

PHỔ HỒNG NGOẠI, TÍNH CHẤT LƯU BIẾN, TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ HÌNH THÁI CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP LDPE/EVA/TRÒ BAY

Vũ Minh Trọng^{1*}, Nguyễn Thúy Chinh², Thái Hoàng²

¹*Viện Khoa học cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam*

²*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đến Tòa soạn 19-12-2013

Abstract

The polymer composites based on low-density polyethylene (LDPE), ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and fly ash (FA) without and with vinyltrimetoxysilane (VTMS) modification were prepared by melt mixing in a Haake Rheomixer. The FT-IR spectra indicated the bonds between LDPE/EVA and FA modified by vinyltrimethoxysilane were dipole - dipole interaction and hydrogen bonding. Both dynamic storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the LDPE/EVA/FA-VTMS composites were higher than those of the LDPE/EVA/FA composites. The tensile strength and elongation at break of the LDPE/EVA/FA-VTMS composites were also higher than those of the LDPE/EVA/FA composites. The FESEM images proved that FA-VTMS particles disperse more regularly in the polymer matrix in comparison with original FA. In addition, the surface modification of the FA reduced the size of agglomeration of FA particles in polymer matrix.

Keywords: Low-density polyethylene, ethylene vinyl acetate copolymer, fly ash, vinyltrimethoxysilane.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu compozit trên cơ sở tro bay và polyme nhiệt dẻo ngày được quan tâm nghiên cứu bởi ứng dụng rộng rãi do chi phí thấp của chúng. Với thành phần chính là các oxit vô cơ (SiO_2 , Al_2O_3 và một phần nhỏ các oxit Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , K_2O), tro bay có nhiều ưu điểm nổi trội so với các chất phụ gia vô cơ khác như bền nhiệt, tính chất cơ học cao, dễ phân tán trong các chất nền. Để tăng cường khả năng tương hợp và phân tán vào nền polyme, tro bay thường được biến tính bằng các hợp chất silan. Sau khi xử lý bề mặt và biến tính bởi vinyl trimetoxysilan (VTMS), tro bay trở nên ưa hữu cơ hơn, trộn lẫn và bám dính vào nền polyme tốt hơn, các tính chất của vật liệu compozit chứa tro bay như tính chất lưu biến và khả năng phân tán của tro bay (FA) trong nền polyme được cải thiện [1]. Ở công trình [2], chúng tôi đã nghiên cứu một số đặc trưng, tính chất của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/FA. Công trình này tiếp tục trình bày kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại, tính chất lưu biến, tính chất cơ học và hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/FA chưa biến tính và biến tính VTMS.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Tro bay (FA) của Nhà máy nhiệt điện Phả Lại có hàm lượng $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 86\%$, độ ẩm 0,3 %, kích thước hạt khoảng 1-5 μm . Tro bay được biến tính bằng vinyltrimetoxysilan (VTMS, độ tinh khiết 99,9 % của hãng Merck, CHLB Đức) theo quy trình mô tả trong tài liệu [2] và được ký hiệu là VFA. Polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE), tỷ trọng 0,923, nhiệt độ nóng chảy 105-115 °C, sản phẩm thương mại của Malaysia. Copolyme etylen vinyl axetat (EVA) có hàm lượng vinyl axetat 10 % (Công ty Hanlida Hàn Quốc) sản xuất ở dạng hạt, có nhiệt độ nóng chảy 89-92 °C, tỷ trọng 0,93, chỉ số chảy (MFI) 1,3 g/10 phút (190 °C/2,16 kg).

2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay

Đầu tiên, cân chính xác LDPE, EVA với tỉ lệ LDPE: EVA là 20:80 % khối lượng (% kl). Sau đó, đưa tro bay chưa biến tính và biến tính vào hỗn hợp LDPE+EVA với hàm lượng tro bay thay đổi lần lượt là 0, 5, 10, 15 và 20 % kl (so với khối lượng của hỗn hợp LDPE+EVA) và trộn sơ bộ. Tiếp tục đưa hỗn hợp LDPE/EVA/tro bay chưa biến tính hoặc LDPE/EVA/tro bay biến tính VTMS vào máy trộn nội HAAKE (CHLB Đức) đã được gia nhiệt trước đến 180 °C, tốc độ quay của roto 40 vòng/phút. Sau 4 phút trộn nóng chảy, khi momen xoắn đạt đến ổn định và vật liệu trở nên đồng nhất thì dừng trộn. Tổ

hợp nhựa LDPE/EVA/tro bay ở trạng thái nóng chảy 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. Sau khi lấy ra, mẫu được bảo quản trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và hình thái cấu trúc.

