

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHẢY NHỐT, TÍNH CHẤT CƠ LÝ VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT HDPE/TRO BAY

Đến Tòa soạn 3-7-2009

THÁI HOÀNG¹, VŨ MINH ĐỨC¹, NGUYỄN VŨ GIANG¹,
ĐỖ QUANG THẨM¹, NGUYỄN HỒNG QUYỀN²

¹Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

The polymer composites of HDPE/FA and HDPE/MFA (high density polyethylene/fly ash and modified fly ash) with different content of FA and MFA fillers were prepared by melt mixing in a Haake Rheomixer. The relative melt viscosity of the HDPE/FA and HDPE/MFA composites was increased with increasing FA and MFA content added into HDPE. The mechanical properties of the HDPE/FA and HDPE/MFA composites were lower than those of HDPE and decreased with increasing FA and MFA content. In comparison, the relative melt viscosity of those composites was smaller than the HDPE/FA composites and the HDPE/MFA composites had higher mechanical properties than HDPE/FA composites with the same content of the fillers. The electric properties (volume resistivity and dielectric strength) of the composites were also studied. The results showed that both FA and MFA decreased electric insulation of HDPE. However, the composites of HDPE/FA could be still good electric insulation materials.

I - MỞ ĐẦU

Tro bay là sản phẩm phụ thu hồi từ bộ phận khí thải của các nhà máy nhiệt điện do quá trình đốt cháy nhiên liệu - bột than [1]. Thành phần chính của tro bay là các oxit SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO và được phân loại C và F tương ứng với hàm lượng CaO trên và dưới 5% [2, 3]. Hiện nay ở Việt Nam sản lượng tro bay hàng năm thải ra từ các nhà máy nhiệt điện khoảng 1,3 triệu tấn và có thể tăng lên 2,3 triệu tấn vào năm 2010 [2]. Nó được thải ra các bãi thải của nhà máy và chỉ một số lượng nhỏ tro bay đã qua tuyển được tái sử dụng làm vật liệu xây dựng như chất độn cho xi măng và bê tông [1- 5]. Vì vậy, việc nghiên cứu sử dụng tro bay trong các lĩnh vực khác nhau là rất cần thiết, không chỉ có ý nghĩa về mặt kinh tế từ việc tái sử dụng tro bay mà còn hạn chế ô nhiễm môi trường. Polyme nhiệt dẻo

như PE, PP là những hợp chất cao phân tử có giá thành khá cao, vì vậy, người ta thường thêm vào chúng các chất phụ gia có giá thành thấp hơn, phổ biến nhất là các chất độn vô cơ [6]. Với đặc điểm kích thước hạt rất nhỏ và mịn (cỡ vài μm [6]) nên tro bay có khả năng sử dụng làm chất độn thay thế cho các chất độn truyền thống như CaCO_3 , као lanh, bột talc trong lĩnh vực chế tạo vật liệu compozit nền nhựa nhiệt dẻo. Để tăng khả năng phân tán và tương hợp của tro bay với nền nhựa nhiệt dẻo, tro bay cần được biến tính bề mặt bằng các hợp chất hữu cơ. Biến tính tro bay bằng các hợp chất silan hữu cơ tạo cho nó khả năng ưa hữu cơ hơn và cải thiện đáng kể tính chất cơ lý của vật liệu polyme compozit [8, 9].

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit trên cơ sở polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) và tro bay Nhà máy nhiệt

điện Phả Lại. Khả năng gia công của vật liệu composit được đánh giá theo giản đồ mô men xoắn — thời gian trộn trong quá trình chế tạo vật liệu ở trạng thái nóng chảy. Các tính năng cơ lý, tính chất điện của vật liệu cũng được xác định để định hướng sử dụng chúng.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

- Tro bay 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%. HDPE là sản phẩm của hãng ExxonMobil (Á rập Xê út) có nhiệt độ nóng chảy 140 - 145°C. Vinyl trimetoxi silan 98% (VTMS), sản phẩm thương mại của Trung Quốc có công thức $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Axit nitric 65% HNO_3 (Trung Quốc), axit axetic CH_3COOH (Đài Loan), etanol 95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Trung Quốc).

