

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ POLYPROPYLEN VÀ TRO BAY Ở TRẠNG THÁI NÓNG CHẢY

Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thúy Chinh

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

Đến Tòa soạn ngày: 27/12/2009

MỞ ĐẦU

Polypropylen (PP) là một trong những nhựa nhiệt dẻo được ứng dụng rộng rãi trong đời sống và sản xuất. Trong năm 2007, công suất PP toàn cầu đạt 45,1 triệu tấn [1]. PP có độ bền cơ học cao, khá cứng. Nó có khả năng cách điện, chống thấm khí, hơi nước và dầu mỡ... nên được ứng dụng để làm bao bì bảo quản thực phẩm, kéo thành sợi để bện dây cáp, dùng làm lưới đánh cá, dệt thảm, dệt vải bọc, màng phủ ngoài đối với màng nhiều lớp để tăng tính chống thấm khí, hơi nước... [1, 2].

Tro bay (FA) là phế thải của các nhà máy nhiệt điện. Các hạt FA có dạng hình cầu với kích thước micromet. 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 và dự kiến vào năm 2010 là khoảng 2,3 triệu tấn FA [4]. Việc sử dụng FA chỉ mới bắt đầu trong quá trình sản xuất zeolit, xúc tác, chất kết dính, xi măng và bê tông xây dựng với khối lượng rất hạn chế [4 - 6].

Nghiên cứu ứng dụng FA trong sản xuất vật liệu composit nền polyme nhiệt dẻo ở nước ta còn khá mới mẻ. Một trong những polyme nhiệt dẻo được sử dụng làm pha nền là PP do nó có nhiều ưu điểm mà một số loại polyme khác không có. FA thường được biến tính bằng các ankyl silan trước khi đưa vào nền polyme để tăng khả năng tương hợp và trộn hợp, từ đó cải thiện một số tính chất của vật liệu [7, 8]. Bài báo này trình bày các kết quả chế tạo vật liệu composit PP/FA chưa biến tính (OFA), PP/FA biến tính vinyl trimetoxi silan (MFA) và PP/OFA/MFA ở trạng thái nóng chảy, từ đó, nghiên cứu một số tính chất cơ lí và hình thái cấu trúc của vật liệu composit.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Polypropylen (PP) do Hàn Quốc sản xuất ở dạng hạt, tỉ trọng tương ứng 0,94 - 0,95 g/cm³. Tro bay (FA) của Nhà máy nhiệt điện Phá Lại có hàm lượng SiO₂ + Fe₂O₃ + Al₂O₃ ≥ 86%, hàm lượng trên sàng 0,045 mm 16%, độ ẩm 0,3%. Silan hữu cơ - vinyl trimetoxi silan (VTMS) 98% là sản phẩm thương mại của Trung Quốc.

2.2. Chế tạo vật liệu composit PP/FA

FA (chưa biến tính và biến tính bằng 1% VTMS theo quy trình mô tả trong tài liệu [9]) với các hàm lượng từ 0, 5, 10, 15, 20 và 25% so với khối lượng PP được trộn với PP 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 PP/FA 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

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 HAAKE. Quá trình này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Xác định các tính chất cơ lí của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên thiết bị cơ lí đa năng Zwick (CHLB Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

