

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT, CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ POLYETYLEN VÀ BÃ THẢI PHOTPHOGYP BIẾN TÍNH HỮU CƠ

Thái Hoàng, Đỗ Quang Thắm, Nguyễn Vũ Giang

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

Đến Tòa soạn 3-5-2010

Abstract

This report dealt with using phosphogypsum (PG) waste as filler for high density polyethylene (HDPE) based composites. PG was modified by stearic acid and denoted as MPG. The composites of HDPE/MPG and HDPE/unmodified PG were prepared by melt mixing in a Haake Rheomixer. The presence of polyethylene grafted with acrylic acid (PEg) was used as a coupling agent for PG and HDPE. The obtained results showed that unmodified PG (UPG) strongly reduced mechanical properties of HDPE. But in comparison, the mechanical properties of HDPE/MPG were higher than those of HDPE/UPG composites with the same filler amount because MPG was more organophilic than UPG. The Haake torques indicated that both MPG and PEg increased melt viscosity of PE. PEg enhanced the dispersion and adhesion of MPG in PE matrix as expressed by SEM images. PEg also improved the mechanical properties of HDPE/MPG composites. The HDPE - based composites using both MPG and PEg exhibited higher thermal stability than neat HDPE.

Keywords: phosphogypsum, HDPE-based composite, organophilic.

1. MỞ ĐẦU

Photphogyp (PG) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất phân bón DAP từ quặng photphat bằng phương pháp ướt (wet process) [1 - 4]. Hiện nay, trên thế giới trung bình mỗi năm có trên 100 triệu tấn PG được thải ra môi trường [1, 5]. Phế thải này chủ yếu được chôn lấp và thải bỏ gần khu vực nhà máy sản xuất, điều đó đồng thời cần phải xây dựng bãi chứa, hoặc được thải xuống biển [1 - 3]. Trong thành phần của bã thải này có chứa nhiều axit dư, nhiều chất phóng xạ, các kim loại nặng. Do vậy, chất thải PG thường được tái sử dụng trong việc cải tạo đất trồng và làm phụ gia cho sản xuất xi măng, tấm ốp, vách trong xây dựng [1 - 8]. Ở các nước phát triển PG phế thải được thu hồi và xử lý làm sạch để có thể làm chất độn cho các loại polyme PVC, PE...[9 - 11]. Tuy nhiên, vì bản chất của PG là không ưa hữu cơ và ít có tương tác với nền polyme nên PG cần được biến tính để giảm tính ưa nước và tăng khả năng ưa hữu cơ [10]. Từ đó khắc phục được nhược điểm khi sử dụng chất độn này cho các nền polyme. Với mục đích đó, chúng tôi sử dụng PG [12] (một sản phẩm đã qua xử lý của Công ty Namhae, Hàn Quốc) và biến tính hữu cơ PG làm chất độn cho nhựa PE, chất tương hợp PE ghép axit acrylic (PEg) khi chế tạo và nghiên cứu tính chất và cấu trúc của vật liệu compozit PE/PEg/PG biến tính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Polyetylen (PE) tỷ trọng cao ở dạng hạt - sản phẩm thương mại của hãng LG (Hàn Quốc), tỷ trọng 0,96, chỉ số chảy 2,5 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 2,16 kg. Chất tương hợp: polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp ghép axit acrylic (AA), (viết tắt là PEg) ở dạng hạt, hàm lượng AA ghép vào PE 0,45%, được sản xuất tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Photphogyp (PG) được cung cấp bởi Công ty Hoá chất Namhae, Yosu - Hàn Quốc), thành phần chủ yếu 23% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 41,07% CaSO_4 , 33,7% CaO , các muối photphat 2,23%, diện tích bề mặt riêng 7,8 m^2/g , tỷ trọng 2,96 g/cm^3 [12]. Axit stearic ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), dạng hạt màu vàng nhạt là sản phẩm thương mại của Trung Quốc.