2.3. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

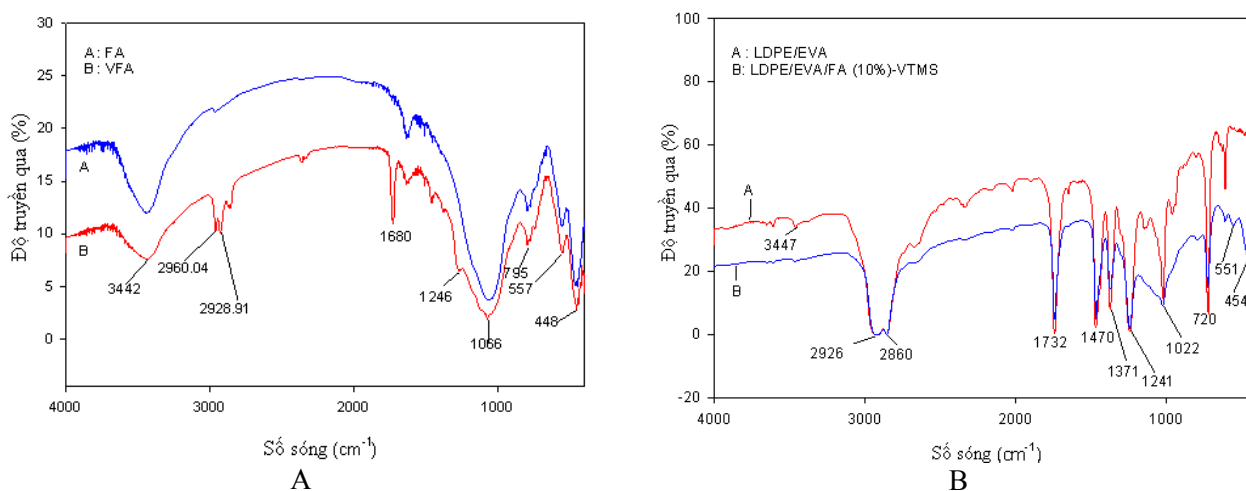
Phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Nexus của Mỹ, trong dải sóng từ 4000-400 cm^{-1} , độ phân giải 4 cm^{-1} , số lần quét 16 lần, và tính chất kéo giãn của vật liệu composit được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 638 trên thiết bị đo cơ lí đa năng Zwick (CHLB Đức). Tính chất lưu biến được xác định trên máy lưu biến C-VOR 150 của Anh. Các đặc trưng, tính chất nêu trên được xác định tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của vật liệu tổ hợp được chụp trên máy hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) tại Viện

Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay

Hình 1 là phổ hồng ngoại (IR) của FA, VFA, blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl VFA. Từ hình 1A có thể thấy: pic rộng ở vùng số sóng 3000-3500 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị của nhóm OH trên bề mặt FA, pic ở các số sóng 1066 và 795 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị không đối xứng (ν_{kdx}) và đối xứng (ν_{dx}) của nhóm Si-O-Si. Các pic ở 1600 cm^{-1} , 557 cm^{-1} và pic 448 cm^{-1} tương ứng với các dao động biến dạng (δ) của các nhóm OH, Al-O-Al, Si-O-Si [3, 4]. So sánh phổ IR của FA và VFA có thể thấy sự dịch chuyển nhẹ của các pic đặc trưng cho các nhóm Si-O, OH, đồng thời xuất hiện các pic mới ở số sóng 1680 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} và 2928 cm^{-1} trên phổ IR của VFA đặc trưng cho nhóm vinyl C=C và CH trong VTMS [5, 6]. Điều này chứng tỏ VTMS đã được gắn lên bề mặt tro bay sau quá trình biến tính.



