

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU POLYME ALLOY TRÊN CƠ SỞ HDPE VÀ BỘT CAO SU PHẾ THẢI BIẾN TÍNH BẰNG SÓNG SIÊU ÂM VÀ AXIT STEARIC

TRẦN THỊ THANH VÂN, HÀ VĂN THỨC

I. MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme alloy chế tạo từ bột cao su phế thải (BCSPT) và nhựa nhiệt dẻo (NND) với chất khơi mào theo cơ chế gốc đã được nghiên cứu [1]. Nhờ tác nhân khơi mào này đã xảy ra phản ứng hoá học ghép mạch giữa BCSPT và NND tạo ra pha trung gian thứ ba bao quanh hạt BCS phân tán trong pha NND nóng chảy liên tục[2]. Chính vì vậy vật liệu polyme alloy có tính chất cơ lí cao hơn hẳn so với vật liệu polyme blend có cùng tỉ lệ thành phần. Với kỳ vọng có được vật liệu polyme alloy có độ bền cao hơn nữa, chúng tôi đã tiến hành biến tính BCSPT bằng axit stearic nhằm thu được vật liệu có pha trung gian thứ ba gắn kết tốt hơn giữa BCSPT và NND. Axit stearic là axit yếu có cấu trúc đuôi cacbon no mạch dài tương tự như PE, vì vậy làm tăng khả năng tương hợp giữa BCSPT và HDPE trong quá trình trộn ở trạng thái nóng chảy [3].

II. THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất

- Bột cao su Sao vàng phế thải có kích thước 0,2 mm được chế tạo bằng nghiền nóng. BCSPT có chứa 70% CSTN và 30% CSTD (chủ yếu là SBR).
- HDPE Thái lan bán trên thị trường Việt nam, nhiệt độ nóng chảy 110°C
- Dicumyl peoxit của Đức có hàm lượng oxy hoạt hoá 5,9%. Thời gian bán huỷ ở 177°C là 60 giây.
- Axit stearic Trung Quốc loại SE 272-2005 tinh thể màu trắng
- Cồn tuyệt đối Đức Giang.

2. Thiết bị

- Máy trộn kín Haake (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Máy ép Toyoseiky (Nhật) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Máy đo độ bền cơ lí Zwick Z2.5 (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Máy phân tích nhiệt Shimadzu TMA - 50H (Nhật) tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Kính hiển vi điện tử quét (Nhật) - loại Jeol 5300 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Máy lắc rung siêu âm Ultra sonic LC-30 (Đài Loan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Chế tạo vật liệu polyme alloy

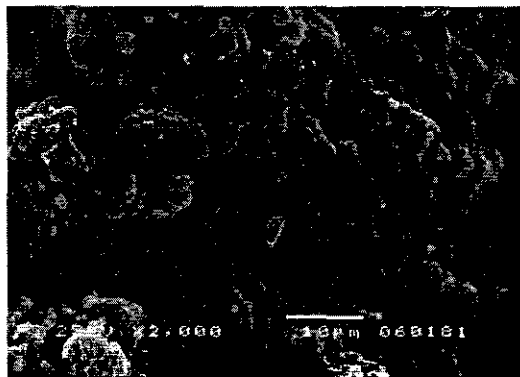
Vật liệu polyme alloy được trên cơ sở BCSPT và HDPE được chế tạo bằng phương pháp trộn ở trạng thái nóng chảy trên thiết bị Haake với chất khơi mào DCP. Nguyên liệu được đưa vào khoang trộn với tỉ lệ HDPE/BCSPT bằng 50/50 ở nhiệt độ 170°C và tốc độ quay của trục trộn 70 vòng /phút. Sau 2 phút thêm 1% chất khơi mào DCP và duy trì ở điều kiện nêu trên trong 6 phút. Diễn biến của quá trình trộn nóng chảy được quan sát thông qua sự thay đổi momen xoắn đặc trưng cho sự thay đổi độ nhớt chảy tương đối của khối phản ứng. Khi momen xoắn đạt giá trị không đổi là lúc kết thúc phản ứng. Sản phẩm được ép tấm trên máy ép Toioseiky và cắt tạo mẫu đo cơ lí theo tiêu chuẩn DIN 53441.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

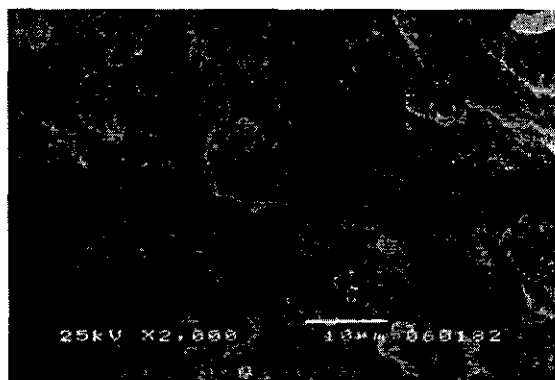
1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lắc rung siêu âm

Trước khi chế tạo vật liệu polyme alloy, chúng tôi làm sạch bề mặt hạt BCSPT bằng phương pháp lắc rung siêu âm. Bột cao su ngâm trong cồn và đặt vào máy lắc rung siêu âm với các khoảng thời gian khác nhau. Sau đó BCSPT được làm khô và sử dụng làm một thành phần để điều chế vật liệu polyme alloy.