2.2. Chế tạo mẫu nghiên cứu

Biến tính PG: axit stearic với hàm lượng 5% (so với khối lượng PG) được hòa tan trong etanol (99,5%) ở 70°C trong thiết bị có hoàn lưu dung môi, sau đó đưa từ từ bột PG vào dung dịch trên, đồng thời khuấy liên tục trong 30 phút. Lọc rửa PG bằng etanol 99,5% để loại axit stearic dư, thu được PG biến tính (viết tắt là MPG). Sấy khô MPG ở 105°C cho đến khi khô hoàn toàn, nghiền nhỏ và bảo quản trong bình hút ẩm.

Chế tạo vật liệu composit PE/PG/PEg: PE, PG và PEg với các tỷ lệ xác định được phối trộn trong máy trộn nội HAAKE ở nhiệt độ 170°C trong 5 phút, tốc độ quay của trục 50 vòng/phút. Hỗn hợp nóng chảy sau quá trình trộn nhanh chóng được ép định hình thành các tấm dày 1 - 1,5 mm trên máy ép thủy lực ở 170°C trong thời gian 3 phút dưới áp lực 10 - 12 MPa. Mẫu được làm nguội đến nhiệt độ phòng và bảo quản trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và cấu trúc.

2.3. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

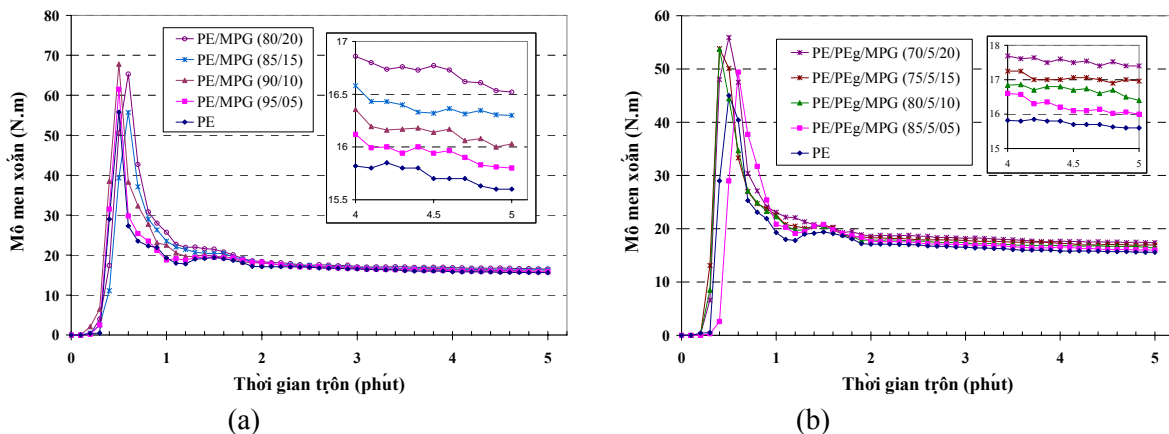
Khả năng chảy nhớt của vật liệu trong quá trình trộn nóng chảy được đánh giá từ giản đồ mô men xoắn - thời gian trộn được ghi bởi phần mềm Polylab 4.1 gắn với thiết bị trộn nội Haake. Tính chất cơ lý của vật liệu composit được xác định trên máy WMP của Đức ở nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 100mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638. Xác định hình thái cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Jeol-5300, Nhật Bản). Các phân tích trên được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Xác định tính chất nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt

khối lượng (TGA), trên máy Shimadzu TGA 50-H (Nhật Bản) tại Viện Hóa học.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit PE/MPG có và không có PEG

Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit PE/MPG có và không có PEG trong quá trình trộn nóng chảy ở 170°C được đánh giá từ giản đồ mô men xoắn theo thời gian trộn. Có thể thấy dạng các giản đồ này đều giống nhau, đó là mô men xoắn đạt đến giá trị cực đại trong quá trình nạp liệu và đóng buồng trộn, sau đó giảm dần do sự chảy mềm của PE hoặc hỗn hợp PE/PEG và đạt đến giá trị ổn định khi polyme nóng chảy hoàn toàn. Các hình 1a và 1b cho thấy khi đưa MPG vào PE/PEg, mô men xoắn của hỗn hợp PE/PEg tăng theo hàm lượng MPG. Các hạt MPG phân tán vào polyme ở trạng thái nóng chảy làm giảm khả năng linh động, hay làm giảm độ nhớt chảy tương đối của polyme nền, vì thế thiết bị trộn cần mô men lực lớn để hơn đảm bảo cho roto quay ổn định.



