

Chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu compozit PVC/hỗn hợp than đen và tro bay biến tính

Nguyễn Duy Toàn¹, Trần Thị Thanh Vân², Đỗ Quang Thắm²,
Nguyễn Vũ Giang², Nguyễn Thuý Chinh², Thái Hoàng^{2*}

¹Đại học Công nghiệp Việt Trì

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

Đến Tòa soạn 04-8-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

In this paper, fly ash was modified by stearic acid and mixed with carbon black N330 (CB) in order to prepare PVC/MFA/CB composites (total amount of MFA and CB is 10 wt% in comparison with PVC weight). The effect of CB loading on the morphology, melt viscosity, mechanical and electrical properties of PVC/MFA/CB composites were studied. It was found that CB improved processing ability, tensile strength, and elongation at break of the PVC/MFA composites. If the ratio of CB/MFA in the PVC/MFA/CB composites is 50/50, the torque of PVC/MFA/CB composites decreased 16 % and elongation at break increased 11 %. Dielectric loss was decrease meanwhile dielectric constant, AC resistivity and breakdown voltage (dielectric strength) of the PVC/MFA/CB composites were increase as raising CB content.

Keywords. Polyvinylchlorua, PVC composite, carbon black N330, fly ash, dielectric constant, melt viscosity.

1. MỞ ĐẦU

Tro bay (fly ash – FA) là sản phẩm phế thải từ các nhà máy nhiệt điện có nhiều ưu điểm nổi bật như nhẹ, bền nhiệt, chống được co ngót kích thước, bền với nhiều loại hóa chất, giá thành rẻ. Tro bay được định hướng sử dụng làm chất độn cho polyme hoặc cao su [1, 2]. Điều này vừa đem lại hiệu quả kinh tế vừa có ý nghĩa lớn trong việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, do sự khác nhau về cấu trúc và bản chất hóa học giữa tro bay và polyme nên người ta thường phải biến tính bề mặt tro bay bằng các hợp chất thích hợp. Nhựa polyvinylclorua (PVC) có giá thành rẻ, nhiều tính năng vượt trội nên giúp PVC trở thành vật liệu lý tưởng cho hàng loạt ngành công nghiệp khác nhau như xây dựng dân dụng, kỹ thuật điện, viễn thông, dệt may, nông nghiệp, sản xuất ô tô, xe máy, giao thông vận tải, hàng không, y tế.... Những nghiên cứu gần đây về vật liệu compozit polyvinylclorua/tro bay (PVC/FA) đã chứng tỏ việc hữu cơ hóa bề mặt tro bay làm tăng khả năng phân tán của tro bay trong nền PVC và cải thiện một số tính chất của vật liệu [3-6]. Vật liệu compozit trên cơ sở nhựa PVC chứa 10 % tro bay biến tính axit stearic (MFA) có momen xoắn thấp hơn, độ bền kéo và độ dẫn dài khi đứt cao hơn so với vật liệu PVC/FA chưa biến tính [6]. A. L. G. Saad và cộng sự đã sử dụng than đen (CB) để chế tạo vật liệu

compozit PVC/CB. Kết quả cho thấy độ bền kéo, độ dẫn dài khi đứt, hằng số điện môi và tổn hao điện môi của vật liệu compozit PVC/CB tăng theo hàm lượng CB. Tuy nhiên khi hàm lượng CB lớn hơn 10% thì độ bền kéo, độ dẫn dài khi đứt lại giảm [7]. Nghiên cứu trên cũng chỉ ra rằng sự có mặt của chất hóa dẻo dioctylphthalat (DOP) làm giảm mạnh độ dẫn điện của vật liệu compozit PVC/CB [7]. Để định hướng sử dụng vật liệu compozit PVC/MFA làm vật liệu kỹ thuật điện, CB được thêm vào vật liệu compozit PVC chứa 10 % MFA. Vật liệu compozit PVC/MFA/CB được chế tạo theo phương pháp trộn nóng chảy. Khả năng chảy nhớt, các tính chất cơ, tính chất điện của vật liệu compozit PVC/MFA/CB được nghiên cứu để đánh giá khả năng gia công và ứng dụng của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Than đen (CB) N330, kích thước hạt từ 26-38 nm, có khối lượng riêng 1,7-1,9 g/cm³ (Trung Quốc). Axit stearic 96 % (Xilong Trung Quốc). Polyvinylclorua (PVC) dạng bột, màu trắng (SG660, TPC Vina, Đồng Nai, Việt Nam), hệ số K 65-67. Chất hoá dẻo dioctylphthalat (DOP) (Hàn Quốc). Hợp

