

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ HỖN HỢP HDPE-LLDPE VÀ TRO BAY Ở TRẠNG THÁI NÓNG CHẤY

THÁI HOÀNG, NGUYỄN VŨ GIANG, ĐỖ QUANG THÂM, NGUYỄN THÚY CHINH

1. MỞ ĐẦU

Polyetylen (PE) là một polime nhiệt dẻo rất quan trọng, được chế tạo từ nguồn nguyên liệu hóa dầu. Trong năm 2007, nhựa PE được tiêu thụ với khối lượng lớn nhất trên thế giới, công suất PE toàn cầu đạt 78 triệu tấn [1]. PE có nhiều ưu điểm nổi trội như mềm dẻo, độ bền kéo cao, ít thấm khí và hơi nước, độ bền hóa học cao, giá rẻ, do đó, nó được sử dụng nhiều trong công nghiệp và đời sống. Nó được ứng dụng chủ yếu để sản xuất các đường ống nước, bọc cách điện dây dẫn, màng bao bì, hộp đựng thực phẩm... [2].

Tro bay (FA) là phần mịn nhất của tro xỉ than và được thu hồi tại bộ phận khí thải ở các nhà máy nhiệt điện. Nó thường có dạng hình cầu với kích thước cỡ micromet [3, 4]. Thành phần hoá học của FA chủ yếu là hỗn hợp của các oxit vô cơ như SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , K_2O [5]. Hàm lượng cacbon trong FA nhỏ hơn 4 %.

Theo ước tính của Viện Nghiên cứu than thế giới năm 2007, lượng FA của toàn thế giới là 71,7 triệu tấn [3]. Ở nước ta hàng năm, các nhà máy nhiệt điện thải ra khoảng 1,3 triệu tấn FA và dự kiến vào năm 2010 là khoảng 2,3 triệu tấn [6]. Việc sử dụng FA mới bắt đầu trong quá trình sản xuất chất kết dính và bê tông xây dựng với khối lượng rất hạn chế.

Nghiên cứu ứng dụng FA trong sản xuất vật liệu compozit trên nền polime còn khá mới mẻ [7]. Việc sử dụng FA để chế tạo compozit nền PE không chỉ tạo ra một loại vật liệu mới mà còn có tác dụng giảm ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, do sự khác nhau về cấu tạo, cấu trúc và bản chất hoá học... nên PE và FA khó tương hợp, dễ tách pha. Vì vậy, để tăng cường khả năng tương hợp và trộn hợp của PE với FA người ta thường biến tính FA. Sau khi xử lý bề mặt và biến tính FA bằng các hợp chất hữu cơ như các ankyl silan, FA trở nên ưa hữu cơ hơn, trộn lẫn và bám dính vào polime tốt hơn, các tính chất của vật liệu compozit chứa FA được cải thiện. Công trình này nghiên cứu biến tính FA bằng silan hữu cơ vinyl trimetoxi silan (VTMS), chế tạo vật liệu compozit PE/FA chưa biến tính (OFA) và PE/FA biến tính VTMS (MFA) ở trạng thái nóng chảy, xác định một số tính chất hóa lí và hình thái cấu trúc của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Poly etylen tỉ trọng cao (HDPE), poly etylen tỉ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE) do Hàn Quốc sản xuất ở dạng hạt, tỉ trọng tương ứng 0,96 và 0,93 g/cm^3 . FA của Nhà máy nhiệt điện Phả Lại có hàm lượng $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 86\%$, hàm lượng trên sàng 0,045 mm 16 %, độ ẩm 0,3 %, kích thước hạt 3 - 10 μm . Silan hữu cơ VTMS 98 %, axit nitric (HNO_3) 65%, rượu etylic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 95⁰, axit axetic (CH_3COOH) sản phẩm thương mại của Trung Quốc.