Hình 1: (A) Phổ hồng ngoại của FA, VFA; (B) Phổ hồng ngoại của blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl VFA

Bảng 1 trình bày các số liệu phổ IR của một số nhóm nguyên tử trong FA, VFA, LDPE/EVA, LDPE/EVA/10% kl VFA. Bảng 1 và hình 1B cho thấy số sóng đặc trưng cho các dao động của một số nhóm nguyên tử (nhóm CH, CH₂, C=O, nhóm C-O-C) trong blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/VFA thay đổi không đáng kể. Tuy nhiên, trên phổ IR của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/VFA xuất hiện các pic ở 1241 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} và 454 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm Si-C và Si-O-Si trong tro bay biến tính VTMS.

Như vậy, từ phổ IR có thể thấy khi biến tính tro bay bằng VTMS đã hình thành liên kết giữa bề mặt tro bay và silan hữu cơ (thông qua các nhóm OH trên bề mặt tro bay, nhóm Si-O-Si và các nhóm OH của silan chưa ngưng tụ). Nhờ các tương tác lưỡng cực – lưỡng cực và liên kết hidro, các hạt tro bay biến tính có thể trộn lẫn, bám dính và phân tán tốt hơn trong nền LDPE/EVA.

3.2. Tính chất lưu biến của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay

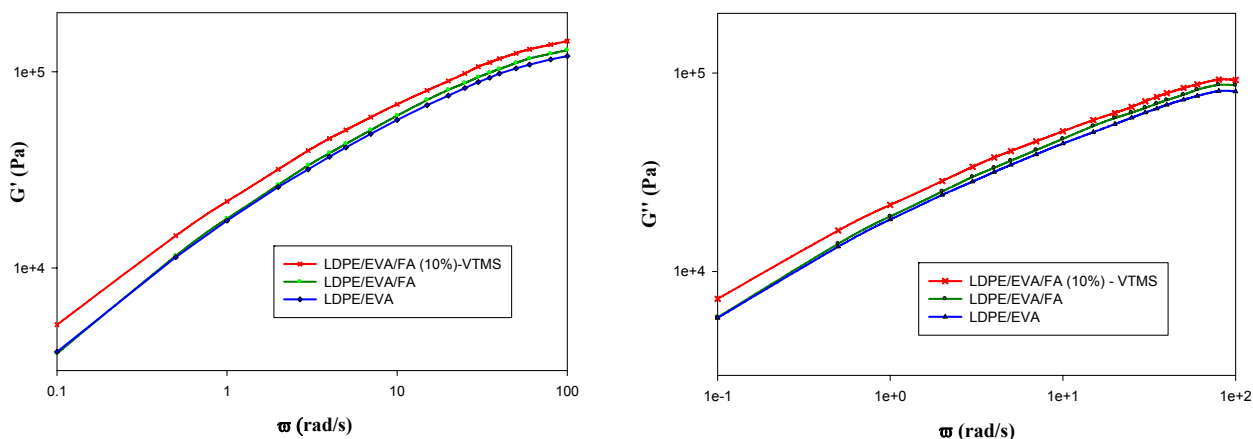
Tính chất lưu biến là một trong các tính chất

quan trọng của vật liệu cao phân tử [9]. Khi chịu sự tác động của một ứng suất trượt dao động theo tần số, vật liệu sẽ bị biến dạng theo tần số đó. Trong giới hạn đàn hồi, ứng suất tỉ lệ với độ biến dạng. Khi vật liệu càng cứng tức là cấu trúc của nó càng chặt chẽ, ứng suất tác dụng càng phải lớn để làm biến dạng vật liệu polyme. Đặc tính nhớt-đàn hồi (elastic-

viscosity) của vật liệu được biểu thị thông qua mô đun tổn hao G'' (viscous, loss modulus) và mô đun trữ động học G' (elastic, storage modulus) [1]. Hình 2 trình bày sự phụ thuộc của G' , G'' vào tần số góc (ω) của blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl FA và LDPE/EVA/10 %kl VFA.