chất cơ thiếc Irgastab 17M (Ciba-Geigy, Thụy Sĩ). Dầu đậu nành epoxy hoá có hàm lượng nhóm epoxy 15,2 % (Malaysia). Tro bay (FA) silo 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 3-10 μm , được biến tính bề mặt bằng axit stearic (3 % khối lượng so với FA) [8].

2.2. Hóa dẻo và ổn định PVC

Bột PVC nguyên sinh được trộn đều với các chất hoá dẻo, chất ổn định nhiệt: dầu đậu nành epoxy hoá (2% khối lượng so với bột PVC), DOP (30 % khối lượng so với bột PVC), cơ thiếc (1,5 % khối lượng so với bột PVC) [6, 7]. Hỗn hợp được ủ 5 giờ ở 85 °C trong tủ sấy có không khí đối lưu thu được bột PVC khô và tơi.

2.3. Chế tạo vật liệu composit PVC/hỗn hợp than đen và tro bay biến tính axit hữu cơ

Trộn đều bột PVC đã ủ khô với bột CB và MFA (tổng khối lượng CB và MFA chiếm 10 %). Hỗn hợp được nạp vào buồng trộn của thiết bị trộn nội Haake (Đức) đã gia nhiệt đến 175 °C, tốc độ quay của roto 60 vòng/phút. Sau 6 phút trộn nóng chảy, hỗn hợp được lấy ra khỏi buồng trộn và nhanh chóng ép phẳng trên máy ép thủy lực Toyoseiki (Nhật Bản) ở 190 °C với lực ép 10÷13 MPa. Mẫu sau khi ép được để nguội về nhiệt độ phòng và bảo quản ở điều kiện chuẩn ít nhất 120 giờ trước khi xác định các tính chất. Các mẫu vật liệu composit PVC/MFA, PVC/MFA/CB có tỷ lệ khối lượng CB/MFA là 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50 đều được chế tạo theo quy trình nêu trên (các mẫu lần lượt được ký hiệu PFC0, PFC10, PFC20, PFC30, PFC40, PFC50). Ở đây, CB được sử dụng để hỗ trợ khả năng gia công và một số tính chất của vật liệu composit PVC/MFA, vậy nên tỉ lệ CB/MFA được lựa chọn tối đa là 50/50.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

Khả năng chảy nhớt của vật liệu được nghiên cứu qua việc theo dõi momen xoắn nhờ phần mềm Polylab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội Haake (Đức).

Tính chất cơ học của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên thiết bị đo cơ lý đa năng Zwick (Đức) với tốc độ kéo 100 mm/phút, ở nhiệt độ 23 ± 2 °C.

Hằng số điện môi, tổn hao điện môi và điện trở suất xoay chiều (AC resistivity, ρ_{AC}) được xác định bằng thiết bị Agilent model E4980A (Hoa Kỳ) với hệ điện cực 16451B dùng cho chất điện môi rắn, theo

tiêu chuẩn ASTM D150.