2.2. Biến tính tro bay và chế tạo vật liệu compozit

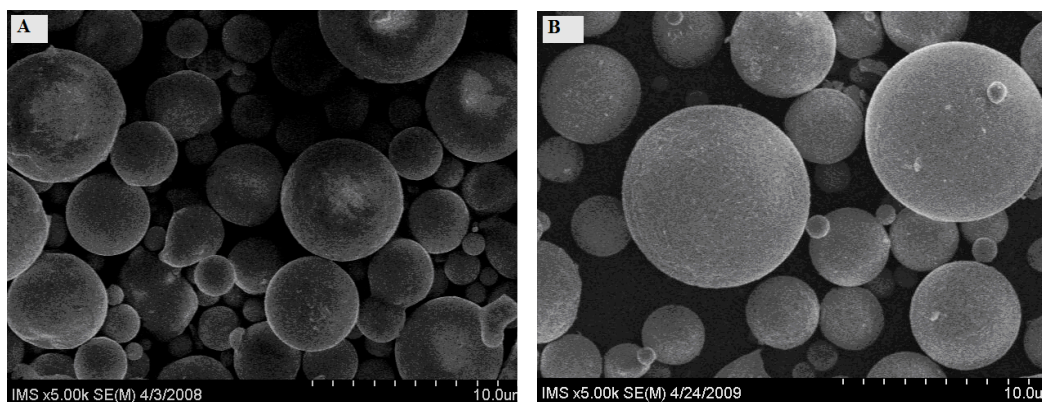
- FA được oxy hoá bằng axit HNO_3 sau đó đem rửa và sấy khô để loại bỏ các tạp chất.
- Thủy phân VTMS: hỗn hợp gồm VTMS, axit axetic, etanol (đã tính toán trước) được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 30 phút, nhiệt độ khoảng 50°C .
- Đưa FA đã xử lí axit (đã tính toán trước) vào dung dịch silan đã thủy phân và khuấy đều trong 2 giờ, nhiệt độ 50°C . Sau đó đem lọc, rửa và sấy trong tủ sấy chân không ở 100°C trong 4 giờ.
- FA với các hàm lượng từ 5% - 15% so với khối lượng HDPE/LLDPE (75/25 pkl/pkl) được trộn trên máy trộn nội HAAKE (CHLB Đức) ở 180°C , tốc độ quay của roto 50 vòng/phút trong thời gian 5 phút. Hỗn hợp nóng chảy và đồng nhất nhanh chóng được ép phẳng trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI (Nhật Bản) ở 180°C trong 2 phút với lực ép 12-15 MPa. Mẫu ép được để nguội trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và cấu trúc.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

- Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu được chụp trên máy hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu.
- Phổ hồng ngoại của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy phổ hồng ngoại Fourier Nexus của Mỹ, trong dải sóng từ $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, số lần quét 16 lần, ở điều kiện chuẩn tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Khả năng chảy nhớt của vật liệu trong quá trình trộn nóng chảy được phản ánh trên giản đồ mô men xoắn – thời gian ghi bởi phần mềm Polylab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội. Quá trình này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.
- Xác định các tính chất cơ lí của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên thiết bị cơ lí đa năng Zwick (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biến tính FA

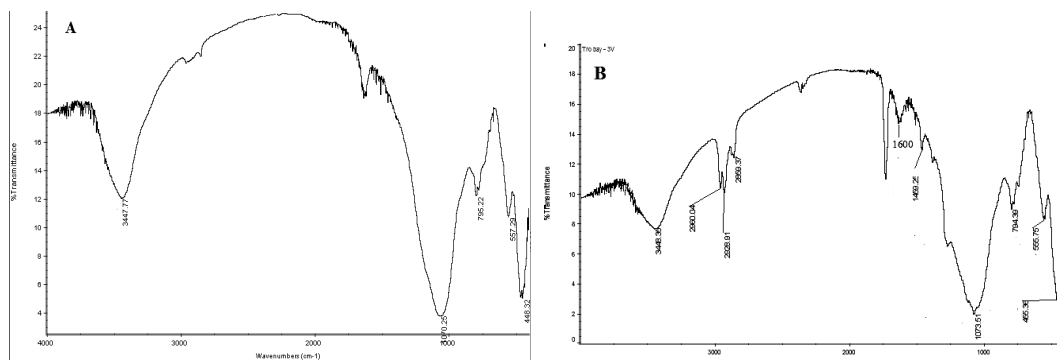


Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét của OFA (A) và ảnh hiển vi điện tử quét của MFA (VTMS 3 % kl.) (B)

Hình thái cấu trúc của OFA và MFA được quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Trên hình 1A là ảnh của các hạt OFA. Từ ảnh ta thấy các hạt OFA có kích thước khoảng 3 - 10 μm , phần lớn có dạng hình cầu.

Quan sát hình 1B ta thấy sau khi biến tính FA bằng VTMS, trên bề mặt các hạt FA xuất hiện một lớp màng silan hữu cơ với chiều dày rất mỏng (viên màu trắng bám vào bề mặt các hạt FA).

