

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ EVA VÀ TRO BAY Ở TRẠNG THÁI NÓNG CHẢY

Đến Tòa soạn 24-11-2007

THÁI HOÀNG, VŨ MINH ĐỨC, NGUYỄN VŨ GIANG,
ĐỖ QUANG THẨM, VŨ MINH TRỌNG

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

ABSTRACT

The copolymer composites of ethylene-vinyl acetate/fly ash (EVA/FA) with different content of FA were prepared by melt mixing in a Haake Rheomixer. The relative melt viscosity of the composites increased with increasing the FA content added into EVA. The mechanical properties of the composites are lower than those of EVA and decreased with increasing FA content. When the fly ash treated with silane, the relative melt viscosity of the EVA/treated FA composites is lower than the EVA/untreated FA composites. The tensile strength and the elongation at break of the EVA/treated FA composites is higher than the EVA/untreated FA composites. The comparison of the properties of composites filled with treated and untreated fly ash revealed that the composites with treated fly ash showed better reinforcing properties.

I - MỞ ĐẦU

Tro bay là một loại bụi từ than đốt của các ngành sản xuất năng lượng thải ra môi trường. Nó được thu hồi tại bộ phận khí thải ở các nhà máy nhiệt điện [2, 3]. Thành phần hoá học của tro bay chủ yếu là hỗn hợp của các oxit vô cơ như SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , K_2O [4]. Hàm lượng cacbon trong tro bay nhỏ hơn 4%. Kích thước hạt trong khoảng 10 - 350 μm . Có 2 loại tro bay là tro bay loại C (hàm lượng Ca và Mg cao, tới 20%) và tro bay loại F (hàm lượng Ca và Mg nhỏ hơn nhiều so với tro bay loại C) [6].

Ở nước ta hàng năm, các nhà máy nhiệt điện thải ra khoảng 1,3 triệu tấn tro bay và dự kiến vào năm 2010 là khoảng 2,3 triệu tấn [5]. Việc sử dụng tro bay mới bắt đầu trong quá trình sản xuất chất kết dính và bê tông xây dựng với khối lượng rất hạn chế. Nghiên cứu ứng dụng tro bay trong sản xuất vật liệu compozit trên nền nhựa dẻo còn khá mới mẻ. Việc sử dụng tro bay chế

tạo vật liệu compozit không chỉ tạo ra một loại vật liệu mới có nhiều ưu điểm nổi trội mà còn có ý nghĩa rất lớn trong việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Công trình này nghiên cứu biến tính tro bay bằng silan hữu cơ, sử dụng tro bay biến tính để chế tạo vật liệu compozit etylen-vinyl axetat (EVA)/tro bay và cải thiện tính chất lý hoá của vật liệu.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

EVA, có hàm lượng vinyl axetat 18% do Hàn Quốc sản xuất ở dạng hạt, nhiệt độ nóng chảy t_{nc} 89°C - 92°C, tỷ trọng $d = 0,93 \text{ g/cm}^3$. Tro bay (silo) của Nhà máy nhiệt điện Phả Lại có hàm lượng $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 86\%$, hàm lượng trên sàng 0,045 mm 16%, độ ẩm 0,3%, kích thước hạt 5 μm . Silan hữu cơ, 3-glycido propyl trimetoxi silan 98% (GPTMS), sản phẩm thương mại của công ty Aldrich (Mỹ).

2. Chế tạo vật liệu

- Tro bay được oxy hoá bằng axit HNO_3 , rửa và sấy khô để loại bỏ các tạp chất. Thủy phân GPTMS, hỗn hợp gồm 6 ml silan, 3 ml axit axetic, 300 ml etanol (silan 2 %) được khuấy đều trên máy khuấy từ trong 30 phút, nhiệt độ khoảng 50°C . Đưa 100 gam tro bay đã xử lí axit vào hỗn hợp silan đã thủy phân và khuấy đều trong 2 giờ, nhiệt độ 50°C . Sau đó đem lọc, rửa và sấy trong tủ sấy chân không ở 100°C trong 4 giờ.

