

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYETYLEN TỶ TRỌNG CAO VÀ HẠT SERICIT BIẾN TÍNH

Đến tòa soạn 05/12/2016

Nguyễn Vũ Giang

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

Hoàng Thị Vân An, Đoàn Thanh Ngọc

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF THE POLYMER COMPOSITES ON THE BASIS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND MODIFIED SERICIT

This report dealt with the approach of using sericit as filler for high density polyethylene (HDPE). Sericite was modified by coating stearic acid with ethanol solvent. The polymer composites of HDPE/origin sericit (O-sericite) and HDPE/modified sericit (M-sericite) were prepared by melt-blending in a Haake intermixer. The relative Haake torques of the HDPE/O-sericite and HDPE/M-sericite composites were increased with increasing O-sericite and M-sericite content added into HDPE. The tensile tests showed that both O- and M-sericite can improve Young's modulus of HDPE but they decreased the elongation at break of this polymer. The tensile strength of HDPE/sericite composites can be achieved stronger than HDPE when using upto 5 wt.% of O-sericit and 10 wt.% M-sericit. The dielectric constant and dielectric loss of the HDPE/sericite increased with increasing sericite content. However, the composites of HDPE/sericite could be still good dielectric materials. In comparison, HDPE/M-sericite composites exhibited some better properties than HDPE/O-sericite composites.

Keyword: Sericit, stearic acid modified sericit, HDPE, mechanical properties, dielectrical properties

1. MỞ ĐẦU

Sericit là một loại khoáng nhôm silicat gần giống với mica hoặc muscovit, công thức chung của nhóm khoáng này là $(K, Na, Ca)(Al, Fe, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$, hàm lượng các nguyên tố trên tùy thuộc

vào khu vực, vị trí của mỏ khai thác [1,2].

Sericit đã được sử dụng rộng rãi cho nhiều ngành công nghiệp như gốm sứ, bùn khoan, sơn, nhựa. Gần đây, vật liệu compozit trên cơ sở polymer và sericit đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của

các nhà khoa học. Tuy nhiên, số lượng công trình công bố về loại vật liệu này còn ở mức độ hạn chế so với các loại clay khác như monmorillonit, kaolin [2-4].

Polyetylen (PE) là loại nhựa nhiệt dẻo được sản xuất và tiêu thụ nhiều nhất trên thế giới. PE là một trong những loại nhựa đa năng nhất do giá thành rẻ, có nhiều tính năng vượt trội, đa dạng trong ứng dụng do khả năng có thể điều chỉnh được tính chất khi đưa thêm các chất phụ gia. Trong nhiều ứng dụng, PE thường được sử dụng cùng với các chất độn phổ biến như CaCO_3 , CaSO_4 , một số oxit, khoáng sét bentonit, cao lanh, ... với mục đích cải thiện độ chống mài mòn, khả năng ổn định kích thước và chống cháy [5,6]. Một số công trình nghiên cứu về vật liệu compozit PE/sericit đã cho thấy sericit có khả năng cải thiện nhiều tính chất của PE. Tuy vậy, các tác giả cũng nhấn mạnh tầm quan trọng của việc biến tính nền HDPE hoặc biến tính hữu cơ đối với khoáng sericit trước khi đưa vào nền PE. Điều này là do sự khác nhau về bản chất, sericit là hỗn hợp các chất vô cơ và không ưa hữu cơ [7,8]. Việc biến tính này còn nhằm cải thiện khả năng phân tán, tránh được sự kết tụ, vón cục của khoáng sericit trong nền PE.

Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng khoáng sericit đã được tuyển tách và tinh chế, sau đó được biến tính bởi acid stearic để làm chất độn làm cho polyethylen tỷ trọng cao (HDPE). Vật liệu HDPE/sericit biến tính chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy trên thiết bị trộn nội Haake.

Khả năng chảy nhót khi gia công, tính chất cơ học và tính chất điện môi của vật liệu được quan tâm khảo sát và trình bày chi tiết.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Bột khoáng sericit được sử dụng trong nghiên cứu này là sản phẩm tuyển tách và tinh chế của Công ty Cổ phần đầu tư Vạn Xuân Hà Tĩnh. Acid stearic là sản phẩm thương mại của Trung Quốc, độ tinh khiết 99,9%. Etanol là sản phẩm của công ty hoá chất Đức Giang (Hà Nội), độ còn 97%. HDPE ở dạng hạt là polyetylen tỷ trọng cao do Hàn Quốc sản xuất, nhiệt độ nóng chảy 85-95 °C, chỉ số chảy 2,5 g/10 phút ở 192 °C.