Bảng 1: Phổ IR của một số nhóm nguyên tử trong FA, EVA và EVA/FA

Nhóm	Dao động	Số sóng, cm^{-1}			
		FA	VFA	LDPE/EVA	LDPE/EVA/VFA
OH	ν_{OH}	3442	3442	3447, 3604	3447, 3609
CH CH ₂	ν_{CH}	-	2960 2928	2926 2860	2926 2860
	δ_{CH}	-	-	1470	1470
	ρ_{CH_2}	-	-	720	719
C=O trong CH ₃ COO	$\nu_{\text{C=O}}$	-	-	1732	1735
CH trong CH ₃ COO	δ_{CH}	-	-	1371	1371
C-O-C	$\nu_{\text{C-O-C}}$	-	1245	1241	1241
Si-O-Si	$\nu^{\text{kdx}}_{\text{Si-O-Si}}$	1066	1066	-	1022
	$\nu^{\text{dx}}_{\text{Si-O-Si}}$	795	795	-	-
	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	448	448	-	454
Al-O-Al	$\delta_{\text{Al-O-Al}}$	557	551	-	551
Si-C	$\nu^{\text{kdx}}_{\text{Si-C}}$	-	1246	-	1241



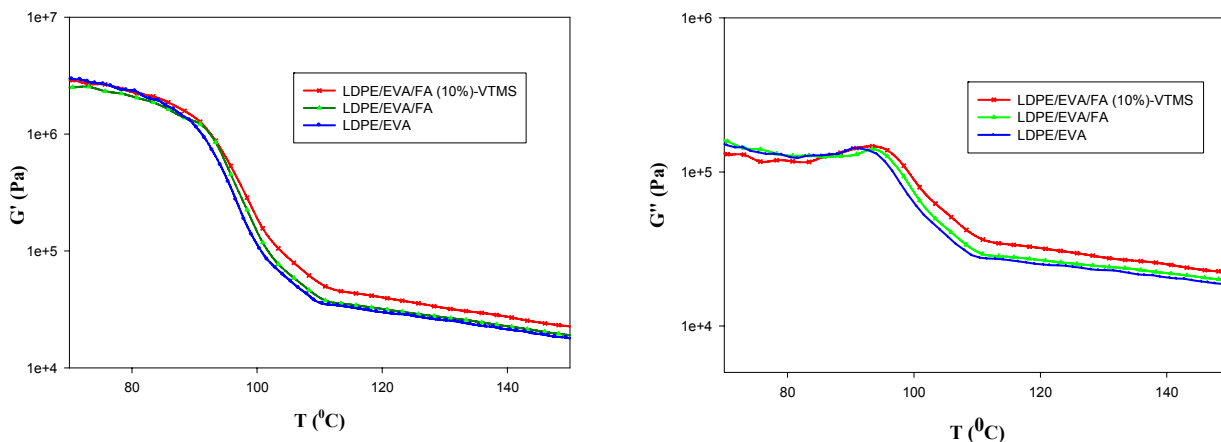
Hình 2: Sự biến thiên G' và G'' của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay theo tần số (ω) tác động

Hình 2 cho thấy mô đun trữ động học (G') và mô đun tổn hao (G'') của vật liệu tổ hợp có chứa tro bay đều lớn hơn so với vật liệu blend LDPE/EVA. Điều đó chứng tỏ khả năng biến dạng trượt ngang của vật liệu tổ hợp có chứa tro bay khó khăn hơn so với vật liệu không chứa tro bay. Đặc biệt, mô đun G' và G'' của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl VFA lớn hơn rất nhiều so với blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl FA ở mọi tần số. Điều này cho

thấy vật liệu tổ hợp chứa tro bay biến tính có cấu trúc chặt chẽ hơn so với vật liệu chứa tro bay chưa biến tính. Nguyên nhân là do sự hình thành tương tác giữa tro bay biến tính VTMS với nền LDPE/EVA như các tương tác lưỡng cực – lưỡng cực và liên kết hydro, các hạt tro bay biến tính trộn lẫn và bám dính tốt hơn với nền LDPE/EVA. Do đó, tro bay biến tính có khả năng phân tán vào nền LDPE/EVA tốt hơn tro bay chưa biến tính. Hình 3

trình bày sự phụ thuộc của G' , G'' vào nhiệt độ tác động lên các mẫu vật liệu blend LDPE/EVA; vật

liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl FA và LDPE/EVA/10 %kl VFA.