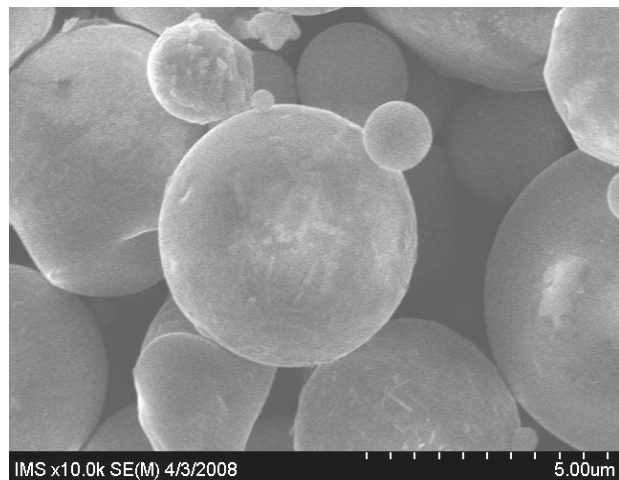
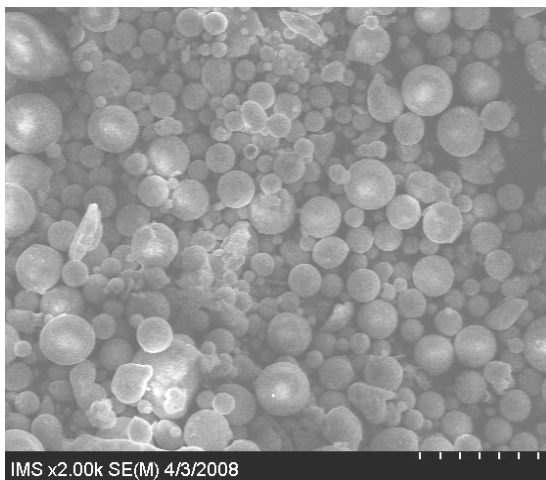
- Tro bay với các hàm lượng từ 5-20% so với khối lượng EVA được trộn trên máy trộn nội HAAKE (CHLB Đức) ở 160°C , tốc độ quay của roto 50 vòng/phút trong thời gian 5 phút. Hỗn hợp nóng chảy và đồng nhất nhanh chóng được ép phẳng trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI (Nhật Bản) ở 160°C trong 2 phút với lực ép 12 - 15 MPa. Mẫu ép được để nguội

trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và cấu trúc.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Biến tính tro bay

Do sự khác nhau về cấu tạo, cấu trúc, bản chất hoá học, tro bay (là hợp chất vô cơ) và EVA (là hợp chất hữu cơ) khó trộn lẫn và tương hợp với nhau dẫn đến sự tách pha. Vì vậy, để tăng cường tương tác, bám dính và trộn lẫn tro bay với polyme, cần phải biến tính tro bay bằng silan hữu cơ GPTMS. Hình thái cấu trúc của tro bay trước và sau khi biến tính bằng GPTMS được quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Trên hình 1A là ảnh của các hạt tro bay silo chưa biến tính. Từ ảnh ta thấy các hạt tro bay có kích thước khoảng $5\ \mu\text{m}$, phần lớn có dạng hình cầu, có bề mặt nhẵn, màu xám.



A

B

Hình 1: A. Ảnh hiển vi điện tử quét của tro bay, độ khuếch đại 2000 lần

B. Ảnh hiển vi điện tử quét của tro biến tính bằng GPTMS, độ khuếch đại 10000 lần

Quan sát hình 1B cho thấy, sau khi biến tính tro bay bằng GPTMS, trên bề mặt các hạt tro bay xuất hiện một lớp màng silan hữu cơ rất mỏng (màu trắng). Kết quả trên được giải thích như sau:

Trong quá trình biến tính tro bay, các liên kết Si-O-CH_3 trong phân tử silan bị thủy phân trong ancol tạo thành silanol Si-OH . Sau đó,