2. Biến tính tro bay, chế tạo mẫu và xác định các tính chất

- Tro bay được sấy khô và oxy hóa bằng axit HNO_3 để loại bỏ tạp chất, sau đó được rửa sạch và sấy khô. Thủy phân VTMS: hỗn hợp gồm VTMS, axit axetic, etanol (đã tính toán trước) được khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ 50°C. Đưa tro bay đã qua xử lý axit vào dung dịch silan đã thủy phân ở trên và khuấy trong 2 giờ ở 50°C. Sau đó, lọc rửa hỗn hợp và sấy khô tro bay trong chân không ở 100°C trong 4 giờ.

- HDPE và tro bay (biến tính và chưa biến tính) với các hàm lượng từ 5 đến 20% (so với tổng khối lượng) được trộn trên thiết bị trộn nội Haake ở 170°C với tốc độ quay 50 vòng/phút trong thời gian 5 phút. Hỗn hợp nhựa nóng chảy được lấy ra và ép phẳng trên máy ép gia nhiệt ở 170°C trong 3 phút với áp lực 10 - 15 MPa. Mẫu được làm nguội và bảo quản ở điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất.

- Độ nhớt chảy tương đối của vật liệu composit trên được đánh giá theo giản đồ mômen xoắn-thời gian trộn ghi bởi phần mềm PolyLab 4.1 kết nối với thiết bị trộn nội Haake trong quá trình trộn ở trạng thái nóng chảy (170 °C).

- Các tính chất cơ lý như giới hạn chảy, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt được đo trên máy kéo đứt WMP của Đức, theo tiêu chuẩn ASTM D638.

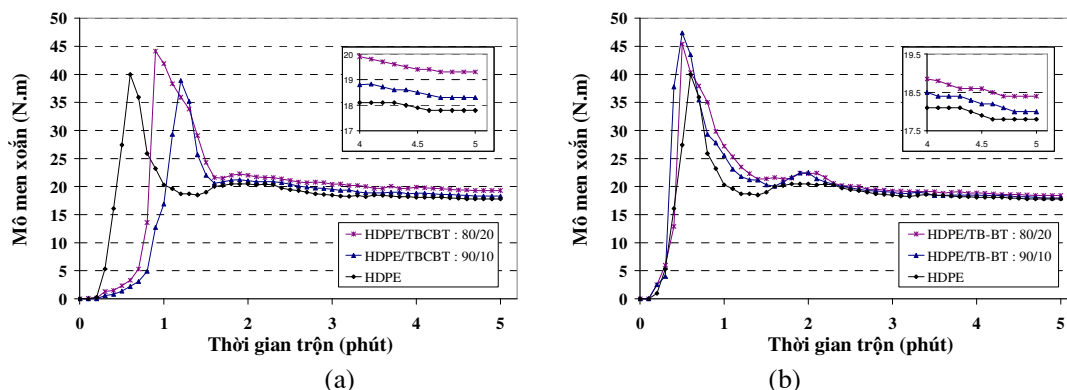
- Điện trở suất khối của vật liệu composit được xác định bằng phương pháp 3 điện cực theo tiêu chuẩn ASTM D257, với điện áp một chiều 1000 V và thiết bị đo dòng một chiều Vibrating Reed Electrometer TR-8410 của hãng Takeda Ricken (Nhật Bản). Điện áp đánh thủng được xác định trên thiết bị Аии - 70 (Nga), sử dụng dòng điện xoay chiều 50 Hz với tốc độ tăng điện áp 1 kV/giây.