Hình 1: Giản đồ mô men xoắn của vật liệu composit PE/MPG có (a) và không có PEG (b)

Khi so sánh giá trị mô men xoắn ổn định ở cùng một hàm lượng MPG, giá trị này của vật liệu composit PE/MPG và PE/PEg/MPG có khác nhau (hình nhỏ bên trong các hình 1a và 1b). Đó là mô men xoắn ổn định của vật liệu composit có PEG lớn hơn so với vật liệu composit không có PEG. Điều này có thể do có sự bám dính và tương tác giữa nền PE và MPG nhờ chất tương hợp hay chất liên kết PEG, do đó, ma sát nội và mô men xoắn của tổ hợp nhựa PE/PEg tăng.

3.2. Tính chất cơ lý của vật liệu composit PE/PG biến tính và chưa biến tính

Bảng 1 trình bày các kết quả khảo sát tính chất cơ lý của vật liệu composit PE/PG biến tính và chưa

biến tính. Do sự khác nhau về bản chất hóa học, PG chưa biến tính (UPG) không ưa hữu cơ, vì thế tính chất cơ lý của vật liệu nền PE suy giảm rất nhanh theo hàm lượng UPG [12]. Khi hàm lượng UPG đưa vào PE tăng lên, các hạt chất độn này có xu thế kết đám và hình thành khuyết tật bên trong vật liệu. Khi đó ứng suất kéo tác động vào vật liệu tập trung tại các khuyết tật này, vật liệu trở nên kém bền và có độ dẫn dài khi đứt thấp. Vì thế khả năng đưa chất độn này vào PE không lớn, với hàm lượng UPG trên 15% độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit tạo thành chỉ còn 60% và độ bền kéo đứt giảm chỉ còn 15,6 MPa.

Đối với vật liệu composit sử dụng PG biến tính (MPG), độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu này cũng giảm theo hàm lượng MPG, tuy nhiên,

giảm chậm hơn so với vật liệu composit dùng PG chưa biến tính. Như vậy, việc biến tính PG đã hạn chế nhược điểm không ưa hữu cơ của PG. Khi hàm lượng MPG 15%, độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit PE/MPG vẫn đạt được giá trị cao (> 300%).

Bảng 1: Tính chất cơ lý của vật liệu composit PE/PG biến tính và chưa biến tính

Hàm lượng, %	PG chưa biến tính		PG biến tính	
	σ_b , MPa	ε , %	σ_b , MPa	ε , %
0	32,5	940	-	-
05	17,1	260	20,8	750
10	16,0	85	17,5	650
15	15,6	60	16,3	320
20	14,8	53	15,3	80

Tính chất cơ lý của vật liệu composit PE/PEg/MPG được trình bày trên bảng 2. Kết quả cho thấy sự tăng mạnh của độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu composit PE/MPG khi có mặt PEg. Điều này có thể do PEg đóng vai trò chất hoạt động bề mặt giữa PE và MPG. Nó vừa làm cho MPG phân tán tốt vào nền PE đồng thời tương tác bề mặt giữa các nhóm C=O, C-O-Ca trong MPG và C=O, C-O-C trong PEg làm tăng sự kết dính giữa pha nền PE và pha phân tán MPG. Kết quả ở bảng 2 cũng cho thấy khi tăng hàm lượng PEg quá 10%, độ dẫn dài và độ bền kéo đứt của vật liệu PE/MPG có xu thế không tăng tiếp hoặc giảm đi. Khi lượng PEg sử dụng dư, phần dư này có thể hình thành một pha riêng biệt và làm giảm tính chất cơ lý của vật liệu composit.