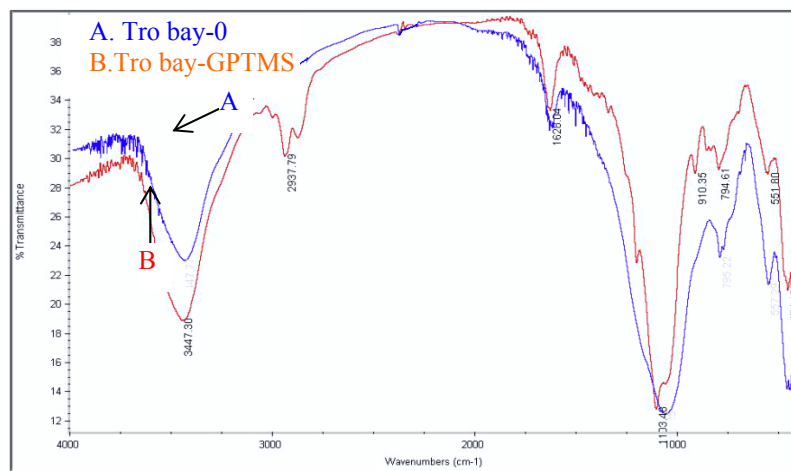
nhóm Si-OH phản ứng với nhóm OH trên bề mặt tro bay hình thành các liên kết Si-O-Si . Quan sát phổ hồng ngoại (IR) các mẫu tro bay chưa biến tính và biến tính bằng GPTMS cũng cho thấy sự tương tác giữa các nhóm OH trên bề mặt tro bay và silan hữu cơ sau khi thủy phân trong ancol (hình 2).

So sánh phổ IR của tro bay (A) và tro bay

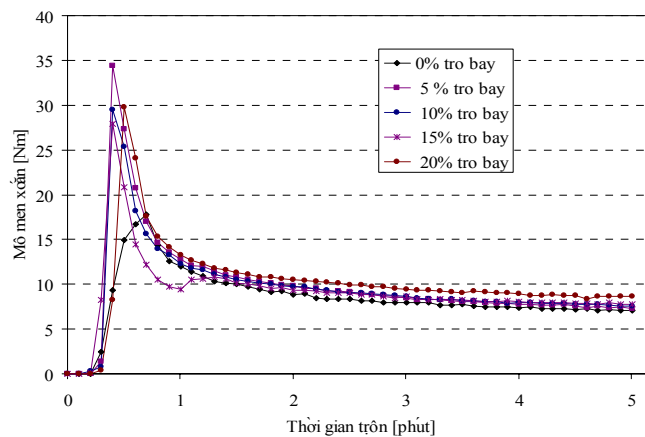
biến tính bằng GPTMS (B) ta thấy đã xuất hiện các pic mới thể hiện sự tương tác giữa các nhóm OH trên bề mặt tro bay với silan hữu cơ sau khi thủy phân trong ancol. Ngoài pic ở số sóng 3447 cm^{-1} của nhóm OH và các pic khác đặc trưng của tro bay còn có pic mới ở $2937,79\text{ cm}^{-1}$ và 2850 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H (ν_{CH}) trong nhóm CH_3 và CH_2 của GPTMS. Pic ở 1245 cm^{-1} và pic ở 910 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của nhóm epoxy trong GPTMS [1]. Pic ở 1103 cm^{-1} ứng với dao động hoá trị không đối xứng của Si-O-C [7].

2. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit EVA/tro bay không biến tính và biến tính trong quá trình trộn hợp nóng chảy

Khả năng chảy nhớt của vật liệu polyme được phản ánh bởi sự biến đổi momen xoắn của vật liệu theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy (hình 3). Kết quả xác định mô men xoắn của EVA/tro bay có hàm lượng khác nhau cho thấy độ nhớt của vật liệu khi tăng hàm lượng tro bay trong nền EVA.



Hình 2: Phổ hồng ngoại của tro bay và phổ hồng ngoại của tro bay biến tính bằng GPTMS



Hình 3: Giảm mô men xoắn theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy của composit EVA/tro bay

Sau khi nạp liệu và đóng buồng trộn, các vật liệu ở trạng thái rắn nên mô men xoắn lớn nhất. Sau đó, mô men xoắn của chúng giảm do sự

chảy của EVA và dần đạt đến trạng thái ổn định, ứng với mô men xoắn ổn định. Khi EVA nóng chảy, các hạt tro bay với kích thước rất

nhỏ (3 - 6 μm) có thể phân tán vào giữa các mạch đại phân tử EVA và làm giảm sự linh động và sự chảy của EVA, vì thế làm tăng ma sát nội hay tăng mô men xoắn của vật liệu. Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit EVA/tro bay tăng theo hàm lượng tro bay và lớn

hơn so với nền EVA. Các đường mô men xoắn của EVA/tro bay biến tính cũng có hình dạng tương tự như EVA/tro bay chưa biến tính. Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit nền EVA có tro bay biến tính và chưa biến tính được mô tả ở bảng 1.

