

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC HÀNG HẢI VIỆT NAM
VIỆN MÔI TRƯỜNG**



**THUYẾT MINH
ĐỀ TÀI NCKH CẤP TRƯỜNG**

**ĐỀ TÀI
CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ
HỢP LDPE/EVA/NANOSILICA**

Chủ nhiệm đề tài: TS. VŨ MINH TRỌNG

Hải Phòng, tháng 5/2016

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	6
1. Tính cấp thiết của vấn đề nghiên cứu	6
2. Tổng quan về tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực đề tài	7
3. Mục tiêu, đối tượng, phạm vi nghiên cứu	7
4. Phương pháp nghiên cứu, kết cấu của công trình nghiên cứu.....	7
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
1.1. Nanosilica	9
1.1.1. Thành phần, hình thái cấu trúc của nanosilica	9
1.1.2. Các phương pháp chế tạo nanosilica.....	9
1.1.3. Tính chất, ứng dụng của nanosilica.....	11
1.2. Copolime etylen vinyl axetat và polyetylen	12
1.2.1. Cấu tạo, hình thái cấu trúc, tính chất, của copolyme etylen vinyl axetat	12
1.2.2. Cấu tạo, hình thái cấu trúc, tính chất, của polyetylen	13
1.3. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở PE và EVA.....	16
1.3.1. Vật liệu polyme blend LDPE/EVA.....	16
1.3.2. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme blend LDPE/EVA/phụ gia vô cơ.....	16
1.3.3. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme EVA, PE và tro bay	17
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	20
2.1. Nguyên liệu và hoá chất	20
2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica	21
2.3. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu	21
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét	21
2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại	22
2.3.3. Xác định khả năng chảy nhớt.....	22
2.3.4. Xác định tính chất cơ học.....	22
2.3.4.1. Độ bền kéo đứt	23
2.3.4.2. Độ giãn dài khi đứt.....	23
2.3.5. Xác định khả năng chống cháy	23
2.3.6. Xác định tính chất lưu biến	24

2.3.7. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng	25
2.3.8. Xác định độ bền bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm.....	25
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	26
3.1. Phổ hồng ngoại (IR)	26
3.1.1. Phổ hồng ngoại của nanosilica.....	26
3.1.2. Phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica	26
3.2. Hình thái cấu trúc của nanosilica, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.....	28
3.2.1. Hình thái cấu trúc của nanosilica	28
3.2.2. Hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica	29
3.3. Khả năng chảy nhớt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(silica và silica-MAHgEVA) trong quá trình trộn nóng chảy	30
3.4. Tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.....	32
3.4.1. Độ bền kéo đứt.....	32
3.4.2. Độ giãn dài khi đứt.....	34
3.5. Tính chất lưu biến của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica	36
3.6. Độ bền oxi hóa nhiệt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica	40
3.7. Độ bền thời tiết của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.....	42
3.8. Khả năng chống cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.....	45
KẾT LUẬN	48
TÀI LIỆU THAM KHẢO	49

DANH SÁCH BẢNG BIỂU

Bảng 3.1. Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) trước và sau 8 chu kì thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm	41
Bảng 3.2. Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) trước và sau 24 chu kì thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm	41

DANH SÁCH HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Cấu trúc vô định hình (A) và tinh thể (B) của silica	8
Hình 1.2. Cấu trúc hóa học của phân tử PE.....	12
Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể hình cầu và cấu trúc phiến lá mỏng của PE.....	13
Hình 1.4. Cấu trúc của 3 loại PE chính.	14
Hình 1.5. Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp EVA/OFA (a) và EVA/MFA (biến tính GPTMS) (b), hàm lượng tro bay: 20 %.....	17
Hình 2.1. Thiết bị trộn nội PolyLab System Haake (Đức).	20
Hình 2.2. Mẫu được cắt và đánh dấu theo tiêu chuẩn UL-94HB.....	21
Hình 2.3. Mẫu được đặt nằm ngang theo tiêu chuẩn UL-94HB.	22
Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của nanosilica	24
Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.	25
Hình 3.3. Ảnh SEM của silica.....	26
Hình 3.4. Mô hình liên kết hydro của nhóm OH trên bề mặt silica.	27
Hình 3.5. Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.....	27
Hình 3.6. Giải đồ mô men xoắn của polyme blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica.	28
Hình 3.7. Giải đồ mô men xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica-MAHgEVA.....	29
Hình 3.8. Độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(silica và silica-MAHgEVA).	30
Hình 3.9. Mô hình giả thiết về quá trình đứt ở bên trong vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica	31

Hình 3.10. Độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).....	32
Hình 3.11. Sự biến đổi G' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo tần số tác động.....	34
Hình 3.12. Sự biến đổi G'' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(FA và MFA) theo tần số.	35
Hình 3.13. Sự biến đổi G' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo nhiệt độ.....	36
Hình 3.14. Sự biến thiên G'' của vật liệu polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo nhiệt độ.....	36
Hình 3.15. Giảm đồ TG của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA), polyme blend LDPE/EVA.....	38
Hình 3.16. Tốc độ cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).....	43