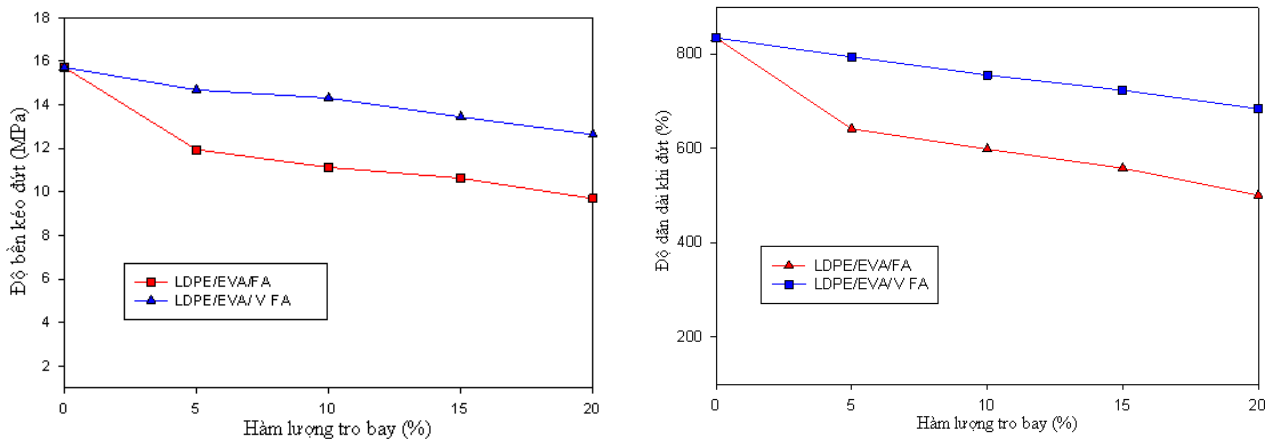
Hình 3: Sự biến thiên G' và G'' của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay theo nhiệt độ tác động

Từ hình 3 có thể thấy, khi nhiệt độ tăng, các giá trị G' và G'' của vật liệu tổ hợp đều giảm. Ở khoảng nhiệt độ $\geq 95^\circ\text{C}$, các giá trị G' và G'' của vật liệu tổ hợp chứa tro bay đều lớn hơn so với vật liệu blend LDPE/EVA. Vật liệu tổ hợp chứa tro bay chưa biến tính chỉ tăng nhẹ các giá trị G' và G'' , trong khi đó vật liệu tổ hợp chứa tro bay biến tính có giá trị G' và G'' lớn hơn rõ rệt. Điều đó chứng tỏ khả năng tương tác, trộn lẫn và bám dính tốt giữa tro bay biến tính với nền polyme đã cải thiện đáng kể mô đun trữ

động học và mô đun tổn hao của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/FA.

3.3. Tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay

Tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay bao gồm độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt được trình bày trên hình 4.



Hình 4: Độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay chưa biến tính và biến tính VTMS

Từ hình 4 có thể thấy, độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/FA và LDPE/EVA/VFA nhỏ hơn so với nền LDPE/EVA và giảm khi tăng hàm lượng tro bay. Sự giảm này là do sự kết tụ của các hạt tro bay với nhau trong nền polyme làm cho ứng suất tập trung ở các hạt tro bay trong quá trình kéo

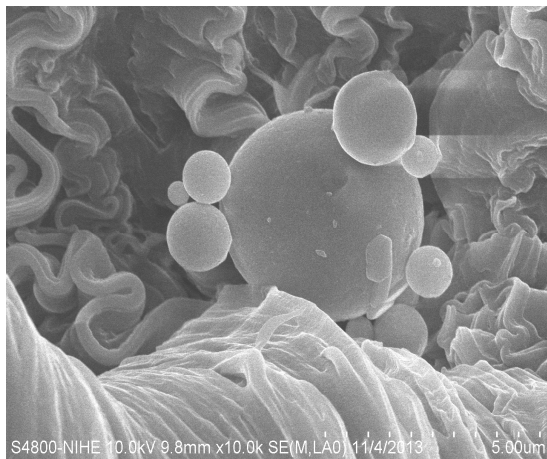
đứt và bị phá vỡ khi ứng suất đủ lớn. Ở hàm lượng 10 %kl VFA, độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/VFA tăng nhiều nhất so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/FA (28,57 %). Khi hàm lượng tro bay chưa biến tính và biến tính VTMS tăng, số lượng và kích thước các hạt kết tụ tăng, vì thế làm