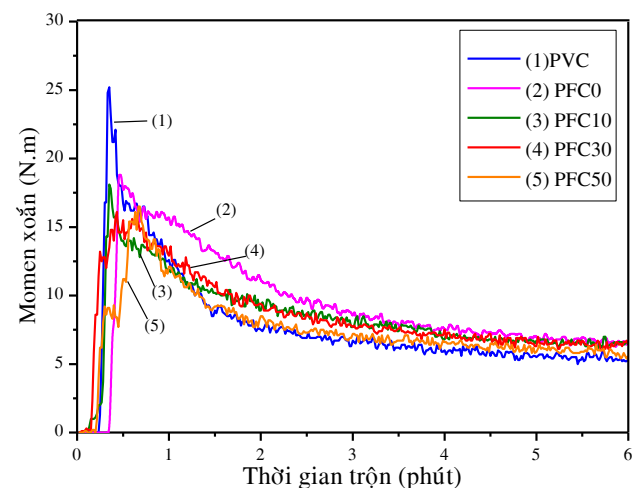
Điện áp đánh thủng được xác định trên thiết bị AИИ-70 (Nga), theo tiêu chuẩn ASTM D149, sử dụng nguồn điện xoay chiều 50 Hz, tốc độ tăng điện áp 1 kV/sec, ở nhiệt độ phòng, độ ẩm khoảng 60 %.

Các nghiên cứu trên được tiến hành tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit PVC/MFA có và không có CB

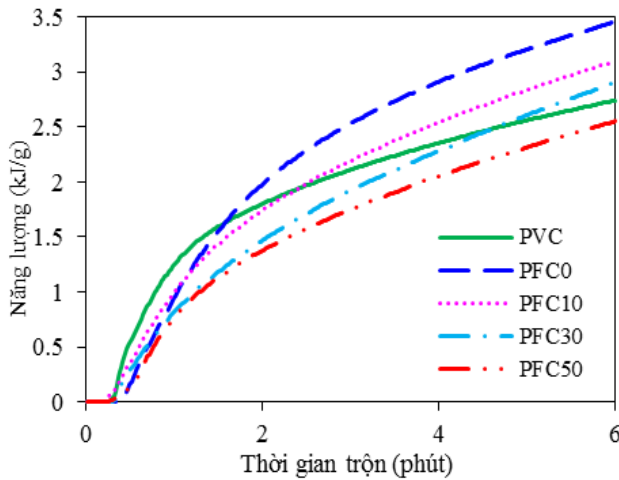
Hình 1 và 2 là giản đồ momen xoắn và giản đồ năng lượng trộn nóng chảy của các vật liệu composit PVC/MFA/CB. Có thể thấy cả momen xoắn và năng lượng trộn của vật liệu composit PVC/MFA/CB giảm so với vật liệu composit PVC/MFA. Khi tỷ lệ khối lượng CB/MFA đạt từ 40/60÷50/50 thì năng lượng trộn nóng chảy của vật liệu composit PVC/MFA/CB thấp hơn nhựa nền PVC.



Hình 1: Giản đồ momen xoắn của PVC, vật liệu composit PVC/MFA và PVC/MFA/CB

Để có thể nhận xét dễ dàng hơn, bảng 1 trình bày mô men xoắn ổn định (tính trung bình từ 5,4÷6 phút trộn) đối với các vật liệu composit. Kết quả cho thấy khi tăng dần tỷ lệ khối lượng CB/MFA, momen xoắn ổn định của vật liệu composit PVC/MFA/CB giảm tương ứng từ 6 % tới 16 % so với vật liệu composit PVC/MFA. Có thể lý giải điều này là do CB với kích thước rất nhỏ làm tăng sự truyền nhiệt và trơn trượt giữa tro bay biến tính và PVC trong quá trình trộn nóng chảy [10], dẫn tới sự giảm ma sát nội trong suốt quá trình trộn nóng chảy các mẫu PVC/FA/CB. Đặc biệt là khi tăng tỉ lệ CB, mô men xoắn ổn định của vật liệu càng giảm. Điều này

chứng tỏ sự có mặt của CB giúp cải thiện khả năng gia công của vật liệu composit PVC/MFA.