DANH SÁCH THUẬT NGỮ, CHỮ VIẾT TẮT

ATH: Nhôm hydroxit

EVA: Etylen-vinylaxetat

HDPE (High density polyethylene): Polyetylen tỷ trọng cao

LDPE (Low density polyethylene): Polyetylen tỷ trọng thấp

LOI (Limiting oxygen index): Chỉ số giới hạn oxy

MAHgEVA : Anhydrit maleic ghép EVA

MDPE (Medium density polyethylene): Polyetylen tỷ trọng trung bình

PE : Polyetylen

PET: Polyetylen terephtalat

Pkl: Phần khối lượng

PP: Polypropylen

PVA: Polyvinyl axetat

Si-69: Bis-[3-(tri-etoxy-silyl)propyl] tetrasulphit

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của vấn đề nghiên cứu

Trong những năm gần đây, các sản phẩm được sản xuất từ vật liệu tổ hợp được ứng dụng rất rộng rãi trong các lĩnh vực của đời sống. Việc nghiên cứu và chế tạo thành công nhiều loại vật liệu tổ hợp với chất gia cường có kích thước nanomet mang nhiều tính chất nổi trội đã mở ra nhiều triển vọng mới trong lĩnh vực khoa học và công nghệ vật liệu. Để đáp ứng yêu cầu ngày càng khắt khe của các ngành công nghiệp như xây dựng, đóng tàu, công nghệ hàng không, quân sự, công nghệ chế tạo máy, thiết bị, kỹ thuật điện, dầu khí... đòi hỏi các nhà khoa học phải luôn nghiên cứu, tìm tòi, phát hiện các loại vật liệu mới với tính chất mới. Một trong những vật liệu tổ hợp đã được nghiên cứu và sản xuất thành công ở các nước tiên tiến trên thế giới là vật liệu composit với chất gia cường là nanosilica (SiO_2). Nanosilica có nhiều tính chất nổi bật như bền nhiệt, bền cơ học, hệ số giãn nở nhỏ. Vật liệu composit/nanosilica đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới và trong nước [25]. Do sự khác nhau về cấu trúc và bản chất hoá học nên nanosilica và polyme khó phân tán, tương hợp với nhau dẫn đến sự tách pha. Vì vậy, để tăng cường khả năng tương tác, bám dính và trộn lẫn nanosilica với polyme, cần phải sử dụng các chất tương hợp thích hợp [7, 25]. Một trong những chất tương hợp đang sử dụng khá phổ biến hiện nay là anhydrit maleic (MAH) ghép EVA (MAHgEVA) [28].

Trong đề tài này, sử dụng polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) phối trộn với copolyme etylen vinyl axetat (EVA) để kết hợp các tính chất tốt của EVA và LDPE như độ mềm dẻo, đàn hồi, khả năng phối trộn với một lượng lớn chất phụ gia của EVA và độ dai, độ bền kéo đứt cao và độ bền va đập ở nhiệt độ thấp, ít phân cực, tính chất điện môi tốt, độ thấm thấu hơi nước thấp, độ bền hóa chất tốt của LDPE. Đưa nanosilica vào polyme blend LDPE/EVA nhằm cải thiện độ bền thời tiết, tính chất cơ học, khả năng chống cháy của polyme blend LDPE/EVA cũng như giảm giá thành của sản phẩm khi ứng dụng trong một số lĩnh vực kỹ thuật.

2. Tổng quan về tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực đề tài

Vật liệu tổ hợp polyme/vật liệu nano đã được nhiều tác giả trên thế giới và trong nước nghiên cứu như: vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/SiO₂ [29], vật liệu composit EVA/nanosilica [13], vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay [32],...

Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu đưa silica vào hỗn hợp polyme có độ phân cực khác nhau như vật liệu blend LDPE/EVA đến nay vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ.

3. Mục tiêu, đối tượng, phạm vi nghiên cứu

Xuất phát từ yêu cầu cấp thiết nêu trên, mục tiêu của đề tài là tạo ra loại vật liệu tổ hợp mới có các tính chất, ưu điểm nổi trội, khắc phục được các nhược điểm của vật liệu composit trước đó. Để đạt mục tiêu này, đề tài tập trung nghiên cứu các vấn đề sau:

1. Chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica không có và có chất tương hợp MAHgEVA bằng phương pháp trộn nóng chảy.
2. Nghiên cứu hình thái cấu trúc, tính chất cơ lý, tính chất lưu biến, tính chất nhiệt, độ bền thời tiết và khả năng chống cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica không có và có chất tương hợp MAHgEVA.
3. Lựa chọn được vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica/MAHgEVA có thể định hướng ứng dụng trong một số lĩnh vực.

4. Phương pháp nghiên cứu, kết cấu của công trình nghiên cứu

+ Phương pháp nghiên cứu:

Đề tài sử dụng các phương pháp hiện đại như:

- Phương pháp hiển vi điện tử quét
- Phương pháp phổ hồng ngoại
- Phương pháp xác định khả năng chống cháy
- Phương pháp xác định khả năng chảy nhớt
- Phương pháp xác định tính chất cơ học
- Phương pháp xác định tính chất lưu biến
- Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng
- Phương pháp xác định độ bền bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm

+ Kết cấu của công trình nghiên cứu:

Đề tài bao gồm 43 trang. Phần mở đầu: 2 trang; Chương 1. Tổng quan: 11 trang; Chương 2. Thực nghiệm: 6 trang; Chương 3. Kết quả và thảo luận: 20 trang; Phần kết luận: 1 trang; Tài liệu tham khảo: 3 trang với 32 tài liệu.