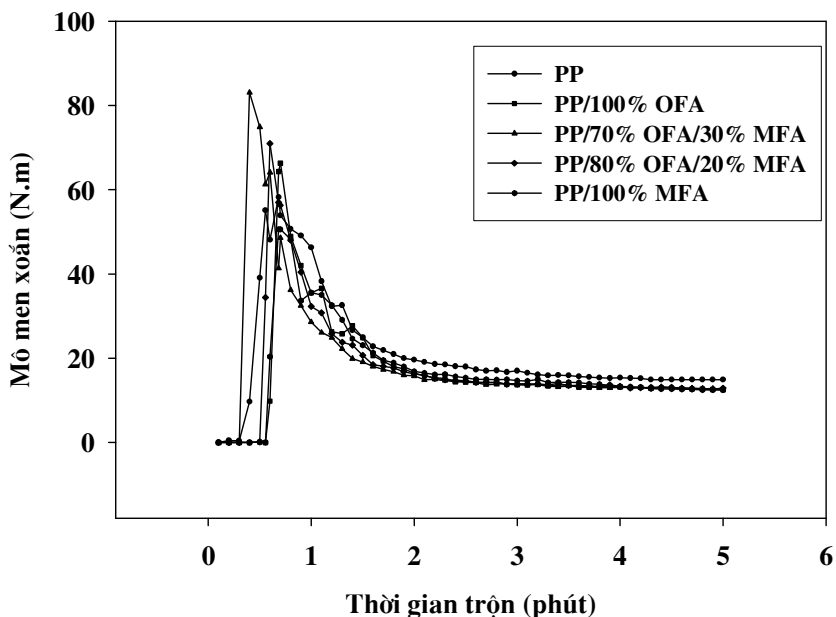
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit PP/FA

Các nghiên cứu về vật liệu composit polyme/FA đều cho thấy khi đưa FA vào nền polyme, độ nhớt chảy tương đối của hầu hết các polyme tăng lên [7, 10]. Tuy nhiên, đối với vật liệu composit PP/FA, khi tăng hàm lượng FA lên 10%, mô men xoắn (phản ánh khả năng chảy nhớt) của vật liệu giảm (hình 1). 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 PP và dần đạt đến trạng thái ổn định, ứng với mô men xoắn ổn định. Khi các hạt PP nóng chảy, các hạt FA (trước và sau khi biến tính) với kích thước micro như một chất bôi trơn đã phân tán vào PP, có tác dụng làm tăng độ linh động và sự chảy của PP, do đó làm giảm ma sát nội hay làm giảm mô men xoắn của vật liệu [8, 10]. Như vậy, quá trình chế tạo vật liệu composit PP/10% FA dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn so với quá trình chế tạo PP. Các đường mô men xoắn theo thời gian trộn của vật liệu composit PP/FA ở các tỉ lệ FA chưa biến tính (OFA) và biến tính (MFA) khác nhau (cùng tổng hàm lượng FA 10%) có hình dạng tương tự như vật liệu composit PP/OFA, PP/MFA và PP ban đầu.

Mô men xoắn ổn định (M_{st}) của vật liệu composit nền PP có OFA, MFA và các hỗn hợp OFA/MFA được mô tả ở bảng 1. Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit PP/FA nhỏ hơn so với PP. Ở cùng một hàm lượng FA, mô men xoắn ổn định của vật liệu composit PP/MFA nhỏ hơn so với vật liệu composit PP/OFA và PP/OFA/MFA. Khi đưa MFA vào nền PP, các tạp chất còn lại rất ít sẽ không ảnh hưởng đến khả năng chảy nhớt của PP như OFA trong PP. Mặt khác, do các hạt MFA được hữu cơ hóa nên phần vô cơ giảm, do đó, làm giảm ma sát nội hay giảm mô men xoắn của vật liệu composit PP/MFA trong quá trình trộn nóng chảy theo thời gian. Điều này cho thấy các hạt MFA đã cải thiện khả năng chảy nhớt của vật liệu composit. So với vật liệu

composit PP/OFA và PP/OFA/MFA, quá trình chế tạo vật liệu composit PP/MFA dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn cả.



Hình 1. Giảm dần mô men xoắn theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy của vật liệu composit trên cơ sở PP và 10% FA

Bảng 1. Mô men xoắn ổn định (M_{st}) của vật liệu composit PP/FA

Hàm lượng FA (%)	PP/100% OFA	PP/70% OFA/30% MFA	PP/80% OFA/20% MFA	PP/100% MFA
0	14,9	14,9	14,9	14,9
5	13,7	-	-	13,2
10	12,7	12,8	12,9	12,5
15	13,3	12,9	13,0	12,3
20	14,0	13,7	13,8	13,5
25	14,9	13,5	13,9	13,9

3.2. Tính chất cơ lí của vật liệu composit PP/FA

Độ bền kéo đứt của vật liệu composit PP/FA được mô tả ở bảng 2. Quan sát bảng 2 ta thấy khi tăng hàm lượng FA, độ bền kéo đứt của vật liệu giảm chứng tỏ các hạt FA tương tác và liên kết yếu với nền PP, đồng thời có sự kết tụ các hạt FA trong nền PP. 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 composit PP/FA.