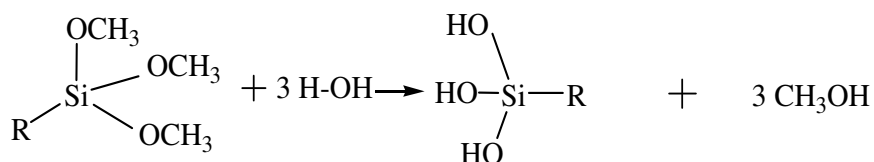
Khi biến tính FA, các liên kết Si-O-CH₃ trong phân tử silan bị thủy phân trong ancol tạo thành silanol Si-OH. Sau đó, nhóm Si-OH phản ứng với nhóm OH trên bề mặt FA hình thành các liên kết Si-O-Si. So sánh phổ IR của OFA và MFA, trên phổ IR của OFA (hình 2A) xuất hiện pic có số sóng 3447 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị của nhóm OH trên bề mặt FA, pic có số sóng 1070 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị không đối xứng (ν_{kdx}) của Si - O - Si và pic có số sóng 795 cm^{-1} tương ứng với dao động đối xứng (ν_{dx}) của Si-O-Si. Các pic 557 cm^{-1} và pic 448 cm^{-1} tương ứng với các dao động biến dạng (δ) của Al-O-Al và Si-O-Si [8].

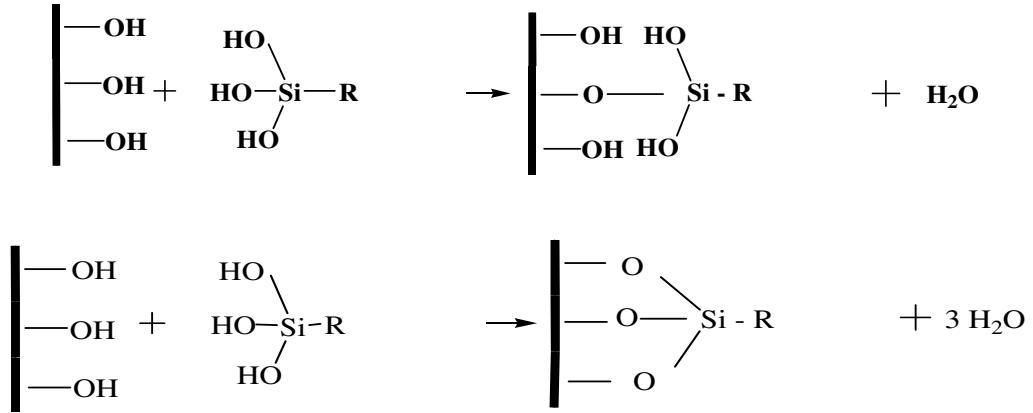


Hình 2. Phổ hồng ngoại của OFA (A) và MFA (VTMS 3 % kl.) (B)

Trên phổ IR của MFA (hình 2B), ngoài các pic đặc trưng cho OH, Si-O-Si, Al-O-Al của FA còn xuất hiện các pic mới thể hiện sự tương tác giữa các nhóm OH trên bề mặt FA với silan hữu cơ sau khi thủy phân trong ancol. Pic ở 3100 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị (ν_{CH}) của nhóm CH₂ trong vinyl (đầu mạch), pic ở 2945 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị (ν_{CH}) của nhóm CH trong vinyl (giữa mạch), pic ở 2842 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H (ν_{CH}) trong nhóm OCH₃ của VTMS. Pic ở 1600 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C=C ($\nu_{\text{C=C}}$) trong nhóm vinyl. Pic ở 1408 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng đối xứng của nhóm CH₃. Pic ở 1086 cm^{-1} ứng với dao động hoá trị không đối xứng (ν_{kdx}) của Si-O-C [9].