Toàn bộ phần thực nghiệm trên được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit HDPE/tro bay

Khả năng chảy nhớt của HDPE và vật liệu composit HDPE/tro bay chưa biến tính và tro bay biến tính (HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT) được đánh giá theo giản đồ mô men xoắn - thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy (hình 1). Nhìn chung, mô men xoắn của các vật liệu tăng sau khi nạp liệu và đóng buồng trộn, sau đó mô men xoắn giảm do sự chảy mềm của polyme và đạt đến trạng thái ổn định. Hình 1 (a và b) cho thấy sau khi trộn được gần 2 phút, HDPE bắt đầu nóng chảy. Khi đó các hạt tro bay phân tán vào nền polyme làm giảm sự linh động và sự chảy nhớt của HDPE, vì thế làm tăng ma sát nội hay tăng mô men xoắn của vật liệu. Ở hàm lượng tro bay khảo sát ($\leq 20\%$), mô men xoắn của tổ hợp HDPE/tro bay tăng theo hàm lượng tro bay. Sự tăng lên của mô men xoắn cho thấy vật liệu composit HDPE/tro bay khó gia công hơn khi tăng hàm lượng tro bay. Mô men xoắn ổn định của vật liệu HDPE/TB-BT (hình 1b) nhỏ hơn so với vật liệu HDPE/TBCBT (hình 1a) với cùng hàm lượng tro bay (xem cửa sổ phóng to trên 2 hình 1a và 1b). Như vậy, biến tính bề mặt các hạt tro bay đã tạo cho nó khả năng ưa hữu cơ hơn, bề mặt của hạt tro bay trở nên trơn hơn và dễ dàng phân tán vào nền polyme.



Hình 1: Giảm độ mô men xoắn theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy của HDPE và vật liệu composit HDPE/tro bay

2. Tính chất cơ lý của vật liệu composit HDPE/tro bay

Bảng 1 trình bày các kết quả đo tính chất cơ lý của vật liệu composit HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT. Khi sử dụng tro bay chưa biến tính, các tính chất cơ lý của vật liệu suy giảm nhanh theo hàm lượng tro bay. Độ dẫn dài khi đứt giảm từ 840% xuống còn 310%, độ bền kéo đứt giảm mạnh từ 38,5 MPa xuống còn 14,6 MPa khi hàm lượng tro bay tăng từ 0 đến 20% (0% ứng với HDPE ban đầu). Sự suy giảm các tính chất cơ lý của vật liệu HDPE/TB thông thường có liên quan đến sự tách pha và kết tụ của các hạt tro bay (chất độn) giảm tính liên tục của vật liệu nền HDPE.

Khi sử dụng tro bay biến tính, các tính chất cơ lý của vật liệu composit HDPE/TB-BT suy

giảm ít hơn so với vật liệu HDPE/TB ở cùng hàm lượng chất độn. Độ dẫn dài khi đứt giảm chậm hơn, từ 785% xuống 485%, còn độ bền khi đứt giảm từ 24,8 MPa xuống 15,9 MPa khi hàm lượng tro bay biến tính tăng từ 5% đến 20%. VTMS gắn kết trên bề mặt của các hạt tro bay đã tăng khả năng liên kết, phân tán và tương hợp giữa các hạt tro bay với pha nền HDPE. Vì thế, các tính chất cơ lý của vật liệu HDPE/TB-BT đều cao hơn so với vật liệu HDPE/TBCBT với cùng hàm lượng chất độn.

Giới hạn chảy của hai loại composit này đều giảm khá tuyến tính theo hàm lượng tro bay và có giá trị khác nhau không nhiều. Nhìn chung, vật liệu composit sử dụng tro bay biến tính có tính chất cơ lý tốt hơn so với vật liệu composit sử dụng tro bay chưa biến tính.

Bảng 1: Các tính chất cơ lý của vật liệu composit HDPE/tro bay

Hàm lượng tro bay, %	Độ dẫn dài khi đứt, %		Giới hạn chảy, MPa		Độ bền kéo đứt, MPa	
	TBCBT	TB-BT	TBCBT	TB-BT	TBCBT	TB-BT
0	840	-	25,0	-	38,5	-
5	740	785	24,6	24,9	23,8	24,8
10	700	750	24,2	24,6	18,7	19,8
15	500	630	23,9	24,2	15,5	17,4
20	310	485	23,5	23,9	14,6	15,9

