4, 5], tức là dọc theo chiều lan tỏa của nhiệt, vốn truyền nhiệt thông qua quá trình vận chuyển nội mạch. Thật vậy, Singh và cộng sự [6] đã sử dụng phương pháp điện hóa trên nền nano để tổng hợp thành công polythiophene vô định hình định hướng theo trục dọc, nhờ vậy đạt được độ dẫn nhiệt 4 W/m.K, gấp 20 lần so với polymer dạng khối. Độ dẫn nhiệt cao hơn 2 W/m.K cũng được báo cáo cho các sợi mảnh poly(3-methyl thiophene) ghép nối cộng hóa trị [7]. Roy cho rằng, chính nhờ sự ghép nối cộng hóa trị trên bề mặt đã thúc đẩy quá trình định hướng song song của mạch cũng như giảm sự xáo trộn về năng lượng và vị trí, từ đó gia tăng độ dẫn nhiệt của vật liệu [7]. Như vậy, hình thái của sợi polymer có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng dẫn nhiệt, trong khi những sợi polymer có cấu trúc xoắn do điều chế dưới điều kiện áp suất cao chỉ lưu độ dẫn nhiệt ở giá trị trung bình [8, 9], những sợi polymer kéo dài và sắp xếp ngay ngắn có thể đạt được độ dẫn nhiệt cao hơn rất nhiều. Mặc dù vậy, phương pháp tiếp cận này lại giới hạn sự định hướng mở rộng của chuỗi polymer theo một phương, đồng thời gây ra nhiều khó khăn cho việc mở rộng các màng mỏng nano cho những ứng dụng thực tiễn. Do đó, yêu cầu chế tạo được polymer vô định hình dạng khối có độ dẫn nhiệt cao bằng các phương pháp gia công thông thường đang trở thành thách thức lớn đối với cộng đồng khoa học trên thế giới.

Cho đến thời điểm hiện tại, cơ chế truyền nhiệt trong các vật liệu vô định hình vẫn cần được tiếp tục nghiên cứu [10, 11]. Tuy nhiên, phần lớn các nhà khoa học tin rằng sự dẫn nhiệt trong các lớp vỏ polymer khối vô định hình bị cản trở bởi các yếu tố sau đây: (i) Cấu trúc nội mạch của polymer với mức độ xoắn và rối cao, (ii) Sự sắp xếp chuỗi lỏng lẻo với các lỗ trống làm giảm tốc độ rung động lan truyền và (iii) Các liên kết liên mạch yếu (chủ yếu chỉ là liên kết Van der Waals và tương tác lưỡng cực - lưỡng cực) [12, 13]. Chính vì vậy, vừa qua, Giáo sư Jinsang Kim và các cộng sự [14] thuộc Khoa Khoa học và công nghệ cao phân tử (Đại học Michigan, Hoa Kỳ) đã đề nghị một phương pháp biến tính polymer mới, đơn giản để giải quyết đồng thời ba vấn đề trên. Bằng việc ion hóa các nhóm chức trên khung sườn polymer, nhóm nghiên cứu đã thành công trong việc "kéo căng" mạch polymer ở cấp độ phân tử, tăng sự kết nối giữa các mạch, mở rộng chuỗi và giảm mức độ xoắn của mạch nhờ vào lực đẩy tĩnh điện giữa các nhóm ion hóa trên khung, từ đó gia tăng độ dẫn nhiệt của khối polymer vô định hình (hình 3).



Hình 3. Ý tưởng biến tính polymer để gia tăng độ dẫn nhiệt.

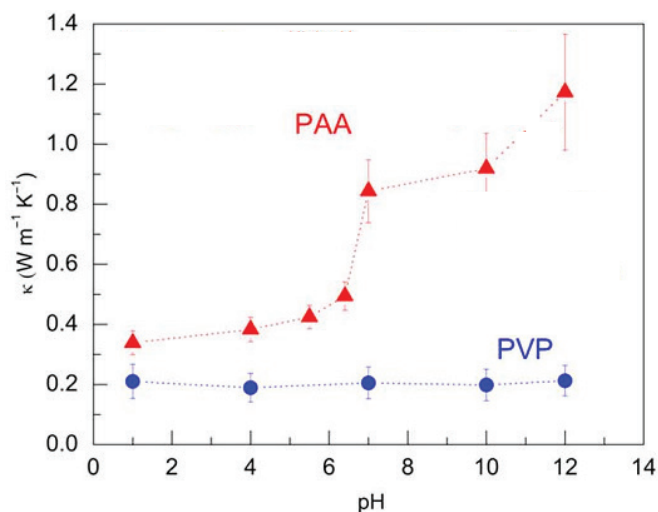
Tổng hợp vỏ bọc polymer dẫn nhiệt dựa trên polyacrylic acid