Hình 2: Giảm độ năng lượng trộn nóng chảy của vật liệu composit PVC/MFA và PVC/MFA/CB

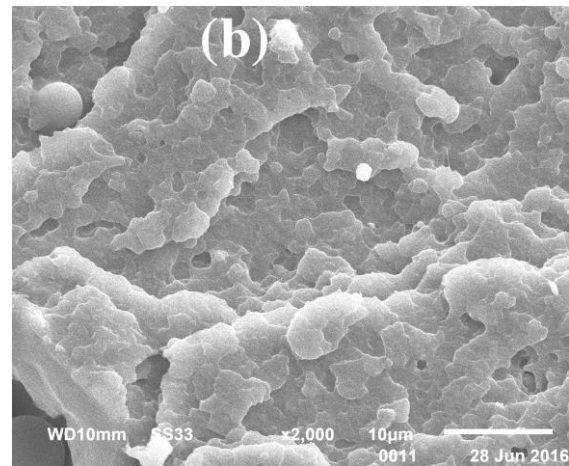
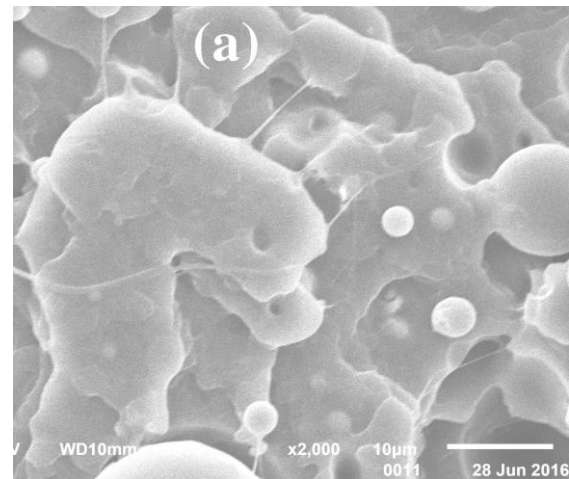
Bảng 1: Momen xoắn ổn định của PVC, vật liệu composit PVC/MFA và PVC/MFA/CB

Tên mẫu	% CB	% MFA	Momen xoắn ổn định (N.m)
PVC	0	0	5,41
PFC0	0	10,0	6,93
PFC10	1,0	9,0	6,52
PFC20	2,0	8,0	6,48
PFC30	3,0	7,0	6,43
PFC40	4,0	6,0	6,02
PFC50	5,0	5,0	5,81

3.2. Hình thái cấu trúc của vật liệu composit PVC/MFA có và không có CB

Hình 3 là ảnh SEM bề mặt đứt gãy của vật liệu composit PFC0 và PFC50. Nhận thấy các hạt MFA bám dính tốt với nền nhựa PVC và phân tán khá đồng đều. So sánh ảnh SEM hai mẫu có thể thấy rõ sự khác biệt khi thêm CB vào vật liệu PVC/MFA. Cụ thể, ở hình 3a có bề mặt gồ ghề, nhiều lỗ trống lớn còn hình 3b có bề mặt đồng đều hơn với các lỗ trống nhỏ hơn. Các lỗ trống xuất hiện trên bề mặt đứt gãy của vật liệu chính là các hạt tro bay bị tách ra và để lại lỗ trống. Điều này cho thấy CB đã giúp các hạt MFA phân tán đồng đều hơn với kích thước nhỏ hơn trong nền PVC, làm tăng tương tác và bám dính giữa MFA với nhựa nền PVC. Vì vậy, vật liệu PVC/MFA/CB có cấu trúc chặt khít hơn và bền

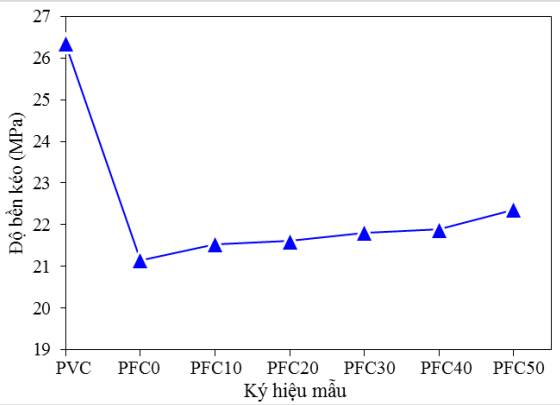
vững hơn dưới tác dụng của ứng suất kéo.