Bột cao su được phủ Ag bằng phương pháp bốc bay chân không, sau đó đưa vào khoang chụp với độ phóng đại 2000 lần. Quan sát và so sánh hình 1 và 2 ta thấy, bề mặt BCS sau 30 phút lắc rung siêu âm sạch hơn so với chưa lắc rung siêu âm. Nhờ sóng siêu âm tần số 35 kHz đã làm bong chóc hết những chất bẩn, các phụ gia và chất độn bám trên bề mặt hạt BCS làm tăng diện tích phản ứng giữa BCS và HDPE.



Hình 1. Bề mặt BCS trước lắc rung siêu âm



Hình 2. Bề mặt BCS sau lắc rung siêu âm 30 phút

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian lắc rung siêu âm tới tính chất cơ học của vật liệu polyme alloy được trình bày trong bảng 1. BCS được xử lí bằng sóng siêu âm trong khoảng thời gian từ 0 đến 60 phút. Trong thời gian đầu thì tính chất cơ học của vật liệu tăng khi tăng thời gian lắc rung siêu âm và tại thời điểm 30 phút thì tính chất đạt cực đại là: độ bền kéo đứt 16,23 MPa và độ giãn dài khi đứt là 389%. Sau đó tiếp tục kéo dài thời gian lắc rung siêu âm thì tính chất cơ học của vật liệu tăng không đáng kể. Vì vậy ta có thể kết luận là thời gian lắc rung siêu âm cần thiết để bề mặt hạt BCS sạch hoàn toàn là 30 phút. Ngoài ra khi xử lí CSPT bằng sóng

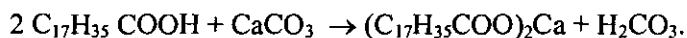
siêu âm với tần số 35.000 Hz còn diễn ra quá trình khử lưu hoá, quá trình này bắt đầu xảy ra ở 20.000 Hz. Khi cầu lưu huỳnh bị phá vỡ kéo theo số lượng mắt xích $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{CH}_2-$ tăng lên làm tăng hiệu suất khâu mạch trong vật liệu polyme alloy [4, 5].

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian lắc rung siêu âm đến tính chất cơ lí của polyme alloy với tỉ lệ thành phần HDPE/BCS/DCP bằng 50/50/0,5

TT	Thời gian(phút)	Độ bền kéo đứt σ (MPa)	Độ giãn dài khi đứt ε (%)
1	0	13,31	253
2	10	14,67	294
3	20	15,92	326
4	30	16,23	389
5	40	16,21	392
6	50	16,24	395
7	60	16,23	395

2. Biến tính bột cao su bằng axit stearic trước khi trộn nóng chảy

Bột cao su được ngâm trong dung dịch cồn chứa 30% axit stearic trong 24 giờ, sau đó tách lấy bột cao su làm khô. Trong thời gian này axit stearic đã phản ứng với các oxit và muối kim loại như ZnO ; CaCO_3 có trên bề mặt BCS theo phản ứng:



BCS sau khi biến tính được sử dụng để chế tạo polyme alloy. Kết quả khảo sát độ bền cơ học của mẫu có tỉ lệ thành phần HDPE/BCSPT/DCP bằng 50/50/0,5 có độ bền kéo đứt bằng 17,86 MPa và độ giãn dài khi đứt là 293%.

Bảng 2. So sánh tính chất cơ lí của vật liệu polyme alloy được chế tạo từ HDPE và BCSPT biến tính bằng các phương pháp khác nhau

TT	BCS/HDPE/DCP = 50/50/0,5	Độ bền kéo đứt σ (MPa)	Độ giãn dài khi đứt ε (%)
1	BCS ban đầu	13,31	253
2	BCS lắc rung 30 phút	16,23	389
3	BCS ghép axit stearic	17,86	293
4	BCS lắc rung 30 phút và ghép axit stearic	17,32	288

Kết quả so sánh tính chất cơ học của vật liệu polyme alloy chế tạo từ BCSPT biến tính bằng axit stearic với BCSPT làm sạch bằng sóng siêu âm trước khi biến tính axit stearic được trình bày trong bảng 2. Vật liệu polyme alloy chế tạo từ BCSPT kết hợp làm sạch bằng sóng siêu

âm và ghép axis stearic có độ bền cơ học thấp hơn so vật liệu polyme alloy chế tạo từ BCSPT ghép axit stearic. Tuy nhiên, phương pháp biến tính này không khả thi đối với quy mô bán sản xuất và quy mô công nghiệp vì tốn dung môi và năng lượng làm khô nên hiệu quả kinh tế thấp. Vì vậy chúng tôi tiến hành biến tính BCSPT trực tiếp bằng cách thêm axit stearic vào quá trình trộn nóng chảy [3].