2.2. Thiết bị

Thiết bị đo đa năng Zwick Tensiler 2.5 (Đức) với tốc độ kéo 50 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi được xác định bằng thiết bị Aglient model E4980A với điện cực dùng cho chất điện môi rắn Model 16451B (Mỹ), điện áp xoay chiều đặt vào điện cực là 2 V ở tần số 30 kHz. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của các mẫu O-sericit và M-sericit (ở dạng bột được ép viên với KBr) được thực hiện trên thiết bị Nexus 670 (Mỹ) với độ phân giải 4 cm^{-1} , 16 lần quét trong khoảng bước sóng từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} . Thiết bị trộn nội Haake, máy ép nóng Toyoseky (Nhật Bản), Các tính chất cơ học được xác định trên thiết bị đo đa năng Zwick Tensiler 2.5 (Đức) với tốc độ kéo 50 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM

D638. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi được xác định bằng thiết bị Aglient model E4980A với điện cực dùng cho chất điện môi rắn Model 16451B (Mỹ), điện áp xoay chiều đặt vào điện cực là 2 V ở tần số 30 kHz.

2.3. Biến tính sericit

Sericit được biến tính bằng acid stearic theo quy trình như sau: Sericit ban đầu (O-sericit) được sấy khô và giữ ở 100 °C. Acid stearic (5% so với khối lượng sericit) được hoà tan trong etanol 97% (tỷ lệ acid stearic/etanol = 1/10). Dung dịch acid stearic/etanol được phun đều trên bề mặt bột khoáng sericit nóng và được trộn đảo liên tục trong quá trình phun dung dịch. Sau đó, quá trình sấy khô được tiếp tục duy trì trong 4 giờ ở 105 °C đến khối lượng không đổi và thu được sericit biến tính (MS: modified sericite).

2.4. Chế tạo vật liệu compozit HDPE/sericit

Vật liệu compozit HDPE/sericit (O-sericit và M-sericit) được trộn nóng chảy trên thiết bị trộn nội Haake ở 180 °C, thời gian trộn 5 phút, tốc độ trộn 50 vòng/phút. Các mẫu nóng chảy được ép phẳng trên máy ép nóng Toyoseky (Nhật Bản) ở nhiệt độ 180 °C, áp suất ép 5 MPa. Sau đó mẫu ép được để nguội và bảo quản ở điều kiện chuẩn ít nhất 120 giờ trước khi xác định tính chất.

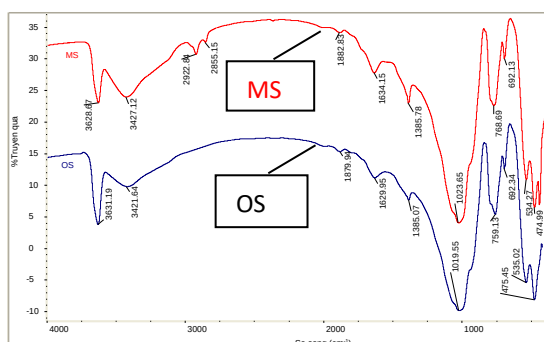
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại của sericit ban đầu và sericit sau khi biến tính

Hình 1 là phổ IR của sericit ban đầu (O-sericit) và sau khi biến tính (M-sericit).

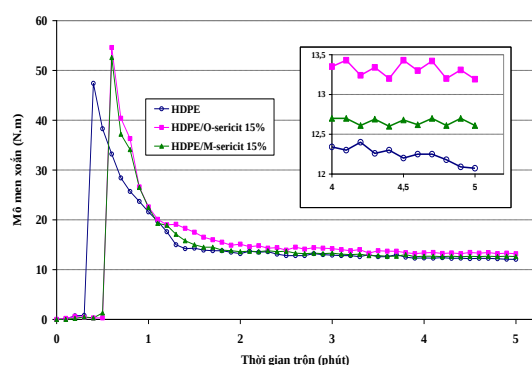
Kết quả phân tích cho thấy trên phổ IR của O-sericit xuất hiện các pic mạnh đặc trưng cho dao động biến dạng và dao động hóa trị của nhóm OH (trong Si-OH, Al-OH) ở vùng 3630 cm^{-1} và vùng 3430 cm^{-1} của nhóm OH. Pic hấp thụ ở tần số 1634 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của H₂O kết tinh (dạng ngâm nước) trong sericit, pic này có cường độ yếu chứng tỏ việc sấy khô sericit đã được thực hiện tốt. Các vạch phổ mạnh và rộng ở vùng số sóng 1019 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết Si-O-Si; Si-O và Si-O-Al. Các pic hấp thụ cường độ yếu ở vùng số sóng 768; 691 tương ứng với các dao động đặc trưng của nhóm Si-O trong tinh thể cristobalit, quartz. Pic hấp thụ ở 534 cm^{-1} và 474 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm Al-O và Si-O trong tinh thể sericit [9,10].