5. Kết quả đạt được của đề tài

- Đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica ghép MAHgEVA.

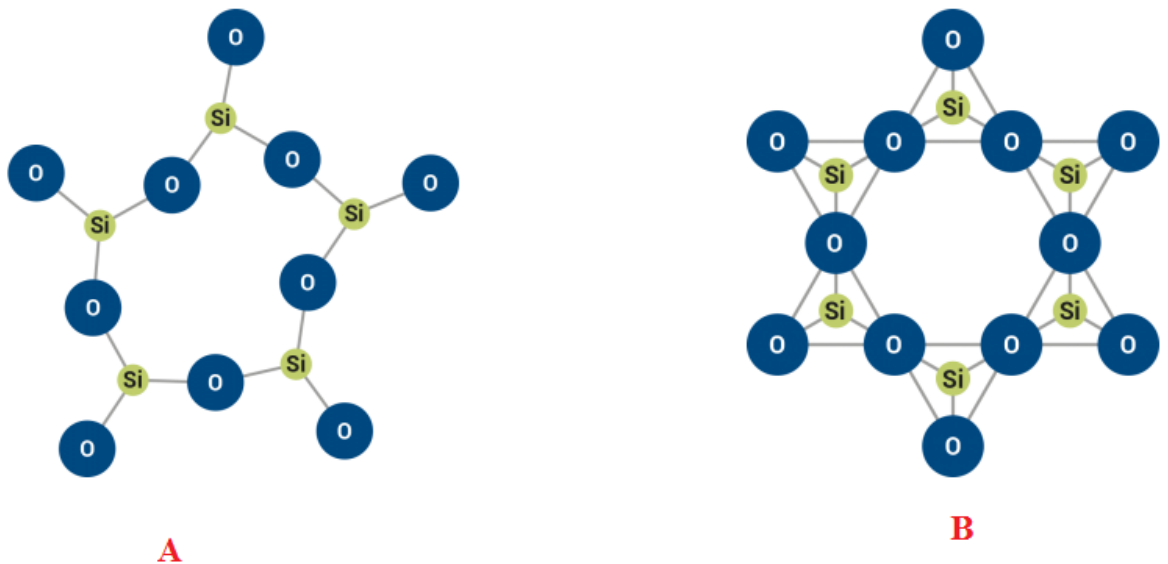
- Đã nghiên cứu, khảo sát các tính chất của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA như: Nghiên cứu hình thái cấu trúc, tính chất cơ lý, tính chất lưu biến, tính chất nhiệt, độ bền thời tiết và khả năng chống cháy, từ đó lựa chọn vật liệu tổ hợp với hàm lượng nanosilica và MAHgEVA thích hợp để chế tạo vật liệu tổ hợp.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1. Nanosilica

1.1.1. Thành phần, hình thái cấu trúc của nanosilica

Silic đioxit hay còn gọi là silica có công thức phân tử là SiO_2 , chúng không tồn tại ở dạng đơn lẻ mà liên kết lại với nhau thành phân tử rất lớn. Ở điều kiện thường, silica có 3 dạng thù hình chính là thạch anh, tridimit và cristobalit. Ngoài ra silica có thể tồn tại rất nhiều dạng với nhiều loại cấu trúc vi tinh thể hoặc tinh thể. Silica tổng hợp không tồn tại dạng tinh thể và thường ở dạng bột mịn. Silica có hai dạng cấu trúc là dạng tinh thể và vô định hình. Ở dạng tinh thể, silica có cấu trúc đơn vị dạng tứ diện SiO_4 với tâm là nguyên tử Si và 4 đỉnh là 4 nguyên tử oxy nằm ở đỉnh của tứ diện. Ở dạng vô định hình, mỗi nguyên tử Si được bao quanh bởi các nguyên tử oxy nhưng chúng sắp xếp hỗn độn. Nanosilica có kích cỡ nhỏ hơn 100 nanomet. Trên bề mặt silica có các nhóm silanol (Si-OH) nên silica có khả năng hút ẩm và dễ bị kết tụ với nhau ở ngay điều kiện thường. Silica kết tụ cùng với nhau dẫn đến kích thước của chúng lớn hơn, kích cỡ micromet. Hình (1.1) là hai dạng cấu trúc của silica.

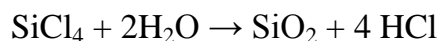
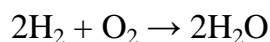


Hình 1.1. Cấu trúc vô định hình (A) và tinh thể (B) của silica.

1.1.2. Các phương pháp chế tạo nanosilica

+ Phương pháp phun khói

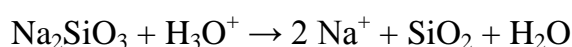
Phương pháp phun khói là phương pháp sử dụng lò hồ quang ở nhiệt độ cao, áp suất cao để thủy phân một silic halogel. Hơi SiCl_4 phản ứng với hơi nước theo phương trình phản ứng sau:



Lọc hỗn hợp khí sau phản ứng ta thu được silica gọi là silica khói. Silica khói được ứng dụng nhiều trong các ngành công nghiệp sơn, chất dẻo...