3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng axit stearic đến tính chất cơ lí của vật liệu polyme alloy

Mẫu có tỉ lệ thành phần HDPE/BCS/DCP bằng 50/50/0,5 được khảo sát với các hàm lượng axit stearic khác nhau. Kết quả được trình bày trong bảng 3

Bảng 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng axit stearic đến độ bền cơ lí của vật liệu polyme alloy

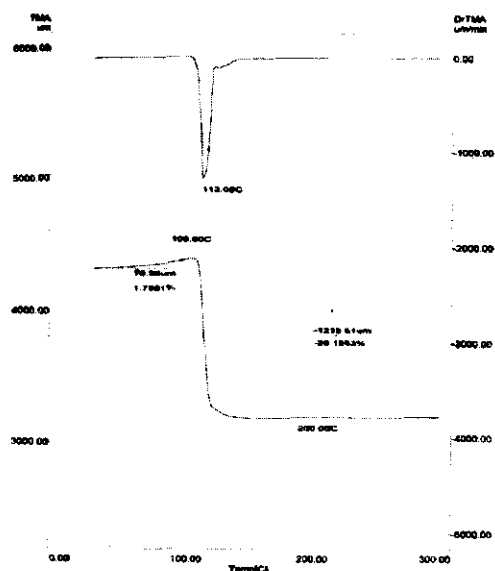
TT	A.Stearic	Modul đàn hồi E modul (MPa)	Độ bền kéo đứt σ (MPa)	Độ giãn dài khi đứt ε (%)
1	0	176	13,31	253
2	1	183	17,66	267
3	2	197	18,98	299
4	3	215	19,15	302
5	4	221	19,02	300
6	5	227	18,66	296

Kết quả khảo sát cho thấy khi có mặt axit stearic độ bền cơ học của vật liệu tăng lên, thể hiện ở sự tăng giá trị modul đàn hồi, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt. Các giá trị này đạt cực đại khi hàm lượng axit bằng 3% (độ bền kéo đứt đạt 19,15 MPa và độ giãn dài khi đứt bằng 302%) và cao hơn so với trường hợp xử lí BCS bằng axit stearic trước khi tiến hành trộn chảy. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng axit stearic thì giá trị E modul vẫn tăng nhưng độ bền kéo đứt và kéo giãn lại giảm. Vai trò của axit stearic tác dụng phản ứng với các oxit kim loại có trong BCSPT làm tăng khả năng kết dính giữa pha BCS phân tán với pha HDPE nóng chảy liên tục, độ bền cơ học của vật liệu polyme alloy thu được tăng đáng kể so với ban đầu: độ bền kéo đứt là 13,31MPa và độ giãn dài khi đứt là 253%.

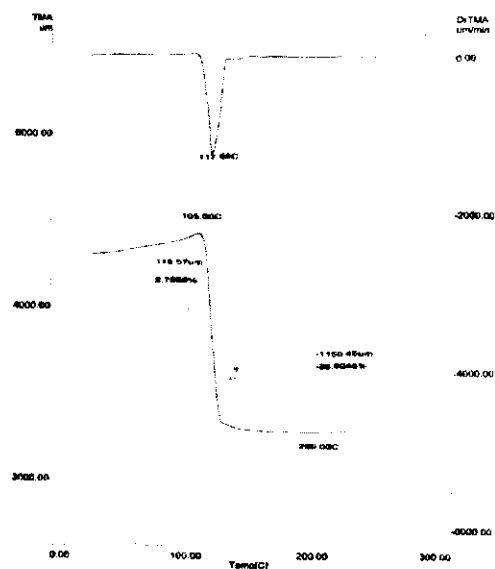
4. Khảo sát tính chất nhiệt bằng phân tích cơ nhiệt

Các mẫu được đo TMA trên thiết bị Shimadzu TMA -50 H với tốc độ tăng nhiệt độ là 10°/phút, môi trường đo N₂, trong khoảng nhiệt độ từ 0 – 300°C. Kết quả được trình bày trong các hình 3 và hình 4.