giảm độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay. Độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay giảm khi tăng hàm lượng tro bay. Có thể giải thích hiện tượng này là do LDPE, EVA là các polyme có độ dẫn dài khá lớn, còn tro bay là một hợp chất vô cơ cứng, không dẫn. Khi đưa tro bay vào nền LDPE/EVA, tro bay và LDPE/EVA khó tương hợp với nhau, vì thế độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp giảm. Tro bay biến tính phân tán và tương tác tốt hơn với blend

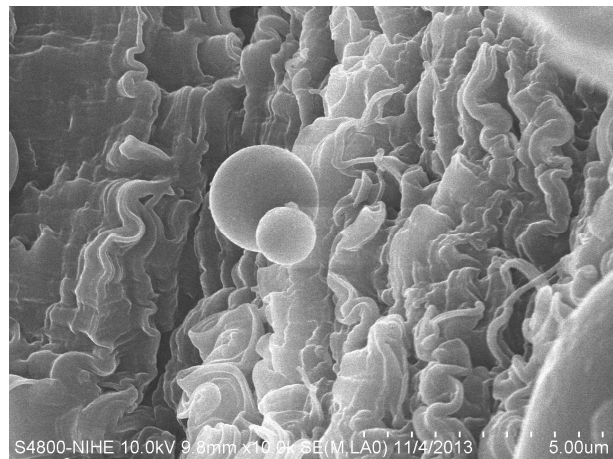
LDPE/EVA, do đó độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/VFA giảm ít hơn so với vật liệu LDPE/EVA/FA.

3.4. Hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay

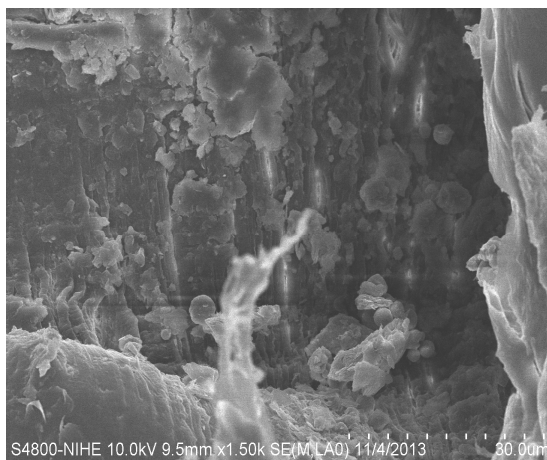
Hình 5 trình bày ảnh SEM chụp bề mặt kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay chưa biến tính và biến tính VTMS.



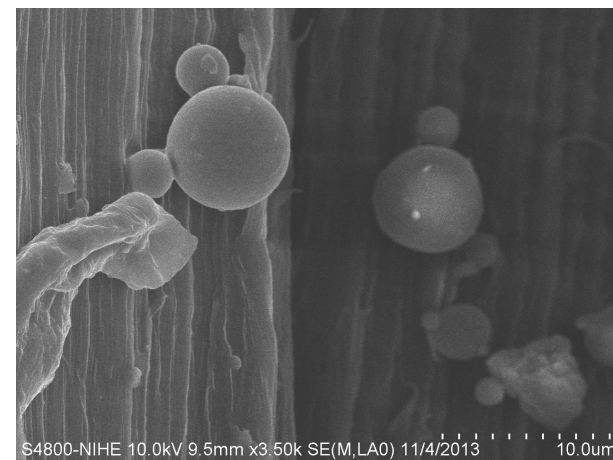
(A)



(B)



(C)



(D)

Hình 5: Ảnh SEM bề mặt kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl FA (A), LDPE/EVA/10 %kl VFA (B), LDPE/EVA/15 %kl FA (C) và LDPE/EVA/15 %kl VFA (D)

Hình 5A, 5C cho thấy các hạt tro bay chưa biến tính có sự co cụm, kết tụ trong nền polyme. Kích thước hạt tro bay trong khoảng từ 1 đến 5 μm. Sự co cụm các hạt tro bay là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm một số tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/FA.