Có thể giả thiết các phản ứng biến tính FA bằng VTMS như sau:

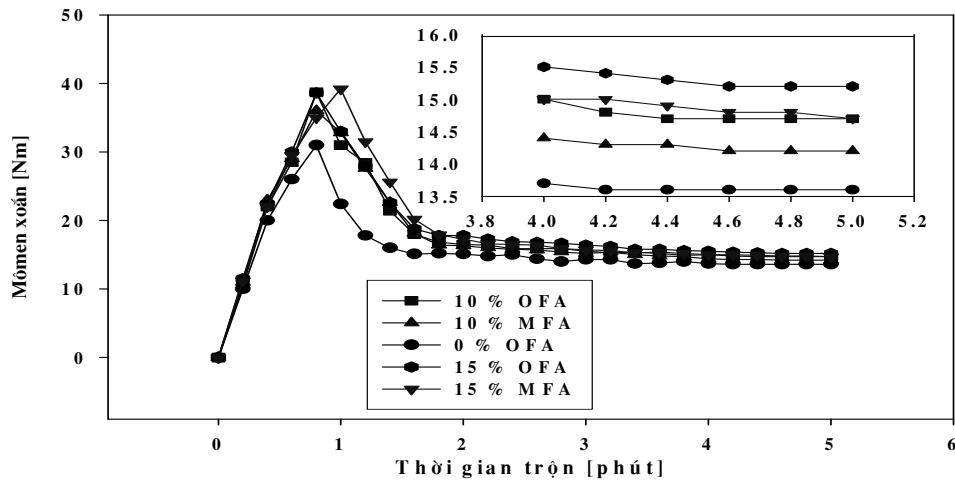




(trong đó R = vinyl).

3.2. Khả năng chảy nhớt của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA

Khả năng chảy nhớt của vật liệu polime compozit được phản ánh bởi sự biến đổi momen xoắn của vật liệu theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy (hình 3). Kết quả xác định mô men xoắn của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA có hàm lượng khác nhau cho thấy độ nhớt chảy tương đối của vật liệu tăng khi tăng hàm lượng FA trong hỗn hợp PE.



Hình 3. Giảm mô men xoắn theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy của vật liệu compozit PE/FA

Sau khi nạp liệu và đóng buồng trộn, vật liệu ở trạng thái rắn nên mô men xoắn lớn nhất. Sau đó, mô men xoắn của vật liệu giảm do sự chảy của hỗn hợp PE và dần đạt đến trạng thái ổn định, ứng với mô men xoắn ổn định. Khi hỗn hợp PE nóng chảy, các hạt FA với kích thước rất nhỏ (3 - 10 μm) có thể phân tán vào giữa các mạch đại phân tử của hỗn hợp PE làm giảm sự linh động và sự chảy của hỗn hợp PE, vì thế làm tăng ma sát nội hay tăng mô men xoắn của vật liệu. Mô men xoắn ổn định của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA tăng theo hàm lượng FA và lớn hơn

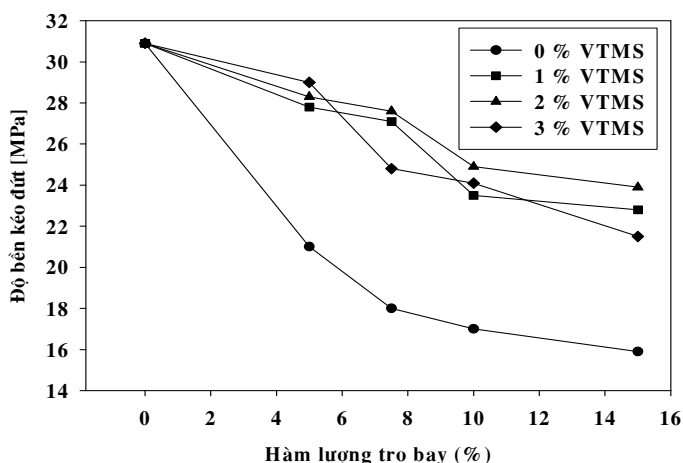
so với hỗn hợp PE ban đầu. Các đường mô men xoắn của vật liệu composit hỗn hợp PE/MFA cũng có hình dạng tương tự như vật liệu composit hỗn hợp PE/OFA.

Mô men xoắn ổn định của hỗn hợp PE chứa OFA và MFA (VTMS 1 - 3% kl) được mô tả ở bảng 1. Với cùng một hàm lượng FA, mômen xoắn ổn định của vật liệu composit chứa MFA nhỏ hơn so với vật liệu composit chứa OFA. Điều này cho thấy khi biến tính FA, các tạp chất đã bị oxi hóa và FA thu được khá sạch. Khi đưa MFA vào nền hỗn hợp PE, các tạp chất còn lại rất ít, không ảnh hưởng đến khả năng chảy nhớt của hỗn hợp PE như OFA. Mặt khác, do các hạt MFA được hữu cơ hóa nên phân hữu cơ (vinyl) góp phần làm tăng độ linh động của hỗn hợp PE, vì thế, làm giảm ma sát nội hay giảm mô men xoắn của vật liệu composit hỗn hợp PE/FA trong quá trình trộn nóng chảy. Như vậy, so với vật liệu hỗn hợp PE/OFA, quá trình chế tạo vật liệu composit hỗn hợp PE/MFA dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn.

