

# NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT POLYETYLEN/PE-g-AM/CaCO<sub>3</sub>

Thái Hoàng, Vũ Minh Đức, Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Quang Thẩm

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

Đền Tòa soạn 5-3-2010

## Abstract

The composites of PE/CaCO<sub>3</sub> with and without PE-g-AM compatibilizer were prepared by melt mixing in a Haake Rheomix 600p. The Haake torque (could be called as the relative melt viscosity) of the composites was recorded while mixing by Polylab V 4.1 software. The mechanical properties of the composites were tested by a WMP instrument, dielectric properties were measured by using a TR-10C dielectric loss measuring set and volume resistivity was measured by IV method using a TR-8401 DC instrument with applied voltage of 1000 V. The morphological structure of the composites was studied by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that CaCO<sub>3</sub> and PE-g-AM increased relative melt viscosity of the composites, this proved that PE-g-AM enhanced the adhesion between CaCO<sub>3</sub> and PE matrix while melt mixing them. The mechanical properties of the PE/CaCO<sub>3</sub> composites strongly decreased with increasing CaCO<sub>3</sub> contents. But by adding PE-g-AM, the mechanical properties of the PE/CaCO<sub>3</sub> composites were improved significantly, especially in tensile strength. PE/CaCO<sub>3</sub> and PE/PE-g-AM/CaCO<sub>3</sub> composites had good electrical insulation properties, such as high resistivity and very low dielectric loss. The PE-g-AM compatibilizer played an important role for the enhancement of dispersity of CaCO<sub>3</sub> in PE matrix, reducing agglomeration of CaCO<sub>3</sub> particles in PE matrix.

## 1. MỞ ĐẦU

Trong số các polyme, polyetylen (PE) được sử dụng nhiều nhất trong các ngành như sản xuất bao bì, đồ gia dụng, vật liệu cách điện, xây dựng, sản xuất ô tô... bởi chúng có những ưu thế vượt trội như dễ gia công, độ bền cơ lý, bền hóa chất cao hơn... so với một số các vật liệu polyme khác [1, 2]. Để tăng cường một số tính chất và giảm giá thành sản phẩm từ PE, người ta đưa các chất độn vô cơ vào vật liệu polyme như CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, talc, thạch cao ... [3 - 7]. Tuy nhiên, do bản chất và cực tính của chất độn vô cơ và PE hoàn toàn khác nhau nên khả năng tương hợp giữa chúng rất kém. Các tính năng cơ lý của vật liệu compozit suy giảm rất nhanh và gây khó khăn cho việc gia công. Nhằm tăng khả năng tương hợp giữa polyme và chất độn cần sử dụng chất tương hợp, biến tính polyme hoặc chất độn [1 - 6]. Các chất độn vô cơ, đặc biệt là CaCO<sub>3</sub> có thể được biến tính bằng việc phủ lên bề mặt một lớp vỏ, thường là các axit hữu cơ. Điều này tạo cho CaCO<sub>3</sub> biến tính đóng vai trò như một chất độn hóa học vì khả năng liên kết tốt hơn với các polyme [3].

Công trình này nghiên cứu sử dụng CaCO<sub>3</sub> đã được biến tính bề mặt bằng axit stearic phân tán vào nền PE, cũng như vai trò của chất tương hợp PE ghép anhydrit maleic (PE-g-AM) đến tính chất cơ lý, độ nhớt chảy tương đối, tính chất điện và hình thái học của vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub>.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

- Polyetylen tỷ trọng cao (PE) dạng hạt - sản phẩm của hãng Exxon Mobil (Á-rập Xêut), tỷ trọng 0,95 g/cm<sup>3</sup>, chỉ số chảy 8 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 2,16 kg.

- Chất tương hợp: polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp ghép anhydrit maleic (PE-g-AM) - ở dạng hạt, hàm lượng MA ghép vào PE là 0,4%.