Bảng 2. Độ bền kéo đứt của vật liệu composit PP/FA

Hàm lượng FA (%)	Độ bền kéo đứt (MPa)			
	PP / 100% OFA	PP / 70% OFA / 30% MFA	PP / 80% OFA / 20 % MFA	PP / 100% MFA
0	34,0	34,0	34,0	34,0
5	18,4	-	-	27,6
10	18,9	21,6	22,6	28,8
15	19,8	22,0	21,8	28,0
20	19,2	21,3	20,9	27,5
25	19,1	20,0	20,5	21,4

Từ bảng 2 ta thấy, ở cùng một hàm lượng FA, vật liệu composit PP/100% MFA có độ bền kéo đứt lớn nhất. Khi đưa hỗn hợp FA (OFA và MFA) vào PP với các tỉ lệ OFA/MFA là 70/30 và 80/20, độ bền kéo đứt của vật liệu tăng lên đáng kể so với vật liệu có OFA, tuy nhiên vẫn thấp hơn so với vật liệu chỉ chứa MFA. Ở hàm lượng 10% FA, độ bền kéo đứt của vật liệu composit PP/70% OFA/30% MFA và vật liệu composit PP/80% OFA/20% MFA tăng 14,3% và 19,6% so với vật liệu composit PP/100% OFA, trong khi đó độ bền kéo đứt của vật liệu composit PP/100% MFA tăng 52,4% so với mẫu PP/100% OFA. Ở hàm lượng 10% MFA, vật liệu composit PP/100% MFA có độ bền kéo đứt lớn nhất. Nguyên nhân là do phần vinyl trong MFA dễ trộn lẫn, rồi cuộn với PP, do đó MFA có khả năng phân tán vào nền PP tốt hơn so với OFA. Mặt khác, nhờ các tương tác vật lí giữa các hạt MFA với nền PP, khả năng kết tụ của các hạt MFA giảm, do đó, độ bền kéo đứt của vật liệu composit PP/MFA lớn hơn so với composit PP/OFA.

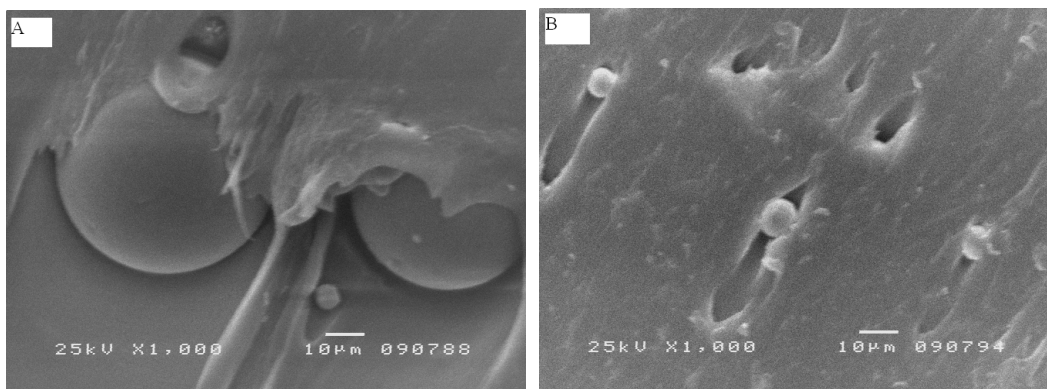
Bảng 3. Độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PP/FA

Hàm lượng FA (%)	Độ giãn dài khi đứt (%)			
	PP/100% OFA	PP/70% OFA/30% MFA	PP/80% OFA/20% MFA	PP/100% MFA
0	765	765	765	765
5	475	-	-	740
10	455	660	718	741
15	407	673	605	730
20	360	640	511	710
25	327	553	430	700