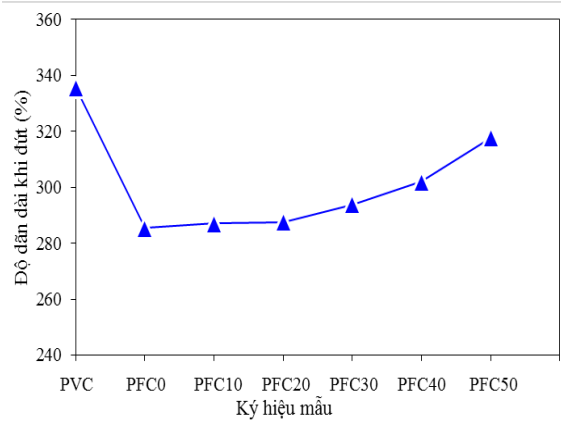
Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu composit PFC0 (a) và PFC50 (b)

3.3. Tính chất cơ học của vật liệu composit PVC/MFA có và không có CB

Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composit PVC/MFA và PVC/MFA/CB được thể hiện trên hình 4 và 5. Kết quả cho thấy, độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit PVC/MFA/CB đều tăng theo hàm lượng CB, trong đó vật liệu composit PFC50 (tỷ lệ khối lượng CB/MFA là 50/50) có độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt tăng nhiều nhất, tăng lần lượt 6% và 11% so với vật liệu PFC0 (không chứa CB). Có thể lý giải, khi các hạt CB cấu trúc dạng chuỗi xâm nhập vào các khe trống giữa MFA với nhựa nền PVC, bề mặt hữu cơ của CB sẽ tạo ra các cầu nối giữa nền nhựa PVC với các gốc axit trên bề mặt MFA [7], làm giảm các lỗ trống trong cấu trúc của vật liệu (như trên hình 3) dẫn tới tăng độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của vật liệu.



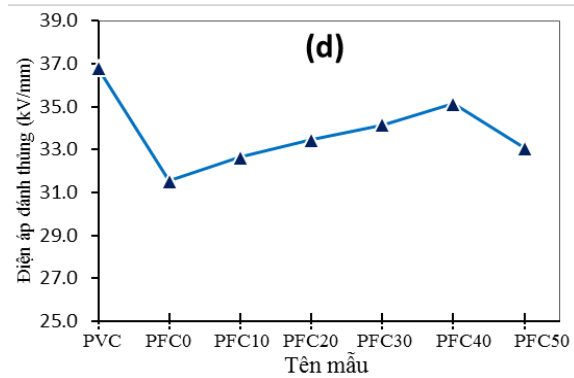
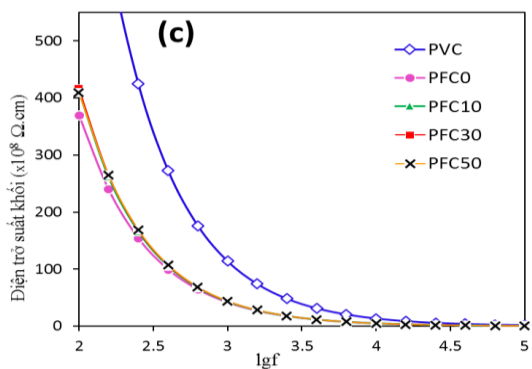
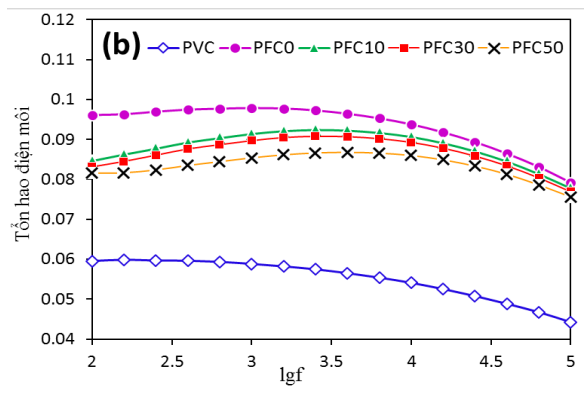
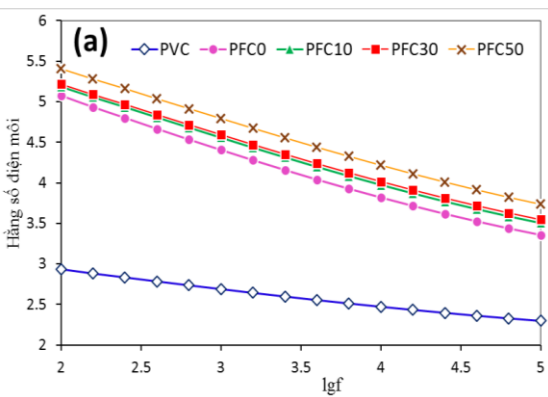
Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng than đen tới độ bền kéo của vật liệu compozit PVC/MFA/CB