- Chất độn CaCO<sub>3</sub> được cung cấp bởi công ty Minh Đức, biến tính bề mặt bằng axit stearic, kích thước hạt 3-10 μm; diện tích bề mặt riêng 7 m<sup>2</sup>/g; tỷ trọng 2,71 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.2. Chế tạo mẫu

Các mẫu polyme compozit PE/CaCO<sub>3</sub> có và không có PE-g-AM được trộn trong máy trộn nội Haake (Đức) ở nhiệt độ 170°C trong thời gian 5 phút, tốc độ quay của trục 50 vòng/phút. Hỗn hợp thu được sau quá trình trộn được định hình trên máy ép thủy lực ở 170°C trong thời gian 3 phút dưới áp lực 10 - 12 MPa thành các tấm dày 1-1,5 mm, sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng ở áp lực 5 MPa. Mẫu được bảo quản ở 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

- Độ nhớt chảy tương đối của vật liệu được ghi bằng phần mềm Polylab 4.1 kết nối với máy trộn Haake trong quá trình chế tạo mẫu, theo tiêu chuẩn ASTM D 2538, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- Tính chất cơ lý của mẫu được xác định trên máy WMP của Đức ở nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 100 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- Xác định hình thái cấu trúc của vật liệu composit bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Jeol-5300 Nhật Bản), tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

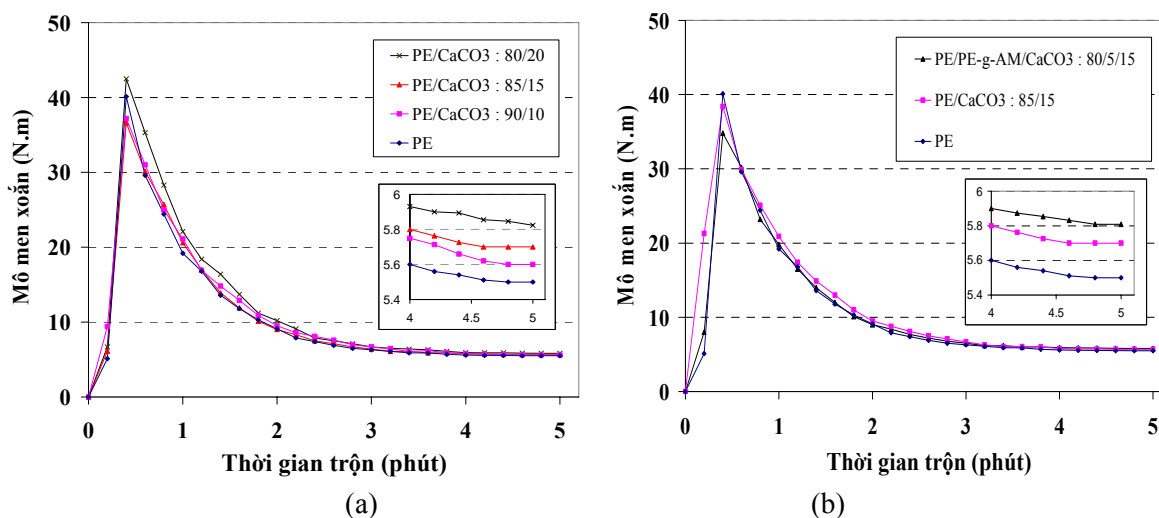
- Hằng số điện môi và tang góc tổn hao điện môi được đo trên thiết bị TR-10C (ANDO - Nhật Bản) theo tiêu chuẩn ASTM D150 ở tần số 1 KHz, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- Điện trở suất mặt và điện trở suất khối được đo bằng phương pháp IV, theo tiêu chuẩn ASTM D257 với hệ 3 điện cực và thiết bị đo dòng một chiều TR8401 của hãng Takeda (Nhật Bản), điện áp 1 chiều 1000 V, độ ẩm môi trường đo khoảng 70%, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của $\text{CaCO}_3$ và PE-g-AM đến độ nhớt chảy tương đối của PE

Độ nhớt chảy tương đối của PE ban đầu và composit PE/ $\text{CaCO}_3$  được khảo sát thông qua giảm đồ mô men xoắn theo thời gian trộn. Hình 1a trình bày mô men xoắn của PE và composit PE/ $\text{CaCO}_3$  với hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  là 10, 15, 20 % (theo tổng khối lượng). Từ hình 1 có thể nhận thấy pic nạp liệu (mô men xoắn đạt lớn nhất) của tất cả các mẫu ở khoảng 0,5 phút. Khi PE mềm dần và nóng chảy, mô men xoắn giảm dần và đạt giá trị khá ổn định sau khoảng 4 phút trộn (khi PE nóng chảy hoàn toàn). Mô men xoắn ổn định của nhựa PE ban đầu cho giá trị thấp nhất và tăng dần khi tăng hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  trong hỗn hợp (hình nhỏ phóng to sự khác biệt mô men xoắn ổn định của các mẫu). Điều này có thể được hiểu: các hạt vô cơ  $\text{CaCO}_3$  đã làm giảm tính linh động của các phân tử PE trong quá trình nóng chảy, do đó gia tăng độ nhớt của hỗn hợp nóng chảy [4].



Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  và PE-g-AM đến độ nhớt chảy của PE

Hình 1b trình bày kết quả nghiên cứu tính chảy nhớt của composit PE/ $\text{CaCO}_3$  85/15 không có và có 5% PE-g-AM (so với tổng khối lượng mẫu). Khi sử dụng chất tương hợp, mômen xoắn của hỗn hợp PE/PE-g-AM/ $\text{CaCO}_3$  (80/5/15) lớn hơn đáng kể so với mẫu không sử dụng chất tương hợp và PE ban đầu. Điều này chứng tỏ rằng đã có sự tương tác giữa các hạt  $\text{CaCO}_3$  và PE nhờ có chất tương hợp PE-g-AM, do đó làm tăng khả năng phân tán và bám dính của  $\text{CaCO}_3$  với nền PE.

#### 3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng $\text{CaCO}_3$ và PE-g-AM đến tính chất cơ lý của PE

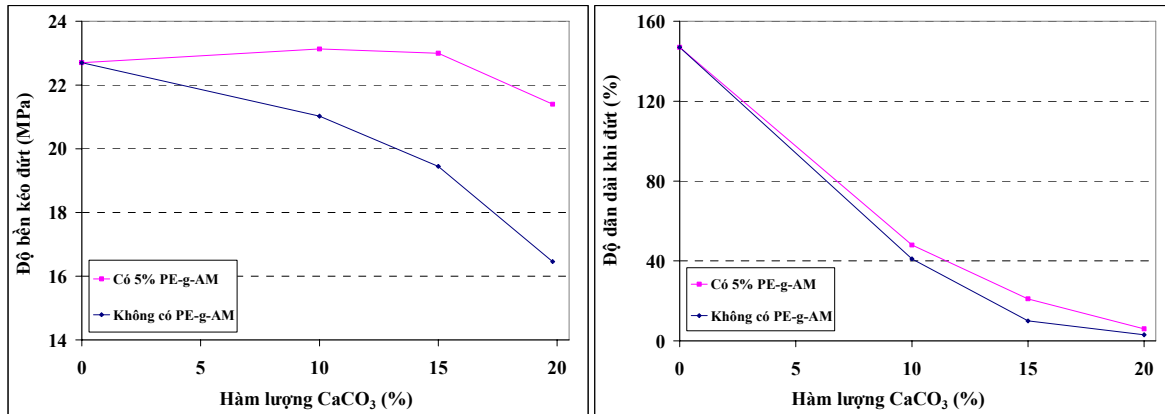
Trên hình 2 trình bày kết quả nghiên cứu ảnh

hưởng của hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  có và không có PE-g-AM đến tính chất cơ lý của PE. Mặc dù các hạt  $\text{CaCO}_3$  đã được biến tính (hữu cơ hoá bề mặt) nhưng khi phối trộn với PE, không có chất tương hợp, độ bền kéo đứt của vật liệu có xu hướng giảm và giảm mạnh ở các hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  lớn (15% và 20%). Giá trị độ bền kéo đứt giảm từ 22,8 MPa của PE ban đầu xuống còn 16,5 MPa khi hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  20% (hình 2a). Độ bền kéo đứt của vật liệu composit PE/ $\text{CaCO}_3$  tăng khi có 5% PE-g-AM. Độ bền kéo đứt của vật liệu PE/PE-g-AM/ $\text{CaCO}_3$  lớn hơn đáng kể so với vật liệu composit PE/ $\text{CaCO}_3$  thậm chí còn lớn hơn so với nhựa PE ban đầu tương ứng với các hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  10 và 15%. Khi tiếp tục bổ sung thêm  $\text{CaCO}_3$  (20 %) vào nền PE/PE-g-MA, độ bền

kéo đứt của vật liệu composit có xu hướng giảm. Điều này cho thấy khi hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  đưa vào nền PE hoặc PE/PE-g-AM lớn, trong vật liệu xuất hiện các khuyết tật lớn, giảm tính đồng nhất [6].