Tro bay biến tính góp phần tăng rõ rệt độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp so với tro bay chưa biến tính. Nguyên nhân là do sau khi biến tính bằng hợp chất silan, các nhóm VTMS gắn trên bề mặt tro bay

tương tác tốt với polyme, làm cho các hạt VFA phân tán đồng đều hơn và giảm sự kết tụ trong polyme. Quan sát ảnh SEM chụp bề mặt kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl VFA (hình 5B, 5D), có thể thấy tro bay sau khi biến tính có kích thước nhỏ hơn, phân tán đồng đều hơn vào nền polyme [10]. Sự phân tán và tương tác tốt của tro bay biến tính trong nền polyme là nguyên nhân làm giảm sự kết tụ của tro bay và tăng một số tính chất của vật liệu tổ hợp như tính chất lưu biến, khả năng chống cháy,

tính chất cơ học.

4. KẾT LUẬN

Phổ hồng ngoại cho thấy sau khi biến tính tro bay bằng VTMS đã hình thành liên kết giữa VTMS với tro bay và VTMS đã được gắn trên bề mặt tro bay.

Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay có mô đun trữ động học (G') và mô đun tổn hao (G'') lớn hơn so với vật liệu blend LDPE/EVA. Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl VFA có mô đun G' và G'' lớn hơn rõ rệt so với vật liệu blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl FA.

Độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl VFA lớn hơn so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/10 %kl FA.

Ảnh SEM bề mặt kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay chưa biến tính và biến tính cho thấy tro bay biến tính phân tán vào blend LDPE/EVA đồng đều hơn so với tro bay chưa biến tính.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Đề tài hướng Khoa học vật liệu, cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, giai đoạn 2008-2010).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Muhammad J. Khan, Abdulhadi A. Al-Juhani, Anwar Ul-Hamid, Reyad Shawabkeh, Ibnelwaleed A. Hussein. *Effect of Chemical Modification of Oil Fly Ash and compatibilization on the Rheological and Morphological Properties of Low-Density*

Polyethylene Composites, J. Appl. Polym. Sci., **122(4)**, 2486-2496 (2011).

2. Vũ Minh Trọng, Thái Hoàng, Trần Thị Thanh Vân, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Thị Kim Dung. *Khả năng cháy nhốt, tính chất cơ lý, hình thái cấu trúc, độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay*, Tạp chí Hóa học, **51(2AB)**, 491-495 (2013).
3. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đình. *Phức chất*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
4. J. C. Anderson, H. A. Chapman. *Regio chemical switching of Mitsunobu cyclisation mode of vicinal diamines with pendant hydroxyl group*, Organic & Biomolecular Chemistry, **5(15)**, 2413-2422 (2007).
5. Nguyễn Hữu Đình, Đỗ Đình Răng. *Hóa học hữu cơ*, Nxb. Giáo dục (2006).
6. M. Roy, J. K. Nelson, R. K. MacCrone, L. S. Schadler. *Polymer Nanocomposite Dielectrics – The Role of the Interface*, <http://homepages.rpi.edu/~nelsoj/nanoface.pdf>.
7. Derrick S Dlamini, Ajay K Mishra and Bhekie B Mamba. *Comparative study of EVA-Cloisite 20A and heat-treated EVA-Cloisite 20A on heavy-metal adsorption properties*, (9 July 2012) <http://www.wrc.org.za>.
8. J. S. Sefadi, A. S. Luyt. *The morphology and properties of eva/malaysian empty fruit bunch composites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials (2011), DOI: 10.1177/0892705711421806.
9. Nguyễn Doãn Ý. *Giáo trình lưu biến học*, Nxb. Xây dựng Hà Nội (2005).
10. Hui, Shalmali, Chaki, Tapan K, Chattopadhyay, Santanu. *Dynamic and Capillary Rheology of LDPE-EVA-Based Thermoplastic Elastomer: Effect of Silica Nanofille*, Polymer Composites, **31(3)**, 377 (2010).

Liên hệ: Vũ Minh Trọng

Viện Khoa học cơ bản,
Trường Đại học Hàng hải Việt Nam
484 Lạch Tray, Ngô Quyền, Hải Phòng
Email: trongvm@gmail.com.