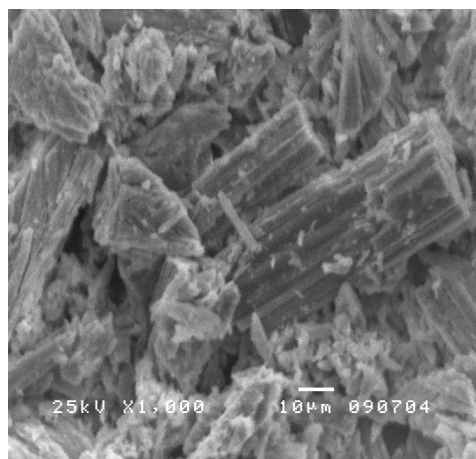
Bảng 2: Tính chất cơ lý của vật liệu composit PE/PEg/MPG với các hàm lượng PEg và MPG khác nhau

Hàm lượng MPG, %	5% PEg		10% PEg		15% PEg	
	σ_b , MPa	ε , %	σ_b , MPa	ε , %	σ_b , MPa	ε , %
0	32,5	940	-	-	-	-
05	29,7	785	30,1	780	29,5	770
10	18,3	690	28,4	740	24,1	740
15	17,0	380	17,3	520	15,2	420
20	16,9	340	16,1	287	14,7	260

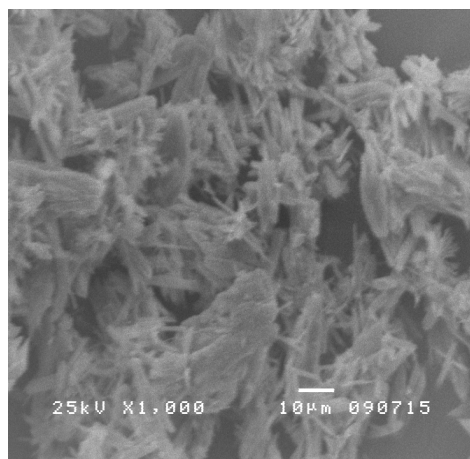
3.3. Nghiên cứu cấu trúc hình thái học của PG và vật liệu composit PE/MPG có và không có PEg

Hình 2a là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của PG ban đầu (chưa biến tính). Rõ ràng là hầu hết các hạt PG kết tinh ở dạng phiến có kích thước trong khoảng từ 5-30 micromet. Hình 2b là ảnh SEM của PG sau khi biến tính bằng axit stearic (MPG). Sau khi biến tính các cấu trúc kết tinh dạng phiến của PG bị tách ra

thành các phiến có kích thước nhỏ hơn so với PG ban đầu. Trong quá trình biến tính PG, đã có phản ứng giữa axit stearic và CaO tại bề mặt hạt PG (hàm lượng khoảng 3% so với khối lượng PG) và do axit stearic bám dính tốt trên bề mặt hạt PG nên hạn chế sự co cụm của PG, góp phần tăng khả năng trộn lẫn và phân tán của PG với nền polyme. Vì vậy, vật liệu PE/MPG thể hiện các tính chất cơ lý tốt hơn so với vật liệu PE/UPG với cùng hàm lượng pha phân tán.



(a)