Kết quả trên hình 2a một lần nữa cho thấy vai trò của PE-g-AM làm tăng độ bám dính và phân tán của

các hạt  $\text{CaCO}_3$  trong nền PE [1]. Điều này có thể giải thích bởi tương tác của các nhóm phân cực (C=O và C-O-C,) trong chất tương hợp PE-g-AM với các nhóm C=O, -OH của lớp axit stearic và stearat canxi trên bề mặt hạt  $\text{CaCO}_3$ , do đó, làm tăng sự tương hợp của các hạt  $\text{CaCO}_3$  với nền PE [3].



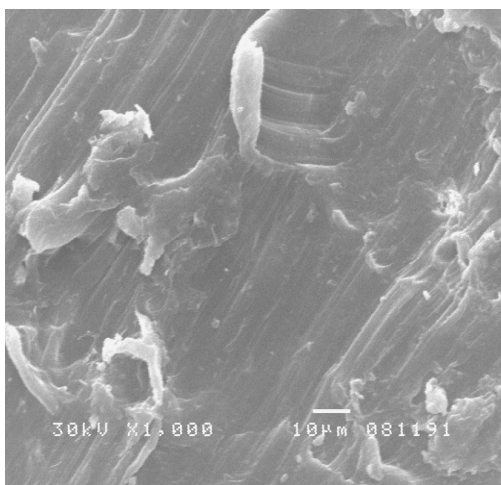
(a) (b)  
Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  và PE-g-AM đến tính chất cơ lý của PE

Hình 2b mô tả ảnh hưởng của hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  và chất tương hợp PE-g-AM đến độ dẫn dài khi đứt của PE. Độ dẫn dài khi đứt của PE đều giảm khi phối trộn với  $\text{CaCO}_3$  trong cả hai trường hợp có và không có chất tương hợp. Tuy nhiên, trong trường hợp thứ nhất, nhờ vai trò của chất tương hợp nên khả năng phân tán các hạt  $\text{CaCO}_3$  đồng đều hơn, mức độ co cụm tạo đám của các hạt vô cơ ít hơn [4], do đó độ dẫn dài khi đứt của mẫu có PE-g-AM lớn hơn so với mẫu không có PE-g-AM.

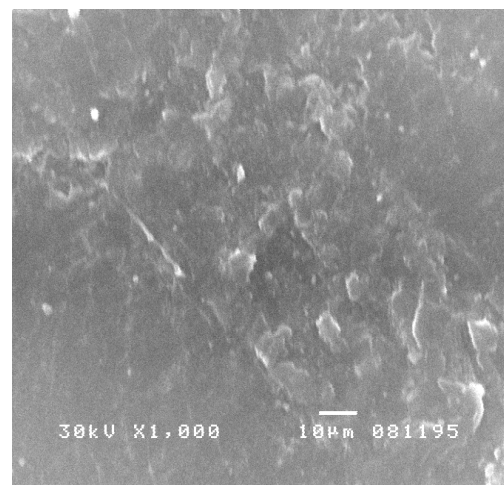
### 3.3. Nghiên cứu hình thái học của vật liệu composit PE/ $\text{CaCO}_3$ có và không có PE-g-AM

Hình thái bề mặt của các mẫu composit

PE/ $\text{CaCO}_3$  85/15, PE/PE-g-AM/ $\text{CaCO}_3$  80/5/15 được quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 3). Khi sử dụng  $\text{CaCO}_3$  biến tính và không có PE-g-AM,  $\text{CaCO}_3$  phân tán không đồng đều trong PE, các hạt  $\text{CaCO}_3$  tập hợp thành đám với kích thước lớn (10 - 20  $\mu\text{m}$ ) và có sự tách pha rõ rệt (hình 3a). Với sự có mặt chất tương hợp PE-g-AM,  $\text{CaCO}_3$  phân tán trong PE đồng đều hơn, kích thước nhỏ hơn (4 - 10  $\mu\text{m}$ ) và không có sự tách pha rõ rệt (hình 3b). Điều này có thể giải thích bởi PE-g-AM đóng vai trò của chất hoạt động bề mặt giữa 2 pha PE và  $\text{CaCO}_3$  và cải thiện khả năng tương tác bề mặt giữa PE và  $\text{CaCO}_3$  [7].