Bảng 1. Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit hỗn hợp PE/FA

Mô men xoắn ổn định (Nm)				
% Silan \ % Tro bay	0 % VTMS	1 % VTMS	2 % VTMS	3 % VTMS
0	13,6	13,6	13,6	13,6
5	14,2	14,1	14,0	13,8
7,5	14,4	14,3	14,3	14,0
10	14,7	14,4	14,4	14,2
15	15,2	14,3	14,9	14,8

3.3. Tính chất cơ lí của vật liệu composit hỗn hợp PE/FA



Hình 4. Độ bền kéo đứt của vật liệu composit hỗn hợp PE/FA

Hình 4 cho thấy độ bền kéo đứt của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA giảm nhanh khi hàm lượng FA tới 5% và giảm chậm hơn khi hàm lượng FA lớn hơn 5%. Sự giảm độ bền kéo đứt của vật liệu compozit khi tăng hàm lượng FA chứng tỏ FA tương tác và liên kết yếu với hỗn hợp PE cũng như khả năng các hạt FA kết tụ lại với nhau trong hỗn hợp PE (năng lượng bề mặt của FA rất lớn). Chính sự kết tụ này của FA, nhất là ở hàm lượng lớn làm cho ứng suất tập trung ở các hạt FA trong quá trình kéo đứt và bị phá vỡ khi ứng suất đủ lớn. Khi hàm lượng FA tăng, số lượng và kích thước các hạt kết tụ tăng lên, vì thế làm giảm độ bền kéo đứt của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA.

Khi đưa MFA vào hỗn hợp PE, độ bền kéo đứt của vật liệu compozit hỗn hợp PE/MFA lớn hơn nhiều so với vật liệu compozit chứa OFA. Nguyên nhân là do FA biến tính bằng VTMS nên phần vô cơ của FA giảm, phần hữu cơ trong FA dễ trộn lẫn, rồi cuộn với mạch đại phân tử HDPE, LLDPE, do đó MFA có khả năng phân tán, bám dính với hỗn hợp PE tốt hơn OFA. MFA đóng vai trò của chất liên kết OFA (FA không bị ghép vào VTMS) với các mạch đại phân tử HDPE, LLDPE.

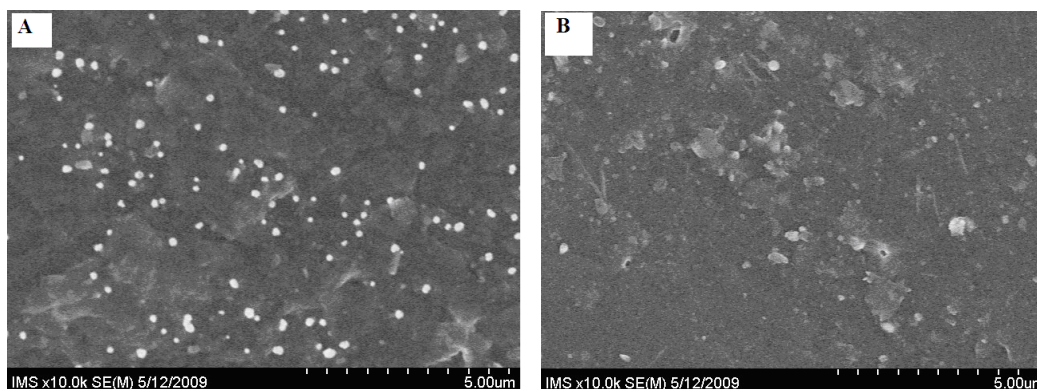
Bảng 2. Độ giãn dài khi đứt của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA

Độ giãn dài khi đứt (%)				
% VTMS \ % Tro bay	0	1	2	3
0	940	940	940	940
5	665	820	800	900
7,5	650	800	790	840
10	640	790	760	760
15	520	770	740	700

Độ giãn dài khi đứt của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA giảm khi tăng hàm lượng FA (bảng 2). MFA làm giảm độ giãn dài khi đứt của hỗn hợp PE ít hơn so với OFA. Điều này cho thấy biến tính FA bằng silan hữu cơ là rất cần thiết để hoạt hóa bề mặt FA và tăng khả năng tương hợp giữa FA với PE.