+ Phương pháp kết tủa

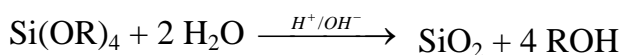
Phương pháp kết tủa được tổng hợp bằng cách cho thủy tinh lỏng phản ứng với axit vô cơ trong môi trường kiềm. Silica được tạo thành theo phản ứng sau:



Kết tủa silica được lọc rửa và sấy khô. Phương pháp này thu được silica chứa nhiều tạp chất, hàm lượng không cao, khoảng 75-90% [27].

+ Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel được sử dụng rất phổ biến để chế tạo silica dưới dạng bột hoặc màng mỏng. Sol có dạng dung dịch huyền phù chứa các hạt rắn lơ lửng, phân tán trong pha lỏng, đó là sự phân tán dị thể, pha rắn lơ lửng được tạo thành từ sol và pha lỏng phân tán vào nhau tạo thành cân bằng động. Phương pháp sol-gel gồm 2 giai đoạn chính: tiền chất alkoxit kim loại bị thủy phân và liên kết qua cầu nối oxy nhưng vẫn tan trong dung dịch tạo thành sol. Sau đó các phân tử trung gian này tiếp tục ngưng tụ thành mạng lưới 3 chiều tạo thành gel. Giai đoạn tiếp theo gel được sấy khô hoặc sẽ chuyển thành oxit [26]. Để điều chế silica, các alkoxy silan thường sử dụng theo phản ứng sau:



Trong phương trình trên, R thường là gốc alkyl. Xúc tác bazơ hay axit có ảnh hưởng tới tốc độ của phản ứng thủy phân và ngưng tụ. Nếu xúc tác là axit, khả năng tạo $\text{Si}(\text{OH})_4$ khó do phản ứng ngưng tụ xảy ra trước khi thủy phân hoàn toàn từ $\text{Si}(\text{OR})_4$ thành $\text{Si}(\text{OH})_4$. Nếu xúc tác là bazơ, phản ứng thủy phân được ưu tiên xảy ra trước nên $\text{Si}(\text{OH})_4$ dễ dàng hình thành từ $\text{Si}(\text{OR})_4$ nhưng phản ứng ngưng tụ lại diễn ra chậm hơn. Các quá trình thủy phân và ngưng tụ diễn ra liên tục tạo thành sol, độ nhớt của dung dịch tăng lên đến cực đại, khi đó gọi là gel. Trong quá trình gel hóa, dung môi có thể bị hút vào trong mạng lưới của silica.

Khô gel này để tự khô trong điều kiện thường hoặc sấy nhẹ, sau đó được nung từ từ để chuyển sang dạng bột. Với điều kiện của phản ứng thích hợp, các hạt nanosilica được tổng hợp có dạng hình cầu với kích thước từ 10-200 nm [12].

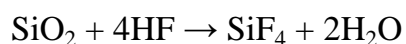
1.1.3. Tính chất, ứng dụng của nanosilica

+ Tính chất vật lý của silica

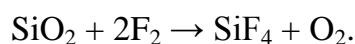
Silica nguyên sinh có màu trắng hoặc trong suốt phụ thuộc vào từng dạng tồn tại của silica. Ở dạng bột, silica thường có màu trắng. Silica có tỷ trọng thay đổi tùy thuộc vào từng dạng tồn tại, ở dạng tinh thể, silica có tỷ trọng lớn nhất. Silica gel khí có tỷ trọng rất nhỏ và có nhiều lỗ xốp.

+ Tính chất hóa học của silica

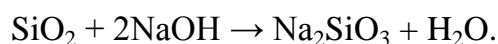
Silica rất trơ về mặt hóa học, không tác dụng với đa số các axit, không tác dụng với oxy, clo, brom. Tuy nhiên, silica lại phản ứng với axit HF ngay trong điều kiện thường:



Do vậy, người ta dùng axit HF để khắc lên thủy tinh. Silica phản ứng được với flo theo phản ứng:



Silica tan trong kiềm theo phản ứng:



Khi nung SiO_2 với than cốc trong lò điện ở khoảng 2000-2500 °C thu được silic cacbua (SiC). SiC có cấu trúc tinh thể giống kim cương, rất cứng và bền, chịu được nhiệt độ cao. Nó được dùng làm chất mài mòn, vật liệu chịu lửa, chất bán dẫn trong chế tạo composit và trong luyện kim [13].