3. Tính chất điện của vật liệu composit HDPE/tro bay

Bảng 2 cho thấy, điện trở suất khối của vật

liệu composit HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT giảm theo hàm lượng tro bay và có giá trị lớn trong khoảng $10^{14} \Omega.cm$, giá trị này nhỏ hơn so

với điện trở suất khối của HDPE một bậc mũ ($4,5.10^{15} \Omega.cm$). Khi trộn tro bay và tro bay biến tính với HDPE, vì tro bay có khả năng hút ẩm nên đã làm giảm điện trở suất khối của HDPE. Cũng như điện trở suất khối, điện áp đánh thủng của vật liệu HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT

giảm theo hàm lượng tro bay, tro bay biến tính và có giá trị nằm trong khoảng 190 - 210 kV/cm. Sự giảm điện áp đánh thủng này có thể do sự xuất hiện độ các khuyết tật nhỏ và sự kết tụ của các hạt tro bay.

Bảng 2: Các tính chất điện của vật liệu composit HDPE/tro bay

Hàm lượng Tro bay, %	Điện trở suất khối, $\Omega.cm$		Điện áp đánh thủng, kV/cm	
	TB	TB-BT	TB	TB-BT
0	$4,5.10^{15}$	-	215	-
5	$5,1.10^{14}$	$5,2.10^{14}$	213	210
10	$4,3.10^{14}$	$4,2.10^{14}$	209	207
15	$4,0.10^{14}$	$3,1.10^{14}$	200	199
20	$2,5.10^{14}$	$1,3.10^{14}$	199	196

Qua các phân tích trên có thể thấy tro bay làm giảm các tính năng cách điện của HDPE nhưng trong giới hạn hàm lượng $\leq 20\%$, các tính năng cách điện của vật liệu composit giảm không nhiều và có thể dùng làm vật liệu cách điện [10].

IV - KẾT LUẬN

- Độ nhớt chảy tương đối của vật liệu composit HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT lớn hơn so với HDPE khi tăng hàm lượng tro bay và khả năng gia công vật liệu composit HDPE/TB-BT dễ dàng hơn HDPE/TBCBT.

- Tính chất cơ lý của vật liệu composit HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT giảm khi tăng hàm lượng chất độn. Vật liệu HDPE/TB-BT có các tính chất cơ lý tốt hơn so với vật liệu HDPE/TBCBT với cùng hàm lượng chất độn. Biến tính tro bay bằng VTMS làm tăng khả năng tương tác của các hạt tro bay với nền HDPE.

- Khả năng cách điện của vật liệu composit HDPE/TBCBT và HDPE/TB-BT nhỏ hơn so với HDPE, tuy nhiên khi hàm lượng tro bay nhỏ hơn 20%, vật liệu composit này vẫn có tính năng cách điện tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. S. Potgieter-Vermaak, J. H. Potgieter, R.

A. Kruger, Z. Spolnik, R. van Grieken. Fuel 84, 2295 - 2300 (2005).
 2. <http://www.tchdkh.org.vn/tchitiet.asp?code=2500>
 3. C. Alkan, M. Arslan, M. Cici, M. Kaya, M. Aksoy. Resources, Conservation and Recycling 13, 147 - 154 (1995).
 4. S. F. U. Ahmed. Construction and Building Materials 21, 1088 - 1097 (2007).
 5. K. Zabielska. Adamska, Geotextiles and Geomembranes 24, 91 - 102 (2006).
 6. J. Y. Hwang, Beneficial Use of Fly ash, www.netl.doe.gov/publications/
 7. Yu-Fen Yang, Guo-Sheng Gai, Zhen-Fang Cai and Qing-Ru Chen. Journal of Hazardous Materials, Vol. 133(1-3), 276-282 (2006).
 8. U. Atikler, D. Basalp, F. Tihminliođlu. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102(5), 4460 - 4467 (2006).
 9. X. Huang, J. Y. Hwang and J. M. Gillis, Journal of Minerals & Materials Characterization and Engineering, Vol. 2 (1), 11 - 31 (2003).
 10. Từ điển Bách khoa Việt Nam, tập 1, 414, 801 (1995).