3.4. Hình thái cấu trúc của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA

Hình 5 là ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu compozit hỗn hợp PE/FA trước và sau khi biến tính 1% VTMS. Trên hình 5A dễ dàng quan sát thấy các hạt OFA (phần sáng trên hình) liên kết yếu với hỗn hợp PE. Sau khi biến tính FA bằng VTMS, các hạt MFA có thể trộn lẫn và liên kết với hỗn hợp PE tốt hơn so với các hạt OFA (hình 5B). Các hạt MFA được bao phủ bởi nhựa PE, vì vậy, khó quan sát được các hạt tách rời trên nền nhựa. Do đó, vật liệu compozit PE/MFA có cấu trúc khá đồng đều. Nguyên nhân là do phần vinyl trong VTMS gắn các hạt MFA dễ phân tán và liên kết với mạch đại phân tử PE, do đó, các hạt MFA tương tác và bám dính với nền polime tốt hơn. Điều này lý giải sự suy giảm tính chất cơ học của vật liệu compozit PE/OFA so với vật liệu compozit PE/MFA.



Hình 5. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu composit hỗn hợp PE sử dụng OFA và MFA, tỉ lệ 10%, A: OFA, B: MFA

4. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo vật liệu composit hỗn hợp PE/MFA và PE/OFA ở trạng thái nóng chảy.
- Sau khi biến tính FA bằng silan hữu cơ VTMS, silan hữu cơ đã gắn lên bề mặt FA và hình thành một lớp màng silan hữu cơ rất mỏng.
- Mô men xoắn của vật liệu composit hỗn hợp PE/MFA và PE/OFA tăng theo hàm lượng của FA.
- Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit hỗn hợp PE/MFA lớn hơn so với vật liệu hỗn hợp PE/OFA. MFA phân tán trong hỗn hợp PE đồng đều hơn và bám dính với nền polime tốt hơn so với OFA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cung, cầu nhựa nhiệt dẻo trên thế giới, Tạp chí Công nghiệp Hoá chất **10** (2008).
2. Domasias Nwabunma, Thein Kyu (Ed.) - Poly olefin composites, Winley Interscience, 2006, pp. 23-35.
3. Coal combustion products – coal fly ash, bottom ash and boiler slag, Materials characterization paper, United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/waste/nonhaz/pdfs/ccpash.pdf>.
4. Landman, Andreas Adriaan - Aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments, Doctoral Thesis, University of Pretoria, USA, 2006, pp. 14-37.
5. Michael Rafalowski - Fly Ash Facts for Highway Engineers, American Coal Ash Association, USA, 2006, pp. 1-13.
6. Hoàng Trọng Minh - Dự án nhà máy chế biến tro bay nhiệt điện, Tạp chí Hoạt động Khoa học Công nghệ **4** (2007) 29-31.
7. J. Y. Hwang - Beneficial use of fly ash, National Energy Technology Laboratory, Michigan Technological University Houghton, USA, 1999, pp. 1-23.

8. Benedita M. V. Romão, Milton F. Diniz, Margarete F. P. Azevedo, Vera L. Lourenço, Luiz C. Pardini, Rita C. L. Dutra, Fabrice Burel - Characterization of the curing agents used in epoxy resins with TG/FT-IR technique, *Polímeros* **2** (16) (2006).
9. Demjen Z, Pukanszky B, Nagy J. J. G. - Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene, *Polymer* **7** (40) (1999) 1763-1773.

SUMMARY

STUDY ON PREPARATION OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON HDPE-LLDPE AND FLY ASH IN MELT STATE

The composites of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene (HDPE/LLDPE (75/25 wt/wt) filled by fly ash (FA) with different contents of FA were prepared by melt mixing in a Haake Rheomixer. The relative melt viscosity of the composites increased with increasing the FA content in PE. The mechanical properties of the composites are lower than those of neat PE and decreased with increasing FA content. After modifying FA with organic silane, the relative melt viscosity of the PE/modified FA (MFA) composites is lower than the PE/original FA (OFA) composites. The tensile strength and the elongation at break of the PE/MFA composites are higher than those of the PE/OFA composites. The comparison of the properties of the composites filled with MFA and OFA revealed that the composites with MFA showed better reinforcing properties. The MFA disperses in PE matrix more regular than the OFA.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 15 tháng 6 năm 2009

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới,
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.