Bảng 3 cho thấy độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PP/FA giảm khi tăng hàm lượng FA. Sự giảm độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PP/FA so với PP có thể là do PP là một polyme ít phân cực có độ giãn dài lớn, còn FA là một hợp chất vô cơ có bề mặt riêng lớn. Khi đưa FA vào nền PP, FA và PP khó tương hợp với nhau, đồng thời các hạt FA dễ tạo các khuyết tật bên trong PP, vì thế độ giãn dài khi đứt của PP giảm. Ở hàm lượng 10% FA, độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PP/100% MFA lớn nhất, tăng 62,9% so với vật liệu composit PP/100% OFA, 12,3% so với vật liệu composit PP/70% OFA/30% MFA, 3,2% so với vật liệu composit PP/80% OFA/20% MFA và chỉ giảm 3,1% so với mẫu PP ban đầu. Như vậy, MFA làm giảm độ giãn dài khi đứt của PP nhỏ hơn so với OFA trong PP. Điều này cho thấy biến tính FA là rất cần thiết để tăng khả năng tương hợp, trộn lẫn và bám dính với PP nền, giảm sự kết tụ các hạt FA, giảm tạo thành các khuyết tật [10 - 14], các hạt MFA liên kết các hạt OFA với PP, do đó, tăng độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit.

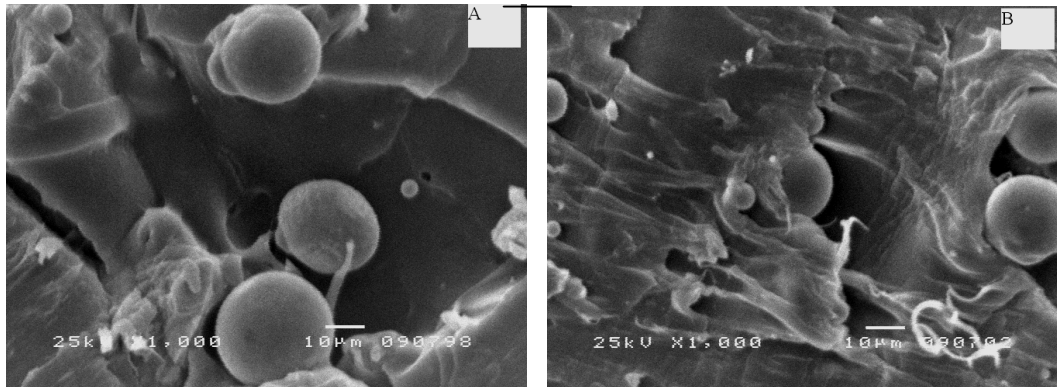
3.3. Hình thái cấu trúc của vật liệu composit PP/FA

Hình 3 và hình 4 là ảnh hiển vi điện tử quét theo mặt cắt ngang của vật liệu composit PP/OFA và PP/MFA. Trên hình 3A dễ dàng quan sát thấy các hạt OFA phân tán không đều với kích thước khá lớn (~ 60 μm) trong nền PP. Sau khi biến tính FA bằng VTMS, các hạt MFA phân tán vào nền PP với kích thước nhỏ hơn các hạt OFA (hình 3B). Nguyên nhân là do phần vinyl trong VTMS gắn vào các hạt MFA dễ phân tán và liên kết với mạch đại phân tử PP, do đó, các hạt MFA tương tác và bám dính với nền polyme tốt hơn.



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu composit PP/FA, tỉ lệ 5% FA, A: OFA, B: MFA

Khi tăng hàm lượng FA lên 15%, các hạt MFA vẫn phân tán và liên kết với nền PP tốt hơn so với các hạt OFA. Điều này lí giải sự suy giảm độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PP/OFA lớn hơn so với vật liệu composit PP/MFA.



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu composit PP/FA, tỉ lệ 15% FA, A: OFA, B: MFA

4. KẾT LUẬN

Mô men xoắn của vật liệu composit PP/FA giảm khi tăng hàm lượng FA. Ở trạng thái nóng chảy, chế tạo vật liệu composit PP/MFA dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn so với vật liệu composit PP/OFA.

Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PP/MFA lớn hơn so với vật liệu PP/OFA và PP/OFA/MFA ở cùng một hàm lượng FA. Các hạt MFA phân tán trong nền PP đồng đều hơn và bám dính với nền polyme tốt hơn so với các hạt OFA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Polypropylene, <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>
2. D. Nwabunma, Thein Kyu Ed - Polyolefin composites, Winley Interscience (2006) 29-43, 129-203.
3. M. Rafalowski, Fly Ash Facts for Highway Engineers, American Coal Ash Association, USA (2006) 1-13.
4. 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.
5. Nguyễn Như Quý, Nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia mịn bột đá vôi và tro bay nhiệt điện đến tính chất của hỗn hợp bê tông bơm, Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng **1** (2007) 3-5.
6. Tạ Ngọc Đôn, Võ Thị Liên, Zeolit từ tro bay: I. Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng. II. Nghiên cứu chuyển hoá tro bay thành sản phẩm chứa zeolit P1, Tạp chí Hoá học và ứng dụng **3** (2005) 24-27.
7. J. Y. Hwang, Beneficial use of fly ash, National Energy Technology Laboratory, Michigan Technological University Houghton, USA (1999) 1-23.
8. Pardo, S.G. Bernal, C. Abad, M.J. Cano, J. Barral Losada, Deformation and Fracture Behavior of PP/Ash Composites, Composite Interfaces **16** (2-3) (2009) 97-114(18).

9. Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Quang Thắm, Nguyễn Thúy Chinh, Độ bền oxy hóa nhiệt, tính chất điện và khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở hỗn hợp HDPE-LLDPE/tro bay, bài đã gửi Tạp chí Khoa học và Công nghệ (2009).
10. M. Sonebi, Experimental design to optimize high-volume of fly ash grout in the presence of welan gum and superplasticizer, *Materials and Structures* 35 (6) (2002) 373-380.
11. P. A. Järvelä, P. K. Järvelä, Multicomponent compounding of polypropylene, *Journal of Materials Science* 31 (14) (1996) 3853-3860.
12. Z. Zu-hua, Y. Xiao, Z. Hua-jun, H. Su-dong, C. Yue, Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer, *Journal of Central South University of Technology* 16 (1) (2009) 49-52.
13. Y. Yu-Fen, G. Guo-Sheng, C. Zhen-Fang, C. Qing-Ru, Surface modification of purified fly ash and application in polymer, *Journal of Hazardous Materials* 133 (1-3) (2006) 276-282.
14. H. Demir, D. Balkose, S. Ulku, "Influence of surface modification of filler and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites", *Polymer Degradation and Stability* 91 (5) (2006) 1079-1085.

SUMMARY

STUDY ON PREPARATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE AND FLY ASH IN MELT STATE

The composites of polypropylene (PP) reinforced by fly ash (FA) were prepared by melt mixing at 180°C in a Haake Rheomixer. Vinyl trimethoxy silane (VTMS) was used to modify FA and improve the interaction between PP and FA. The effect of FA contents on some characteristics such as relative melt viscosity, mechanical properties, and morphology of the composites has been investigated. The obtained results indicated that the relative melt viscosity of the composites PP/FA was decreased with increasing FA contents in PP. The tensile strength and elongation at break of the composites PP/FA with different content of FA were lower than those of neat PP. After modifying FA with VTMS (MFA), the composites PP/MFA exhibited higher tensile strength, and elongation at break, but lower relative melt viscosity than the composites PP/FA without VTMS (OFA) and PP/OFA/MFA. The comparison of above properties of the composites reinforced with MFA, OFA and mixed OFA and MFA revealed that the composites using MFA showed better reinforcing properties. Among the composites with MFA different content, the composite with 10% MFA showed the highest tensile strength and elongation at break. The SEM study of the cross surfaces of the composites indicated that the modification of FA with VTMS increased interfacial interaction and adhesion between PP and FA and also improved the dispersion ability of FA in PP matrix.

Liên hệ với tác giả:

Thái Hoàng, Viện Kỹ thuật nhiệt đới,

Email: hoangvast@gmail.com