Trong nghiên cứu của mình, Giáo sư Jinsang Kim đã sử dụng quy trình ion hóa polymer đơn giản dựa vào phản ứng giữa dung dịch NaOH và các nhóm chức acid hữu cơ trên mạch polymer để biến tính polymer, tạo ra lớp vỏ bọc polymer dẫn nhiệt. Cụ thể, polymer polyacrylic acid (PAA) ban đầu được hòa tan vào nước cất, sau đó pH của dung dịch được điều chỉnh bằng cách thêm vào 1 lượng xác định dung dịch HCl 1M hoặc NaOH 1M. Giá trị pH được kiểm soát đơn giản bằng giấy pH. Dung dịch polymer này được sử dụng để phủ quay trên đế Si với lớp SiO₂ dày 100 nm ở tốc độ 1.500 vòng/phút trong 30 giây. Lớp phim polymer được hình thành sau khi phủ quay với độ dày dao động từ 10 đến 35 nm sẽ được nung ở 100°C trong vòng một giờ. Cả hai giai đoạn phủ quay và nung đều được thực hiện trong buồng khí N₂. Sau khi tổng hợp, các lớp phim polymer PAA sẽ được đo độ dẫn nhiệt để khảo sát ảnh hưởng của các giá trị pH đến khả năng dẫn nhiệt của vật liệu. Đồng thời để kiểm tra giả thuyết của mình, Giáo sư Jinsang Kim cũng sử dụng các điều kiện tương tự để tiến hành tổng hợp lớp phim poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) ở các giá trị pH khác nhau.

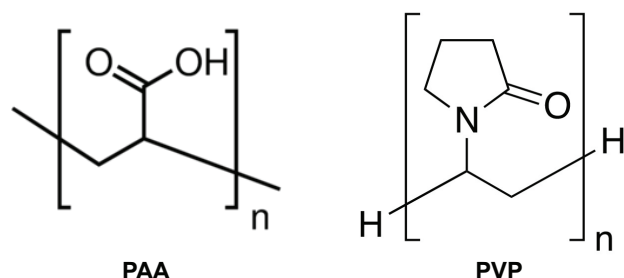
Khả năng dẫn nhiệt của polymer PAA và PVP biến tính

Sau khi tổng hợp, một phần các lớp phim mỏng PAA và PVP được cạo ra bằng dao thép, rửa bằng nước và ethanol, sau đó được lau khô bằng vải cotton và tiến hành khảo sát khả năng dẫn nhiệt. Hình 4 so sánh độ dẫn nhiệt của hai nhóm sản phẩm polymer được tổng hợp ở các điều kiện pH thay đổi từ 1 đến 12. Về mặt cấu trúc, PAA và PVP có những nhóm chức khác nhau hoàn toàn. Trong khi PVP được tạo ra từ những mắt xích C-C liên kết với nhóm chức pyrrolidone vốn không thể bị ion hóa, thì PAA sở hữu nhóm chức acid carboxylic (-COOH) cho mỗi mắt xích C-C (hình 5). Những nhóm chức -COOH này dễ dàng chuyển thành gốc ion carboxylate (-COO⁻) khi tương tác với dung dịch kiềm, ứng với các giá trị pH cao. Chính vì vậy, khi giá trị pH tăng dần, độ

dẫn nhiệt của PVP gần như không thay đổi, ngược lại sự truyền nhiệt diễn ra trong PAA ngày càng thuận lợi, đặc biệt tăng mạnh khi pH đạt giá trị 7 và cao hơn.



Hình 4. Biến thiên độ dẫn nhiệt κ theo pH của hai nhóm vật liệu polymer: PAA và PVP.



Hình 5. Cấu trúc của hai loại polymer: PAA và PVP.