+ Ứng dụng của silica

Silica được dùng làm nguyên liệu trong công nghiệp gốm, công nghiệp sản xuất thủy tinh, làm chất độn trong xây dựng, trong công nghiệp giấy. Silicagel làm chất hút ẩm. Hiện nay, người ta đã tổng hợp được rất nhiều loại silica dạng bột đặc biệt có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: trong ngành hàng không, vũ trụ, công nghiệp dược, phụ gia thực phẩm, chất bảo vệ thực vật, sản xuất cao su thủy tinh [13]. Ứng dụng phổ biến nhất của silica dạng bột mịn là làm chất gia cường cho nhựa nhiệt dẻo, nhựa nhiệt rắn và cao su. Trong đó, nanosilica là chất gia cường có hiệu quả hơn do kích thước nhỏ, dễ phân tán vào

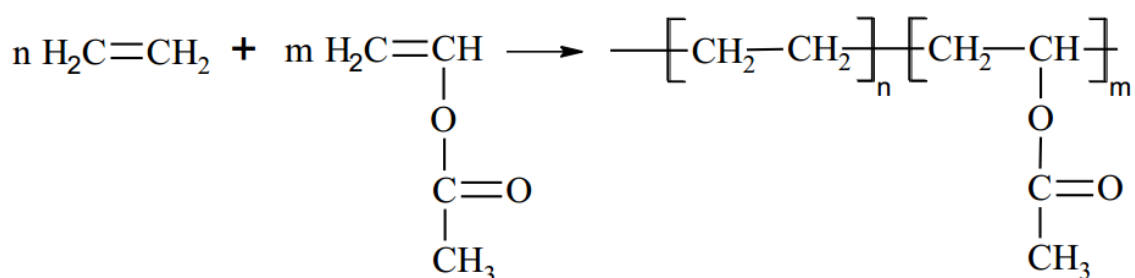
vật liệu. Nhiều nghiên cứu cho thấy khi trộn nanosilica với chất dẻo, các tính chất cơ học của chất dẻo được cải thiện đáng kể như: làm tăng độ cứng, độ bền cơ học, mô đun đàn hồi, độ nhớt, khả năng chống cháy [13, 27]...

1.2. Copolime etylen vinyl axetat và polyetylen

1.2.1. Cấu tạo, hình thái cấu trúc, tính chất, của copolime etylen vinyl axetat

+ Cấu tạo, hình thái cấu trúc của copolime etylen vinyl axetat (EVA:)

Copolime etylen vinyl axetat (EVA) được tạo ra từ phản ứng đồng trùng hợp các monome etylen và vinyl axetat ở nhiệt độ 50-80 °C, áp suất 2-8 MPa, hàm lượng vinyl axetat từ 9-42 % về khối lượng. Phân tử EVA có các mắt xích vinyl axetat được phân bố ngẫu nhiên theo chiều dài của các mắt xích etylen [2, 33].



Sơ đồ 1.1. Phản ứng đồng trùng hợp tạo thành EVA [2].

Trong phân tử EVA có nhóm C=O của VA nên xuất hiện hiệu ứng hút electron về phía nguyên tử oxi trong nhóm C=O, do đó phân tử EVA bị phân cực. Sự phân cực này làm cho EVA dễ trộn hợp với các chất phụ gia hoặc các loại nhựa khác nhau so với PE có cấu trúc mạch thẳng và không cực [5]. Do trong đại phân tử có nhóm vinyl axetat (VA) nên cấu trúc tinh thể trong EVA bị giảm nhiều so với PE. Hàm lượng VA càng lớn thì cấu trúc tinh thể càng bị phá vỡ nhiều hơn, vì vậy, hàm lượng tinh thể giảm, hàm lượng vô định hình trong đại phân tử EVA tăng. Do nguyên nhân này, người ta có thể tăng hoặc giảm hàm lượng VA trong EVA để tăng hoặc giảm hàm lượng tinh thể, do đó làm thay đổi

các tính chất quan trọng của EVA như độ dẻo, dai, độ bền nhiệt, nhiệt độ nóng chảy, độ trong suốt... cho phù hợp với các ứng dụng cần thiết [5].

+ Tính chất của EVA:

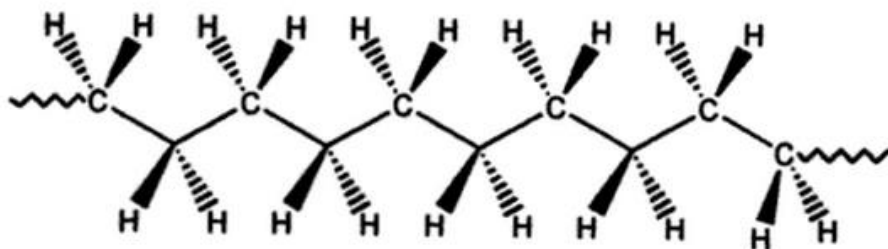
Khoảng nhiệt độ làm việc hợp lý nhất của EVA là từ - 60 °C đến 65 °C. Nhiệt độ bảo quản ≤ 218 °C, lớn hơn nhiệt độ này có thể xảy ra sự đứt mạch đại phân tử. EVA không tan trong nước nhưng tan trong một số dung môi như: xilen, toluen, tetrahydrofuran, decalin. EVA có tỷ trọng trong khoảng 0,93-0,96 g/cm³ phụ thuộc vào hàm lượng nhóm VA trong phân tử. Độ giãn dài khi đứt trong khoảng 700-1300 % và độ bền kéo trong khoảng 6-29 MPa [11].

EVA thường bền với các chất như: ozon, dung dịch axit loãng, kiềm, rượu, chất béo, chất tẩy rửa; kém bền trong môi trường có dầu máy, dầu diezen và không bền với các dung dịch clorua, silicon, axeton, xăng, hydrocacbon thơm, axit vô cơ đặc [8]. Độ thấm thấu của EVA với các chất khí N₂, O₂, CO₂, hơi ẩm tăng khi tăng hàm lượng VA. EVA dễ bị phân huỷ bởi bức xạ tử ngoại và bị phân huỷ ở nhiệt độ cao, đầu tiên là quá trình deacetyl hoá, bắt đầu bằng tách axit axetic, sau đó là quá trình đứt mạch hydrocacbon [14, 33].