(a) PE/ $\text{CaCO}_3$  85/15



(b) PE/ PE-g-AM/ $\text{CaCO}_3$  80/5/15

Hình 3: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu composit PE/ $\text{CaCO}_3$ , có và không có PE-g-AM



### 3.4. Tính chất điện của vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub> có và không có PE-g-AM

Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng khảo sát các tính chất điện là phương pháp trung gian hiệu quả nghiên cứu cấu trúc vật liệu polyme compozit, cho phép đánh giá sự tương tác, khả năng phân tán giữa các pha [9]. Các số liệu ở bảng 1 cho

thấy điện trở suất khối ( $\rho_v$ ) và điện trở suất mặt ( $\rho_s$ ) của vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub>, PE/PE-g-AM/CaCO<sub>3</sub> thấp hơn so với PE 1 bậc mũ. Sự giảm điện trở suất này là do CaCO<sub>3</sub> thường làm tăng khả năng xâm nhập của hơi ẩm vào vật liệu. Tuy nhiên, khi sử dụng thêm 5% PE-g-AM, điện trở suất  $\rho_v$ ,  $\rho_s$  của vật liệu compozit PE/PE-g-AM/CaCO<sub>3</sub> cao hơn so với vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub>.

Bảng 1: Ảnh hưởng của CaCO<sub>3</sub> và PE-g-AM đến tính chất điện của vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub>

Mẫu	$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_s$ ( $\Omega$ )	$\epsilon$	Tgđ
PE	$4,4 \cdot 10^{+15}$	$1,5 \cdot 10^{+14}$	2,10	0,002
PE/CaCO <sub>3</sub> (85/15)	$5,6 \cdot 10^{+14}$	$1,7 \cdot 10^{+13}$	2,11	0,003
PE/PE-g-AM/CaCO <sub>3</sub> (80/5/15)	$5,8 \cdot 10^{+14}$	$2,1 \cdot 10^{+13}$	2,20	0,003

Hằng số điện môi ( $\epsilon$ ) và tang của góc tổn hao điện môi (tgđ) của vật liệu compozit đều lớn hơn so với PE nhưng khác nhau không đáng kể. Sự tăng lên của hằng số điện môi của vật liệu là do bản chất phân cực của CaCO<sub>3</sub> lớn hơn so với PE. Tang của góc tổn hao điện môi của các vật liệu đều rất nhỏ ( $10^{-3}$ ). Nói chung, vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub> và PE/PE-g-AM/CaCO<sub>3</sub> đều là vật liệu cách điện tốt [10].

#### 4. KẾT LUẬN

Sự có mặt của CaCO<sub>3</sub> biến tính và chất tương hợp PE-g-AM làm tăng độ nhớt chảy của PE. Chất tương hợp tăng khả năng bám dính của CaCO<sub>3</sub> với PE trong quá trình trộn nóng chảy. Tính chất cơ lý của vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub> nhỏ hơn so với PE nền. Khi sử dụng chất tương hợp PE-g-AM, tính chất cơ lý của vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub> đã được cải thiện đáng kể, đặc biệt là độ bền kéo đứt. Chất tương hợp PE-g-AM tăng khả năng phân tán, hạn chế sự co cụm, sự phân pha của các hạt CaCO<sub>3</sub> trong nền PE. Vật liệu compozit PE/CaCO<sub>3</sub> có và không có PE-g-AM là vật liệu cách điện tốt.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. Sahnoune, J. M. Lopez-Cuesta, A. Crespy. Journal of Materials Science, 34, 535 - 544 (1999).
2. Filip Petraru. Plast. Technol. Eng., 38(4), 659 - 673 (1999).
3. Shaoyun Guo, Xiangrong Chen, Jiangxing, and Guangshun Chen. Polym. Plast. Technol. Eng., 39(2), 305 - 315 (2000).
4. C. Scott, H. Ishida, and F. H. J. Maurer. Rheo. Acta, 27, 273 - 278 (1988).
5. H. Ismail and L. Mega. Polym.-Plast. Technol. Eng., 40(4), 479 - 489 (2001).
6. Zhang Ling, Wang Zhenghua, Huang Rui, Li Liangbin and Zhang Xinyuan. Journal of Materials Science, 37(13), 2615 - 2621 (2002).
7. C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, C. Rosales, C. Urbina de Navarro and C. Parra. Composite Structures, Vol 48(1-3), January-March, 49 - 58 (2000).
8. A. L. N da Silva, M. C. G Rocha, M. A. R. Moraes, C. A. R. Valente and F. M. B. Coutinho. Polymer Testing, 21(1), 57 - 60 (2002).
9. L. H. Sperling. Introduction to Interfacial Aspect of Multicomponent Polymer Materials; Plenum Press, 3, 17 (1997).
10. Từ điển Bách khoa Việt Nam, tập 1, 414, 801 (1995).

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