Những kết quả này hoàn toàn phù hợp với giả thuyết của Giáo sư Jinsang Kim. Ở các giá trị pH cao, gần như toàn bộ các mắt xích của polymer PAA sẽ bị ion hóa với sự hiện diện của gốc ion carboxylate. Các gốc ion carboxylate này sẽ tạo ra lực đẩy ion giữa các mạch polymer, giúp sắp xếp các mạch polymer, giảm độ xoắn của mạch, từ đó kéo dài mạch polymer và giúp các mạch polymer đan xen liên kết hiệu quả hơn. Tất cả những yếu tố đó đã góp phần làm độ dẫn nhiệt của PAA tăng mạnh, từ 0,34 W/m.K ở pH 1 đến 1,17 W/m.K ở pH 12.

Như vậy, chỉ bằng phương pháp xử lý đơn giản với dung dịch kiềm, Giáo sư Jinsang Kim và các cộng sự không chỉ thành công trong việc tạo ra một lớp vỏ polymer có tính dẫn nhiệt tốt mà còn kiểm chứng thành công giả thuyết về các yếu tố ảnh hưởng đến độ dẫn

nhệt của vật liệu polymer dạng khối. Mặc dù có tính chọn lọc đối với polymer (phù hợp với các polymer có nhóm chức acid carboxylic hoặc tương tự), nhưng tính đơn giản và hiệu quả của phương pháp này rõ ràng là một ưu điểm vượt trội, khiến mục tiêu chế tạo các lớp vỏ bọc dẫn nhiệt cho thiết bị điện tử trở nên hoàn toàn khả thi trong tương lai gần.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Chen, V.V. Ginzberg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen (2016), "Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications", *Prog. Polym. Sci.*, **59**, pp.41-85.
- [2] S. Gelin, H. Tanaka, A. Lemaitre (2016), "Anomalous phonon scattering and elastic correlations in amorphous solids", *Nat. Mater.*, **15**, pp.1177-1181.
- [3] A. Henry, G. Chen (2008), "High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations", *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 235502.
- [4] C.L. Choy (1977), "Thermal conductivity of polymers", *Polymer*, **18**, pp.984-1004.
- [5] K. Kurabayashi, M. Asheghi, M. Touzelbaev, K.E. Goodson (1999), "Measurement of the thermal conductivity anisotropy in polyimide films", *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, pp.180-191.
- [6] V. Singh, T.L. Bougher, A. Weathers, Y. Cai, K. Bi, M.T. Pettes, S.A. McMenamin, L.V. Wei, D.P. Resler, T.R. Gattuso, D.H. Altman, K.H. Sandhage, L. Shi, A. Henry, B.A. Cola (2014), "High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene", *Nat. Nanotechnol.*, **9**, pp.384-390.
- [7] A. Roy, T.L. Bougher, R. Geng, Y. Ke, J. Locklin, B.A. Cola (2016), "Thermal conductance of poly(3-methylthiophene) brushes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, pp.25578-25585.
- [8] M.D. Losego, L. Moh, K.A. Arpin, D.G. Cahill, P.V. Braun (2010), "Interfacial thermal conductance in spun-cast polymer films and polymer brushes", *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 011908.
- [9] W.P. Hsieh, M.D. Losego, P.V. Braun, S. Shenogin, P. Keblinski, D.G. Cahill (2011), "Testing the minimum thermal conductivity model for amorphous polymers using high pressure", *Phys. Rev. B*, **83**, 174205.
- [10] S. Shenogin, A. Bodapati, P. Keblinski, A.J.H. McGaughey (2009), "Predicting the thermal conductivity of inorganic and polymeric glasses: The role of anharmonicity", *J. Appl. Phys.*, **105**, 034906.
- [11] K.T. Regner, D.P. Sellan, S. Zonghui, C.H. Amon, A.J.H. McGaughey, A.J. Malen (2013), "Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance", *Nat. Commun.*, **4**, 1640.
- [12] P.B. Allen, J.L. Feldman, J. Fabian, F. Wooten (1999), "Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si", *Philos. Mag. B*, **79**, pp.1715-1731.
- [13] A. Henry (2013), "Thermal transport in polymers", *Annu. Rev. Heat Transfer*, **17**, pp.485-520.
- [14] A. Shanker, C. Li, G.H. Kim, D. Gidley, K.P. Pipe, J. Kim (2017), "High thermal conductivity in electrostatically engineered amorphous polymers", *Sci. Adv.*, **3**(7), 1700342.