Trên phổ IR của M-sericit cũng xuất hiện các pic đặc trưng tương tự như đối với mẫu O-sericit nhưng có sự xuất hiện của các nhóm pic mới ở vùng số sóng 2923 và 2855 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm -CH₂-; -CH₃ của acid stearic. Như vậy, có thể thấy rằng acid stearic đã hấp thụ vật lý trên bề mặt các hạt sericit. Một kết quả đáng chú ý là có sự dịch chuyển các pic hấp thụ của nhóm Al-O-Si và nhóm Si-O ở vùng số sóng 1019 cm^{-1} (đối với mẫu O-sericit) và 1023 cm^{-1} (đối với mẫu M-sericit). Điều này chứng tỏ có sự bám dính tốt của acid stearic trên bề mặt các hạt sericit.



Hình 1. Phổ hồng ngoại (IR) của M-sericit (MS) và O-sericit (OS)

3.2. Khả năng chảy nhót của vật liệu HDPE/sericit.



Hình 2. Giảm độ mô men xoắn - thời gian trộn của vật liệu composit HDPE/O-sericit và HDPE/M-sericit

Tính chất chảy nhót của vật liệu composit HDPE/sericit được khảo sát thông qua giảm độ mô men xoắn khi trộn nóng chảy các vật liệu composit HDPE/O-sericit (15%), HDPE/M-sericit (15%) và được trình bày trên Hình 2. Hình 2 cho thấy giảm độ mô men xoắn thời gian trộn của vật liệu HDPE/sericit biến tính và không biến tính đều có đặc trưng tương tự. Điều đó có nghĩa là các vật liệu composit này đều có thể được gia công với chế độ như đối với gia công HDPE nguyên sinh. Khi bắt đầu nạp liệu và đóng buồng trộn, mô men xoắn tăng lên và đạt giá trị cực đại

do các nguyên liệu ban đầu đều ở trạng thái rắn. Sau đó, mô men xoắn của vật liệu composit HDPE/sericit giảm dần và đạt giá trị ổn định khi HDPE nóng chảy hoàn toàn sau 5 phút (cửa sổ nhỏ trong hình 2 biểu diễn trạng thái ổn định của mô men xoắn trong khoảng từ 4-5 phút trộn).

Bảng 1. Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit HDPE/O-sericit và HDPE/M-sericit

Hàm lượng sericit (%)	Mô men xoắn ổn định (N.m)	
	HDPE/O-sericit	HDPE/M-sericit
0	12,24	-
5	12,30	12,28
10	12,64	12,33
15	13,31	12,66
20	13,40	12,93

Bảng 1 trình bày giá trị mô men xoắn ổn định (tính trung bình trong khoảng thời gian trộn từ 4,5 đến 5 phút) của các vật liệu composit. Bảng 1 cho thấy khi tăng hàm lượng sericit từ 0 - 20% mô men xoắn ổn định của HDPE tăng lên do các hạt sericit khi phân tán vào HDPE ở trạng thái nóng chảy đã làm giảm độ linh động của các đại mạch phân tử HDPE. Bảng 1 và hình 1 cũng cho thấy mô men xoắn ổn định của vật liệu composit HDPE/M-sericit nhỏ hơn so với composit HDPE/O-sericit tương ứng với cùng hàm lượng sericit, chứng tỏ acid stearic đã đóng vai trò bôi trơn, giảm ma sát trong quá trình trộn [11].