1.2.2. Cấu tạo, hình thái cấu trúc, tính chất, của polyetylen

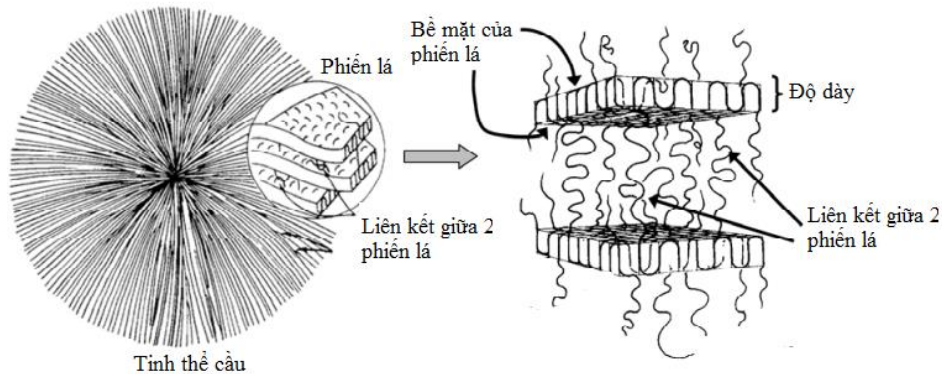
+ Cấu tạo, hình thái cấu trúc của polyetylen:

Polyetylen (PE) được điều chế bằng phản ứng trùng hợp các monome etylen (C₂H₄) dưới tác động của nhiệt độ và áp suất khác nhau tạo thành chuỗi PE (hình 1.2). Các mạch đơn PE liên kết với nhau bằng lực hút Van der Waals. Liên kết này quyết định hầu hết tính chất vật lý và hóa học của PE [4, 33].



Hình 1.2. Cấu trúc hóa học của phân tử PE.

PE có thể kết tinh khi làm lạnh từ trạng thái nóng chảy nhưng nó không kết tinh hoàn toàn và được gọi là polyme bán tinh thể, nó có sự xen lẫn giữa các pha tinh thể và pha vô định hình. Pha tinh thể được hình thành bởi sự gấp lại chuỗi polime thành các lá mỏng tỏa ra từ một trung tâm (hình 1.3) [16, 33].



Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể hình cầu và cấu trúc phiến lá mỏng của PE [33].

Kích thước và không gian sắp xếp của các tinh thể có ảnh hưởng mạnh đến tính chất vật lý và tính chất cơ học của polyme. Cấu trúc tinh thể tạo cho PE độ cứng và nhiệt độ nóng chảy cao (khoảng 120 °C), trạng thái vô định hình tạo cho đại phân tử PE sự linh động và độ bền nén cao [15, 33].

+ **Tính chất của PE:**

Các tính chất cơ bản của PE được quyết định bởi cấu trúc phân tử như mức độ kết tinh, mức độ trùng hợp, khối lượng phân tử trung bình và sự phân bố khối lượng phân tử. Ngoài ra, kích thước và không gian sắp xếp của các tinh thể cũng ảnh hưởng mạnh mẽ đến tính chất vật lý và cơ học của polyme [15, 33].

PE màu trắng, hơi trong, không dẫn điện và không dẫn nhiệt, không cho nước và khí thấm qua. PE không có nhiệt độ nóng chảy (T_m) xác định mà phụ thuộc vào khối lượng phân tử, mức độ kết tinh, mức độ nhánh...nên chúng có nhiệt độ nóng chảy trong khoảng từ 105 - 130 °C, nhiệt độ hóa thủy tinh (T_g) khoảng -100 °C. Ở nhiệt độ cao hơn 70 °C, PE hòa tan kém trong các dung môi như toluen, xilen, amilacetat, tricloetylen, dầu thông, dầu khoáng...

PE có tính chất hóa học tương tự hydrocacbon no như: không tác dụng với các dung dịch axit, kiềm, pemanganat và nước brom.

Dựa vào khối lượng phân tử, phân bố khối lượng phân tử, tỷ trọng, độ kết tinh và mức độ phân nhánh của chuỗi, PE được phân loại và có các tính chất như sau:

- LDPE (PE tỷ trọng thấp): PE có cấu trúc mạch nhánh, tỷ trọng: 0,910-0,925 g/cm³, nhiệt độ nóng chảy: 108-115 °C, nhiệt độ hoá thuỷ tinh (T_g) ≈ -110 °C, độ kết tinh: 55-65%.

- LLDPE (PE tỷ trọng thấp mạch thẳng): là sản phẩm đồng trùng hợp của etylen với alpha-olefin có mạch cacbon dài hơn như: buten, hexen hoặc octen. LLDPE có khối lượng phân tử cao và không đồng nhất về mặt hoá học, có thể bao gồm cả HDPE, tỷ trọng: 0,915-0,925 g/cm³.