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng than đen tới độ dẫn dài khi đứt của vật liệu compozit PVC/MFA/CB

Bảng 2: Hằng số điện môi, tổn hao điện môi, điện trở suất khối và điện áp đánh thủng của vật liệu PVC/MFA/CB

Tên mẫu	Hằng số điện môi	Tổn hao điện môi	Điện trở suất khối ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Điện áp đánh thủng (kV/mm)
PVC	2,69	$5,88 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{10}$	36,80
PFC0	4,41	$9,79 \times 10^{-2}$	$4,19 \times 10^9$	31,54
PFC10	4,52	$9,35 \times 10^{-2}$	$4,27 \times 10^9$	32,64
PFC20	4,56	$9,13 \times 10^{-2}$	$4,34 \times 10^9$	33,45
PFC30	4,59	$8,97 \times 10^{-2}$	$4,38 \times 10^9$	34,15
PFC40	4,75	$8,91 \times 10^{-2}$	$4,40 \times 10^9$	35,14
PFC50	4,79	$8,54 \times 10^{-2}$	$4,41 \times 10^9$	33,06



Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng than đen tới hằng số điện môi (a), tổn hao điện môi (b), điện trở suất khối (c) và điện áp đánh thủng (d) của vật liệu PVC/MFA/CB

3.4. Tính chất điện của vật liệu compozit PVC/MFA có và không có CB

Hằng số điện môi (ϵ), tổn hao điện môi (tg δ), điện trở suất khối và điện áp đánh thủng (E_{dt}) của vật liệu compozit PVC/MFA và PVC/MFA/CB được thể hiện trên bảng 2 và hình 6. Vật liệu compozit PVC/MFA/CB có hằng số điện môi, điện trở suất và điện áp đánh thủng tăng trong khi tổn hao điện môi giảm so với PVC/MFA. Do khả năng phân cực cao tại bề mặt của các hạt CB so với chất nền [11], nên khi tăng hàm lượng CB, nghĩa là tăng diện tích bề mặt phân cách pha giữa CB với chất nền, làm tăng hằng số điện môi chung của vật liệu. Khi tăng hàm lượng CB thì đồng thời hàm lượng MFA giảm, nên giảm sự kết tụ của các hạt tro bay là nguyên nhân gây nên các khuyết tật bên trong nền nhựa PVC, dẫn tới điện trở suất và điện áp đánh thủng của vật liệu compozit PVC/MFA/CB tăng lên so với PVC/MFA. Tuy nhiên, khi hàm lượng CB lớn hơn 50 % so với MFA sẽ xảy ra sự co cụm của các chuỗi cacbon liên kề nhau, tạo ra những đường ngầm cho các electron di chuyển qua nền nhựa PVC nên điện áp đánh thủng giảm [10].