Bảng 1: Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit EVA/tro bay và EVA/tro bay biến tính bằng GPTMS ở các hàm lượng tro bay khác nhau

Hàm lượng tro bay, %	Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit EVA/tro bay, Nm	Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit EVA/tro bay biến tính với GPTMS, Nm
0	7,1	7,1
5	7,5	7,4
10	7,7	7,5
20	8,6	7,8

Với hàm lượng tro bay giống nhau, mômen xoắn ổn định của vật liệu composit có tro bay biến tính nhỏ hơn so với vật liệu composit có tro bay không biến tính. Điều này cho thấy khi biến tính tro bay, các tạp chất đã bị oxi hóa và tro bay thu được khá sạch. Khi đưa tro bay biến tính vào nền EVA, các tạp chất còn lại rất ít sẽ không ảnh hưởng đến khả năng chảy nhớt của EVA như tro bay chưa biến tính trong EVA. Mặt khác, do các hạt tro bay được hữu cơ hóa nên tỷ lệ phân vô cơ của tro bay giảm, do đó, làm giảm ma sát nội hay giảm mô men xoắn của vật liệu composit EVA/tro bay trong quá trình trộn nóng chảy theo thời gian. Như vậy, so với EVA/tro bay không biến tính, quá trình chế tạo vật liệu composit EVA/tro bay biến tính dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn.

3. Tính chất cơ lí của vật liệu composit EVA/tro bay

Độ bền kéo đứt của vật liệu composit EVA/tro bay giảm khi tăng hàm lượng tro bay. Bảng 2 cho thấy độ bền kéo đứt của vật liệu composit EVA/tro bay giảm nhanh khi hàm lượng tro bay tới 10 % và giảm chậm hơn khi hàm lượng tro bay lớn hơn 10 %. Sự giảm độ bền kéo đứt khi tăng hàm lượng tro bay chứng tỏ tro bay tương tác và liên kết yếu với nền EVA cũng như khả năng các hạt tro bay kết tụ lại với nhau trong EVA (năng lượng bề mặt của tro bay rất lớn). Chính sự kết tụ này của tro bay, nhất là ở hàm lượng lớn 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. Khi hàm lượng tro bay tăng, số lượng và kích thước các hạt kết tụ tăng lên, vì thế làm giảm độ bền kéo đứt của vật liệu composit EVA/tro bay.

Khi đưa tro bay biến tính vào EVA, độ bền kéo đứt của vật liệu composit tăng lên đáng kể

Bảng 2: Độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt của vật liệu composit EVA/tro bay và EVA/tro bay biến tính với GPTMS

Hàm lượng tro bay, %	Độ bền kéo đứt, MPa		Độ dãn dài khi đứt, %	
	EVA/tro bay	EVA/tro bay biến tính	EVA/tro bay	EVA/tro bay biến tính
0	14,8	14,8	773,3	773,3
5	11,0	12,1	640,0	680,0
10	8,5	11,1	540,0	675,0
20	7,6	8,0	535,0	580,0

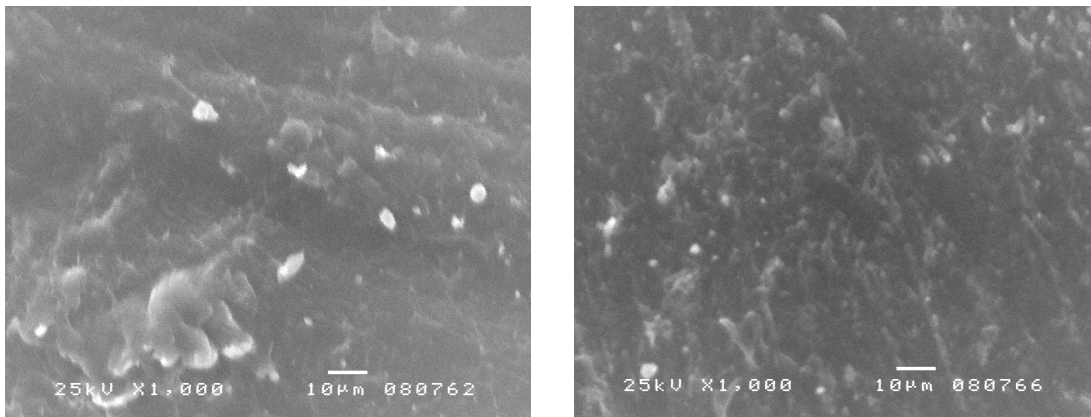
so với vật liệu có tro bay chưa biến tính. Nguyên nhân là do tương tác giữa tro bay biến tính silan hữu cơ (thông qua các nhóm OH trên bề mặt tro bay, nhóm Si-O-Si và các nhóm OH ở GPTMS chưa ngưng tụ, nhóm epoxy) với EVA (thông qua các nhóm C=O và C-O-C). Nhờ các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực và liên kết hiđro, các hạt tro bay biến tính có thể liên kết chặt chẽ với nền EVA. Ngoài ra, phần hữu cơ trong tro bay biến tính bằng silan hữu cơ dễ trộn lẫn, rồi cuộn với EVA, do đó tro bay biến tính có khả năng phân tán vào nền EVA tốt hơn tro bay chưa biến tính.

Độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit EVA/tro bay giảm khi tăng hàm lượng tro bay. Sự giảm nhanh độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit EVA/tro bay so với EVA là do EVA là một copolime có độ dẫn dài rất cao, còn

tro bay là một hợp chất vô cơ có bề mặt riêng lớn. Khi đưa tro bay vào nền EVA, tro bay và EVA khó tương hợp với nhau, vì thế độ dẫn dài khi đứt của EVA độn tro bay giảm. Tro bay biến tính làm giảm độ dẫn dài khi đứt của EVA ít hơn tro bay chưa biến tính. Điều này cho thấy biến tính tro bay là rất cần thiết để cải thiện bề mặt tro bay và tăng tương tác giữa tro bay và EVA.

4. Hình thái cấu trúc của vật liệu composit EVA/tro bay trước và sau khi biến tính

Sau khi biến tính tro bay bằng các silan hữu cơ, các hạt tro bay biến tính có thể trộn lẫn và phân tán trong nền EVA tốt hơn so với tro bay chưa biến tính (nhờ tương tác của nhóm -C-O-C- và epoxy của GPTMS gắn vào tro bay với các nhóm —C=O và —C-O-C- của EVA).



Hình 4: Ảnh hiển vi điện tử quét của EVA/tro bay (bên trái) và EVA/tro bay biến tính (bên phải), hàm lượng tro bay, tro bay biến tính: 10%

Trên hình 4 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các vật liệu composit EVA/tro bay và EVA/tro bay biến tính với hàm lượng tro bay, tro bay biến tính cùng là 10%. Kích thước hạt tro bay trong nền EVA là 4 - 10 μm. Tro bay biến tính phân bố đồng đều hơn, với kích thước nhỏ hơn so với tro bay chưa biến tính, không có sự kết tụ các hạt tro bay biến tính trong nền EVA.

IV - KẾT LUẬN

- Đã chế tạo thành công vật liệu composit

EVA/tro bay biến tính và chưa biến tính ở trạng thái nóng chảy.

- Sau khi biến tính tro bay bằng silan hữu cơ GPTMS, trên bề mặt tro bay xuất hiện một lớp màng silan hữu cơ rất mỏng (khoảng 10 nm).

- Momen xoắn của vật liệu composit EVA/tro bay biến tính và chưa biến tính tăng theo hàm lượng của tro bay.

- Độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu composit EVA/tro bay biến tính và chưa biến tính đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng 5%.

- Cấu trúc của vật liệu composit EVA/tro

bay là cấu trúc microcompozit. Tro bay phân tán tốt trong nền EVA khi hàm lượng không lớn hơn 10%. Tro bay biến tính phân tán trong nền EVA đồng đều hơn và với kích thước nhỏ hơn so với tro bay chưa biến tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Benedita M. V. Romão, Milton F. Diniz, Margarete F. P. Azevedo, Vera L. Lourenço, Luiz C. Pardini, Rita C. L. Dutra, Fabrice Burel. Characterization of the curing agents used in epoxy resins with TG/FT-IR technique, (2006).
2. Coal 26fly ash-material description, <http://www.tfhrc.gov/hrc20/recycle/waste>.
3. Coal 27combustion products-fly ash, <http://www.cropsoil.uga.edu/coalcombustion/fly%20ash.htm>.
4. Literature review of fly ash in aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments, University of Pretoria, etd-Landman, AA, 14 - 37 (2003).
5. Hoàng Trọng Minh. Tạp chí Hoạt động Khoa học Công nghệ, số 4, 29 - 31 (2007).
6. Useful 75links: fly ash, <http://www.iflyash.com/quality.htm>.
7. Zoltan 97Demjen, Bela Pukanszky, Jozsef Nagy, Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene, (1998).

Tác giả liên hệ: **Thái Hoàng**

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