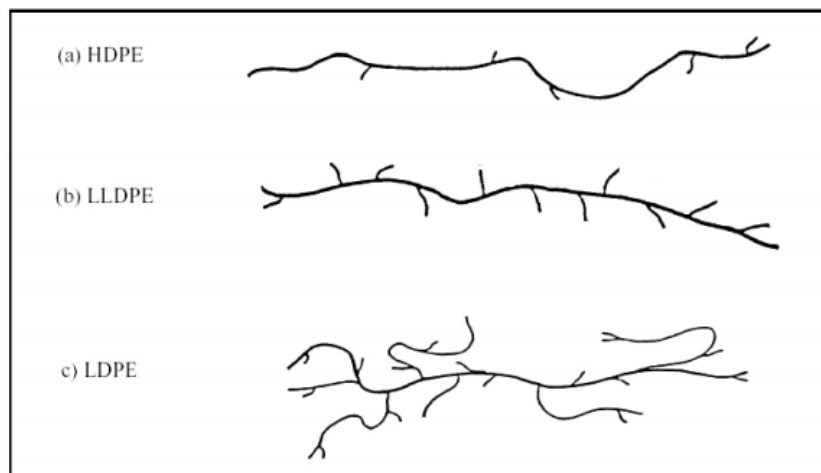
- HDPE (PE tỷ trọng cao): PE có mạch thẳng dài, hàm lượng kết tinh cao: 74-95%, nhiệt độ nóng chảy: 130-135 °C, tỷ trọng: 0,941-0,965 g/cm³.

Ngoài ra, còn có một số loại PE khác với công nghệ sản xuất phức tạp hơn và ít thông dụng hơn, như:

- VLDPE (PE tỷ trọng rất thấp): PE chủ yếu là mạch thẳng, các mạch nhánh rất ít, tỷ trọng: 0,880- 0,915 g/cm³.

- MDPE (PE tỷ trọng trung bình): Tỷ trọng của PE này khoảng: 0,926-0,940 g/cm³.

- UHMWPE (PE có khối lượng phân tử siêu cao): PE có khối lượng phân tử trung bình từ 3,1 đến 5,67 triệu, tỷ trọng: 0,930- 0,935 g/cm³, nhiệt độ nóng chảy ≈ 130 °C [8, 33]. Trên hình 1.4 là cấu trúc của 3 loại PE chính.



Hình 1.4. Cấu trúc của 3 loại PE chính [Error! Reference source not found.33].

1.3. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở PE và EVA

1.3.1. Vật liệu polyme blend LDPE/EVA

LDPE là nhựa nhiệt dẻo, được sản xuất bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do dưới áp suất từ 150 – 350 MPa và nhiệt độ từ 80 – 300 °C [6]. Các đặc trưng cơ bản của LDPE là: tỷ trọng thấp, dai, bền va đập ở nhiệt độ thấp, cách điện tốt, bền hóa chất và khả năng chống rão tốt. Tuy nhiên, LDPE có một số nhược điểm như: khả năng tương hợp với các phụ gia kém, dễ cháy, khả năng chống nứt dưới tác động của môi trường không cao [8, 33].

EVA có các ưu điểm nổi trội như mềm dẻo, bền thời tiết, đặc tính kết dính và khả năng chống chịu nứt tốt, độ trong cao. EVA có khả năng phối trộn với nhiều phụ gia, có thể thay đổi tính chất và tính năng sử dụng nhờ điều chỉnh hàm lượng vinyl axetat trong đại phân tử. Tuy nhiên, EVA cũng có một số hạn chế như môđun đàn hồi thấp, độ bền hóa chất thấp, nhiệt độ nóng chảy thấp, dễ bị nhiệt phân tách ra axit axetic, không bền với một số dung môi hữu cơ [3, 33].

Trong số các loại PE, LDPE có nhiều tính chất có thể tương hợp tốt hơn với EVA như: cấu trúc mạch phân nhánh, tỷ trọng thấp, nhiệt độ nóng chảy gần với EVA... Vì vậy, lựa chọn LDPE phối trộn với EVA có thể khắc phục những hạn chế của mỗi polyme thành phần, góp phần tăng các tính chất cơ học như tăng độ mềm dẻo, độ đàn hồi, độ dai và khả năng chống nứt xé dưới tác động của môi trường [8, 3, 33].

Vật liệu polyme blend LDPE/EVA đã được sử dụng khá rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như vật liệu bọc cách điện cho dây điện, cáp, ống, màng co nhiệt, các sản phẩm xốp, màng bao gói đa chức năng [1; 33]...

1.3.2. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme blend LDPE/EVA/phụ gia vô cơ

Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/với phụ gia vô cơ đã được các nhà khoa học nghiên cứu và ứng dụng khá rộng rãi trong các lĩnh vực công nghiệp và dân dụng.

Nhóm tác giả S.hui, S. Chattopadhyay, T. K. Chaky thuộc Viện Công nghệ Ấn Độ đã chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/SiO₂ và nghiên cứu sự phân hủy nhiệt của vật liệu tổ hợp. Khi trộn silica biến tính với vật liệu blend

LDPE/EVA, độ bền nhiệt của polyme blend tăng do hạn chế sự thâm nhập của oxi vào bên trong vật liệu. Si-69 đã làm tăng khả năng tương hợp giữa 2 pha polyme đồng thời làm cho các hạt silica phân tán tốt hơn trong cả 2 pha polyme cũng như tạo ra các liên kết bề mặt [29, 33].