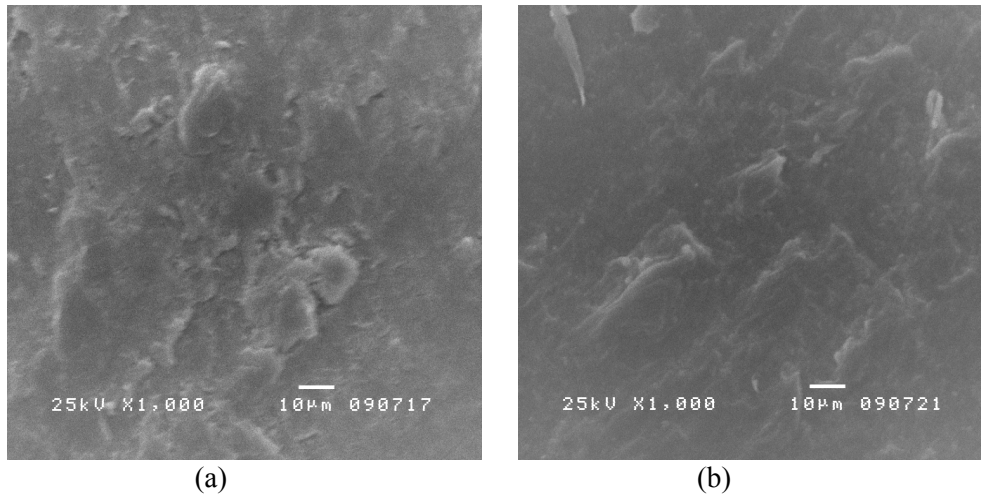


(b)

Hình 2: Ảnh SEM của PG ban đầu (a) và PG sau biến tính - MPG (b)

Bề mặt của các mẫu vật liệu composit được thể hiện trên hình 3. Khi sử dụng MPG và không có PEG, các hạt PG phân tán không đều, kích thước lớn (trên 10 micromet) và có sự tách pha rõ rệt (hình 3a). Với sự có mặt của chất tương hợp PEG, MPG phân tán trong nền PE đồng đều hơn với kích thước nhỏ hơn và không có sự tách pha rõ rệt (hình 3b). Điều

này cho thấy PEG đóng vai trò như chất hoạt động bề mặt giữa hai pha PE và PG, nó góp phần tăng cường sự tương tác và khả năng phân tán của các hạt PG vào nền PE. Kết quả này là minh chứng quan trọng cho sự tăng độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit PE/MPG khi có mặt chất tương hợp PEG.



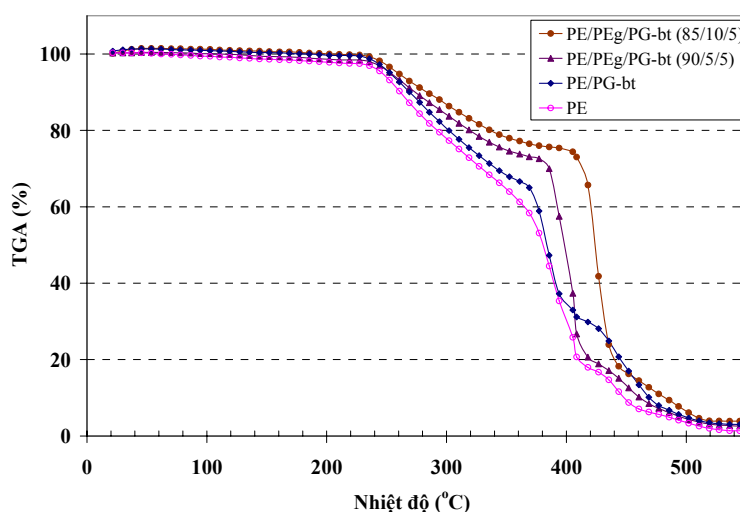
Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu composit PE/MPG (90/10)-(a) và PE/PEG/MPG (85/5/10)-(b)

3.4. Độ bền nhiệt của vật liệu composit PE/MPG có và không có PEG

Hình 4 là giản đồ phân tích nhiệt khối lượng của các mẫu PE và vật liệu composit PE/MPG có và không có PEG. Với các vật liệu có chứa MPG và PEG, các đường TGA chuyển dịch về phía nhiệt độ cao hơn, độ dốc đường TGA của các vật liệu composit PE/MPG và PE/PEG/MPG đều nhỏ hơn so với độ dốc đường TGA của PE nên, như vậy, MPG đã làm giảm khả năng phân hủy nhiệt của PE, đặc biệt khi có mặt của chất tương hợp PEG, hiệu quả

này trở nên rõ ràng hơn. Bảng 3 trình bày nhiệt độ bắt đầu phân hủy T_{bd} , phần trăm khối lượng còn lại của các mẫu ở một số nhiệt độ khác nhau 250, 300, 350 và 400°C ($L_{250,300,350,400}$) và nhiệt độ ở đó vật liệu bị phân hủy với tốc độ lớn nhất T_{max} .