So sánh kết quả TMA trên hai hình 3 và 4 ta nhận thấy với mẫu polyme alloy được chế tạo từ BCSPT biến tính axit stearic trước khi trộn ở trạng thái nóng chảy có điểm mềm nhiệt bằng 103°C và nhiệt độ nóng chảy bằng 112,02°C; vật liệu polyme alloy chế tạo từ BCSPT biến tính ngay trong quá trình trộn nóng chảy có điểm mềm nhiệt cao hơn và bằng 105°C và nhiệt độ nóng chảy là 117,48°C. Nhiệt độ nóng chảy của mẫu tăng trên 5°C, hay phạm vi sử dụng của vật liệu polyme alloy được chế tạo từ BCSPT biến tính ngay trong quá trình trộn nóng chảy cao hơn hẳn so với vật liệu polyme alloy được chế tạo từ BCSPT biến tính trước khi trộn ở trạng thái nóng chảy. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả khảo sát độ bền cơ học trình bày ở phần trên.



Hình 3. Giảm đồ TMA của mẫu có tỉ lệ HDPE/BCS/DCP bằng 50/50/1 với BCSPT được biến tính bằng axit stearic trước khi trộn chảy



Hình 4. Giảm đồ TMA của mẫu có tỉ lệ HDPE/BCS/DCP bằng 50/50/1 với BCSPT được biến tính bằng axit stearic ngay trong quá trình trộn chảy

IV. KẾT LUẬN

Từ các kết quả thực nghiệm thu được, chúng tôi có những kết luận sau:

Vật liệu polyme alloy được chế tạo từ nhựa nhiệt dẻo HDPE và BCSPT làm sạch và khử lưu huỳnh bằng sóng siêu âm có độ bền cơ học cao hơn so với trường hợp sử dụng BCSPT ban đầu (tương ứng bằng 16,23MPa – 389% và 13,31MPa – 253%)

Vật liệu polyme alloy được chế tạo từ nhựa nhiệt dẻo HDPE và BCSPT biến tính bằng axit stearic có độ bền cơ học cao hơn so với trường hợp sử dụng BCSPT không biến tính (17,86MPa – 293%)

Vật liệu polyme alloy chế tạo từ BCSPT biến tính axit stearic ngay trong quá trình trộn nóng chảy có độ bền cơ lí cao hơn so với BCSPT biến tính trước khi trộn nóng chảy và mang lại ý nghĩa thực tiễn cao hơn do phương pháp gia công khả thi hơn (19,15MPa – 302%).

Kết quả phân tích nhiệt cơ động học chứng minh được nhiệt độ nóng chảy của vật liệu polyme alloy được chế tạo từ HDPE và BCSPT biến tính ngay trong quá trình trộn ở trạng thái nóng chảy cao hơn 5°C so với vật liệu polyme alloy cùng tỉ lệ thành phần nhưng BCSPT biến tính trước khi thực hiện quá trình trộn nóng chảy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yi Fang, Maosheng Zhan, Ying Wang - The status of recycling of waste rubber, Materials and design **22** (2001) 123-127.
2. J. I. Kim, S. H. Ryu, Y. W. Chang - Mechanical and dynamic mechanical properties of waste rubber powder/HDPE composit, J. Polym. Science **77** (2000) 2595-2602.

3. F. Djagarova, P. Iliev, N. Tipova - Einfluss von oberflächen - modifizierten Gummimehl auf die eigenschaften von Kautschumischungen, Gummi Fasern Kunststoffe, 6/2006, p. 380- 384.
4. K. Suslik, G. Price - Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, Mat. Sci. **29** (1999) 295-326.
5. C.Tzoganakis, Q. Zhang - Devulcanization of recycled tire rubber using supercritical carbon dioxide, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Canada, 2004.

SUMMARY

STUDY ON THE PREPARATION AND MEASUREMENT OF PROPERTIES OF POLYMER ALLOYS MATERIALS BASED ON HDPE AND WASTE RUBBER POWDER MODIFIED BY ULTRASOUND AND STEARIC ACID

It is presented our studies on the influence of the modification method of the surface of waste rubber powder (WRP) by ultrasound and stearic acid to mechanical properties and melting point of polymer alloys materials based on the WRP and HDPE. With WRP treated by ultrasound, polymer alloy is improved in mechanical properties and reaches the maximum values after ultrasonic oscillation treating time of 30 mins. Data obtained show that WRP modified during melting mixing process has higher mechanical and melting point than that before mixing. WRP containing 3% of stearic acid has the highest mechanical properties of 19.15 MPa in the tensile strength and 302% in elongation.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 19 tháng 6 năm 2006

Trần Thị Thanh Vân,

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

Hà Văn Thức, Khoa Hoá - ĐH KHTN - ĐH Quốc gia Hà Nội.