4. KẾT LUẬN

1. Vật liệu compozit PVC/hỗn hợp than đen N330 và tro bay biến tính có momen xoắn và năng lượng trộn nóng chảy thấp hơn so với vật liệu compozit PVC/tro bay biến tính.

2. Sự có mặt của than đen N330 cũng làm tăng độ bền kéo và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu compozit PVC/MFA/CB so với PVC/MFA.

3. Khi tỷ lệ khối lượng than đen so với tro bay biến tính tăng dần, độ bền kéo và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu compozit PVC/MFA/CB đều tăng.

4. Hằng số điện môi, điện trở suất khối và điện áp đánh thủng của vật liệu compozit PVC/MFA/CB tăng và tổn hao điện môi giảm so với vật liệu PVC/MFA. Riêng PVC nguyên sinh có điện áp đánh thủng cao hơn so với các loại vật liệu compozit nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Trọng Minh. *Dự án nhà máy chế biến tro bay nhiệt điện*, Tạp chí Hoạt động Khoa học Công nghệ,

- 4, 29-31 (2007).
- Gai Guo-Sheng, Yang Yu-Fen, Cai Zhen-Fang, Chen Qing-Ru. *Surface modification of purified fly ash and application in polymer*, Journal of Hazardous Materials, **B133**, 276-282 (2006).
 - E. M. Vander Merwe, C. L. Mathebula, L. C. Prinsloo. *Characterization of the surface and physical properties of South African coal fly ash modified by sodium lauryl sulphate (SLS) for applications in PVC composites*, Powder Technology **266**, 70-78 (2014).
 - Ping Zhang, Nina Yao, Lixian Song, Ming Kang, Zhongyuan Lu, Rong Zheng. *Stearic acid coating on circulating fluidized bed combustion fly ashes and its effect on the mechanical performance of polymer composites*, Applied Surface Science, **279**, 109-115 (2013).
 - Thái Hoàng, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Quang Thâm, Trần Thị Thanh Vân. *Một số tính chất cơ, hình thái cấu trúc và khả năng chống cháy của vật liệu tổ hợp poly vinylclorua/tro bay biến tính bằng hợp chất silan*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **51(5)**, 627-633 (2013).
 - Thái Hoàng, Trần Thị Thanh Vân, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thúy Chinh, Đỗ Quang Thâm. *Nghiên cứu ảnh hưởng của tro bay biến tính axit hữu cơ đến một số tính chất và khả năng chống cháy của poly vinylclorua có hóa dẻo*, Tạp chí Hóa học, **61(6)**, 709-713 (2013).
 - A. L. G. Saad, H. A. Aziz, O. I. H. Dimitry. *Studies of electrical and mechanical properties of poly(vinyl chloride) mixed with electrically conductive additives*. J. Appl. Polym. Sci., **91(3)**, 1590-1598 (2004).
 - Do Quang Tham, Nguyen Thi Thu Trang, Nguyen Thuy Chinh, Tran Thi Mai, Nguyen Vu Giang, Nguyen Thi Kim Dung, Thai Hoang. *Fabrication and characterization of masterbatches made from poly(vinyl chloride) and modified fly ash*. Viet Nam Journal of Chemistry, **54(2)**, 218-223 (2016).
 - N. L. Singh, Dolly Singh, Anjum Qureshi, Chaitali Gavade, D. K. Avasthi. *Electrical and thermal studies on the polyvinylchloride/carbon black composites induced by high energy ion beam*, Integrated Ferroelectrics, **117**, 85-96 (2010).
 - Cheng-Ho Chen, Hsin-Chiung Li, Chih-Chun Teng, Chien-Hsin Yang. *Fusion, electrical conductivity, thermal, and mechanical properties of rigid poly(vinylchloride) (PVC)/carbon black (CB) composites*, J. Appl. Polym. Sci., **99(5)**, 2167-2173 (2006).
 - K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica. *Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites*, J. Appl. Phys., **53(10)**, 6867 (1982).

Liên hệ: **Thái Hoàng**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: hoangth@itt.vast.vn; Điện thoại: 0983587520.