Bảng 3 cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy của các vật liệu composit PE/MPG có và không có PEG đều lớn hơn so với PE. Tồn hao khối lượng của vật liệu composit PE/MPG và PE/PEG/MPG ở các nhiệt độ 250, 300, 350 và 400°C đều nhỏ hơn so với PE. Sự có mặt của PEG làm tăng đáng kể nhiệt độ T_{max} của PE.



Hình 4: Giản đồ phân tích nhiệt (TGA) của PE và vật liệu composit PE/MPG có và không có PEG

Bảng 3: Kết quả phân tích TG của PE và vật liệu composit PE/MPG có và không có PEg

Vật liệu	T _{bd} , °C	T _{max} , °C	L ₂₅₀ , %	L ₃₀₀ , %	L ₃₅₀ , %	L ₄₀₀ , %
PE	232	392,5	94,5	78,2	64,9	31,0
PE/MPG	233	401,3	96,2	80,9	68,5	34,6
PE/PEg/MPG (90/5/5)	234	409,3	96,2	84,4	75,0	47,3
PE/PEg/MPG (85/10/5)	236	443,5	97,4	87,0	78,3	75,2

4. KẾT LUẬN

1. Sự có mặt của và MPG và PEg làm tăng độ nhớt chảy của PE. Chất tương hợp PEg cải thiện sự phân tán và bám dính giữa MPG và pha nền PE. Có thể chế tạo vật liệu composit PE/MPG có và không có PEg với hàm lượng MPG nhỏ hơn 20%.

2. Độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit PE/UPG giảm mạnh so với vật liệu nền PE. Vật liệu composit PE/MPG có độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt lớn hơn PE/UPG ở cùng một hàm lượng pha phân tán.

3. Chất tương hợp PEg tăng khả năng phân tán của các hạt MPG trong nền polyme.

4. Độ bền nhiệt của vật liệu composit PE/PEg/MPG lớn hơn so với vật liệu composit PE/MPG và PE ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hanan Tayibi, Mohamed Choura, Félix A. López, Francisco J. Alguacil and Aurora López-Delgado. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2377-2386 (2009).
- Dirk Guustaaf Matel, Treatment of Phospho Gypsum, United States Patent 6620395.
- Eddie K. Wilson, Silvio J. Spigolon, Phosphogypsum recovery process, United States Patent 4734272.
- E. M. El Afifi, M. A. Hilal, M. F. Attallah, and S. A. EL-Reefy. *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 100(5), 407 - 412 (2009).
- Vũ Trung. *Tạp chí Công nghiệp Hoá chất*, số 12, 29 (2006).
- Wen F. Chang - Murray I. Mantell, Engineering Properties and Construction Applications of Phosphogypsum, Florida Institute of Phosphate Research Publication #01-068-070
- T. F. Al-Fariss, H. O. Ozbelge, F. A. Abdel Aleem and S. M. Abdurazik. *J. King Saud Univ.*, Vol. 4(1), Eng. Sci, 33 - 45 (1992).
- Miloš B. Rajković and Dragan V. Tošković. *APTEFF*, 34, 1 - 148 (2003).
- N. A. Bordyuk, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, and V. G. Kasatkin. *Polymer Science. Series A, Chemistry, Physics*, Vol. 38 (6), 650 - 655 (1996).
- Yordan G. Denev. *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 41(2), 119 - 132 (2009).
- Dale Ortego, Tejraj M. Aminabhavi, Sujata F. Harlapur and Ramachandra H. Balundgi. *Journal of Hazardous Materials*, 42(2), 115 - 156 (1995).
- Nguyen Vu Giang. *Tạp chí Hoá học*, 47(4A), 49 - 54 (2009).

Liên hệ: Thái Hoàng

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.