3.3. Tính chất cơ lý của vật liệu HDPE/sericit

Bảng 2 trình bày ảnh hưởng của hàm lượng chất phân tán sericit biến tính (M-sericit) và không biến tính (O-sericit) đến các tính chất cơ học của HDPE. Khi phối trộn HDPE với sericit, mô đun đàn hồi của các mẫu composit tăng dần theo hàm lượng sericit và lớn hơn so với mẫu HDPE ban đầu. Trong đó, mẫu sử dụng M-sericit có giá trị mô đun đàn hồi cao hơn so với mẫu sử dụng O-sericit. Kết quả này cho thấy, chất phân tán đóng vai trò làm tăng độ cứng đối với nền HDPE ban đầu. Mặt khác, việc biến tính sericit bởi acid stearic tạo sự kết dính chặt chẽ giữa chất độn với nền HDPE, góp phần cải thiện giá trị mô đun đàn hồi của vật liệu. Độ bền kéo đứt của vật liệu composit HDPE/O-sericit lớn hơn so với HDPE khi

hàm lượng O-sericit nhỏ (5%) sau đó giảm khi tăng hàm lượng O-sericit và giảm mạnh với hàm lượng O-sericit 20%. Với vật liệu composit sử dụng M-sericit với hàm lượng 5% và 10%, độ bền kéo đứt của vật liệu composit HDPE/M-sericit đạt giá trị lần lượt là 23,9 Mpa và 22,4 MPa, cao hơn so với HDPE ban đầu. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng thêm hàm lượng M-sericit, độ bền kéo đứt của vật liệu composit HDPE/M-sericit có xu hướng giảm nhưng vẫn lớn hơn so với vật liệu composit HDPE/O-sericit. Kết quả này chứng tỏ hiệu quả biến tính của sericit bằng acid stearic. Nhờ đó đã cải thiện được tính chất cơ lý so với nhựa nền ban đầu và vật liệu composit sử dụng sericit không biến tính.

Bảng 2. Tính chất cơ học của vật liệu composit HDPE/O-sericit và HDPE/M-sericit

Vật liệu	E-modul (MPa)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
HDPE	171 ± 23	21,9 ± 2,5	928 ± 21
HDPE/5% O-sericit	270 ± 48	22,4 ± 1,8	588 ± 54
HDPE/10% O-sericit	287 ± 37	19,3 ± 1,8	551 ± 87
HDPE/15% O-sericit	306 ± 30	18,5 ± 1,3	138 ± 82
HDPE/20% O-sericit	323 ± 36	18,0 ± 0,5	84 ± 16
HDPE/5% M-sericit	286 ± 45	23,9 ± 1,6	831 ± 84
HDPE/10% M-sericit	305 ± 51	22,9 ± 1,4	633 ± 64
HDPE/15% M-sericit	339 ± 43	19,4 ± 1,4	441 ± 11
HDPE/20% M-sericit	370 ± 13	18,5 ± 1,5	111 ± 7

Độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composit HDPE/sericit biến tính và không biến tính đều giảm theo hàm lượng chất phân tán đưa vào HDPE. Mẫu HDPE ban đầu có độ giãn dài khi đứt đạt giá trị là 925%. Khi sử dụng 5% O-sericit, độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit

HDPE/O-sericit giảm 36,6% so với mẫu HDPE ban đầu. Khi sử dụng 5% và 10% M-sericit, độ giãn dài giảm lần lượt 10,5% và 31,8% so với HDPE ban đầu. Nghĩa là các mẫu composit sử dụng M-sericit có mức độ giảm nhỏ hơn so với mẫu sử dụng O-sericit. Điều này có thể được giải thích

bởi acid stearic bám dính trên bề mặt các hạt M-sericit đã góp phần làm tăng khả năng phân tán của M-sericit trong nền HDPE, làm giảm mức độ khuyết tật Hình thành trong vật liệu compozit so với khi sử dụng không biến tính.

3.4. Tính chất điện môi của vật liệu HDPE/sericit

Bảng 3 trình bày các kết quả xác định hằng số điện môi và tổn hao điện môi của vật liệu compozit HDPE/O-sericit và HDPE/M-sericit. Kết quả cho thấy sericit làm tăng hằng số điện môi và tổn hao điện môi của HDPE. Điều này có thể được giải thích bởi sericit chứa nhiều nhóm phân cực như Si-O, Al-O, OH góp phần làm tăng độ phân cực chung của vật liệu compozit, hay tăng hằng số điện môi và tổn hao điện môi của vật liệu. Ngoài ra,

các nhóm OH trên bề mặt và khả năng hút ẩm của sericit có vai trò làm tăng độ dẫn của vật liệu compozit HDPE/sericit cũng là nguyên nhân tăng tổn hao điện môi cho vật liệu. Tuy nhiên có thể nhận thấy rằng giá trị tổn hao điện môi của vật liệu compozit HDPE/sericit là rất nhỏ $0,1-0,4.10^{-3}$, hay nói cách khác vật liệu compozit thu được hoàn toàn có thể định hướng sử dụng làm vật liệu cách điện tốt. Kết quả đáng chú ý ở bảng 3 là vật liệu compozit HDPE/M-sericit cách điện tốt hơn so với HDPE/O-sericit. Điều này chứng tỏ quá trình biến tính sericit bằng acid stearic đã làm cho vật liệu có cấu trúc chặt chẽ hơn, giảm khả năng linh động của các hạt tải điện tự do bởi sericit tạo ra trong vật liệu [12].

Bảng 3. Tính chất điện môi của vật liệu compozit HDPE/O-sericit và HDPE/M-sericit

Hàm lượng sericit (%)	Hằng số điện môi		Tổn hao điện môi	
	HDPE/O-sericit	HDPE/M-sericit	HDPE/O-sericit	HDPE/M-sericit
0	2,13	-	0,0005	-
5	2,21	216	0,0011	0,0007
10	2,23	218	0,0016	0,0010
15	2,24	222	0,0027	0,0018
20	2,26	229	0,0042	0,0023

4. KẾT LUẬN

Acid stearic có thể bám dính tốt trên bề mặt các hạt sericit trong quá trình biến tính. O-sericit và M-sericit đều làm tăng mô đun đàn hồi của HDPE trong khoảng hàm lượng khảo sát tới 20%, tuy nhiên O- và M-sericit đều làm giảm độ dẫn dài khi đứt của HDPE. Độ bền kéo đứt của vật liệu compozit HDPE/O-sericit và

HDPE/M-sericit lớn hơn so với HDPE khi sử dụng O-sericit với hàm lượng 5% hoặc M-sericit tới hàm lượng 10%, sau đó có xu hướng giảm. Hằng số điện môi của HDPE tăng không đáng kể khi sử dụng O- hoặc M-sericit. Vật liệu compozit HDPE/sericit có tổn hao điện môi rất nhỏ và là vật liệu cách điện tốt. Việc sử dụng M-sericit làm chất độn cho HDPE tốt hơn so với O-sericit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô Kế Thế, "Nghiên cứu ảnh hưởng của bột khoáng Sericit đến tính chất và quá trình chế tạo vật liệu cao su thiên nhiên", *Tạp chí Hóa Học*, 47(6), 768-773 (2011).
2. D. H. K. Reddy, S. M. Lee, J. O. Kim, "A Review on Emerging Applications of Natural Sericite and its Composites", *World Applied Sciences Journal*, 27(11), 1514-1523 (2013).
3. K. Sterky, T. Hjertberg, H. Jacobsen, "Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 1564-1570 (2009).
4. S. S. Sun, C. Z. Li, L. Zhang, H. L. Du, J. S. G. Burnell, "Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites", *Euro. Polym. J.*, 42, 1643-1652 (2006).
5. P. Kiliaris, "Papaspayrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy", *Progress in Polymer Science*, 35(7), 902-958 (2010).
6. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", *Materials Science and Engineering R*, 63, 100-125 (2009).
7. S. Li, Qiang Chen, Shishan Wu, Jian Shen, "Studies of modification of HDPE and interfacial interaction of its composites with sericite". *Polymers for Advanced Technologies*, 22(12), 2517-2522 (2011).
8. X. Zhu, Z. Yang, "A Study on Irradiated HDPE/Sericite Composites", in *J. Polym. Eng.*, 447-460 (2010).
9. Y. Liang, H. Ding, Y. Wang, N. Liang, G. Wang, "Intercalation of cetyl trimethylammonium ion into sericite in the solvent of dimethyl sulfoxide", *Applied Clay Science*, 74, 109-114 (2013).
10. M. Zhang, L. Wang, S. Hirai, S. A. Redfern, E. K. Salje, "Dehydroxylation and CO₂ incorporation in annealed mica (sericite): An infrared spectroscopic study", *American Mineralogist*, 90(1), 173-180 (2005).
11. Thái Hoàng, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Quang Thắm, Trần Thị Thanh Vân, "Nghiên cứu tính chất nhiệt và điện của vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyvinylclorua và tro bay biến tính một số acid hữu cơ", *Tạp chí Hoá học*, 51(2C), 882-887 (2013).
12. Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Quang Thắm, Nguyễn Thúy Chinh, "Độ bền oxy hóa nhiệt, tính chất điện và khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở hỗn hợp HDPE-LLDPE/tro bay", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 48(6), 67-74, (2010).