Nhóm tác giả Jaroslav Mosnacek và cộng sự đã chế tạo và khảo sát một số đặc trưng, tính chất của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/amonit polyphosphat. Ảnh hưởng của các chất phụ gia như anhydrit maleic (PEgMA), axit boric đến khả năng chống cháy, tính chất cơ lý của vật liệu tổ hợp đã được khảo sát. Kết quả thu được là vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/amonit polyphosphat với một lượng nhỏ axit boric có khả năng chống cháy cao. Tính chất cơ lý của vật liệu tổ hợp được cải thiện đáng kể khi bổ sung một lượng nhỏ PEgMA do làm tăng khả năng tương hợp của axit boric với polyme [9, 33].

Tác giả Esin Ibibikcan thuộc trường Đại học Trung Đông đã nghiên cứu khả năng kim hãm cháy của các hợp chất bo (kẽm borat (ZB), oxit bo (BO), axit boric (BA)) kết hợp với ATH (aluminum trihydroxide) đối với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nano clay ứng dụng sản xuất vật liệu bọc cáp điện [1, 33].

1.3.3. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme EVA, PE và tro bay

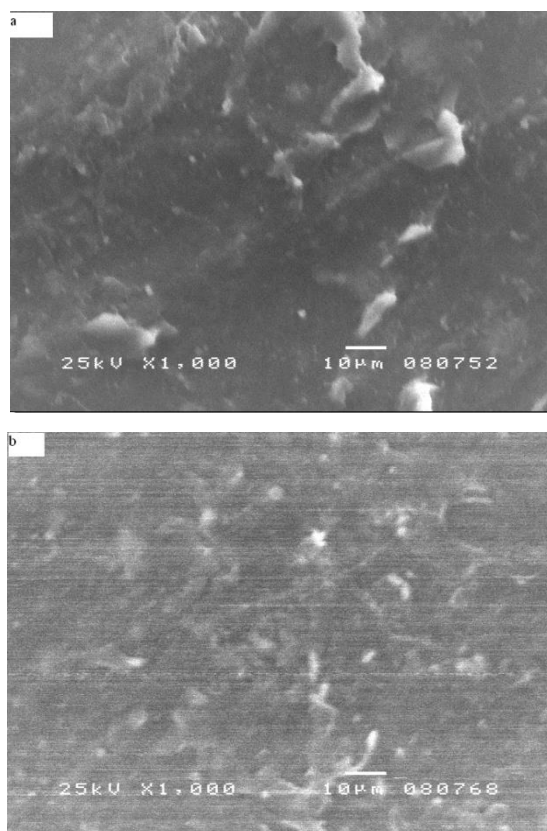
+ *Vật liệu tổ hợp EVA/tro bay:*

Các tác giả thuộc Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [31, 33] đã chế tạo vật liệu tổ hợp EVA/tro bay bằng phương pháp trộn nóng chảy. Do sự khác nhau về cấu tạo, cấu trúc, bản chất hoá học, tro bay (FA) và polyme 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, các tác giả đã biến tính tro bay bằng các hợp chất thích hợp, ví dụ, các hợp chất silan như vinyl trimetoxi-silan (VTMS), 3-glycido propyl trimetoxi silan (GPTMS).

Độ bền kéo của vật liệu composit EVA/tro bay giảm nhanh khi tăng hàm lượng FA. Khi đưa MFA vào nền EVA, độ bền kéo đứt của vật liệu composit tăng lên đáng kể so với vật liệu có OFA. Ở hàm lượng 5 % và 10 % FA, độ bền kéo đứt của vật liệu composit EVA/MFA tăng 10,0 % và 30,6 % so với vật liệu composit EVA/OFA. Ở cùng một hàm lượng tro bay, vật liệu composit chứa hỗn

hợp OFA/MFA có độ bền kéo đứt lớn hơn vật liệu composit chứa OFA và nhỏ hơn so với vật liệu composit chứa MFA.

Độ giãn dài khi đứt của vật liệu composit giảm khi đưa tro bay vào nền EVA, vật liệu composit EVA/OFA/MFA có độ giãn dài khi đứt lớn hơn so với vật liệu composit chứa OFA và nhỏ hơn so với vật liệu chứa MFA ở cùng một hàm lượng tương ứng. Ở hàm lượng 10 % hỗn hợp OFA/MFA, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tăng 14,8 % (tỉ lệ 30/70) và 11,1 % (tỉ lệ 20/80) so với vật liệu chứa 10 % OFA. Điều này chứng tỏ MFA làm giảm độ giãn dài khi đứt của EVA ít hơn OFA. Sau khi biến tính FA bằng các hợp chất silan, các hạt MFA có thể trộn lẫn, phân tán trong nền EVA tốt hơn so với các hạt OFA (hình 1.5) [33].



Hình 1.5. Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp EVA/OFA (a) và EVA/MFA (biến tính GPTMS) (b), hàm lượng tro bay: 20 % [33].

Kết quả khảo sát khả năng chống cháy cho thấy khi tăng hàm lượng tro bay đến 20 %, vật liệu tổ hợp trên cơ sở EVA với MFA, OFA và hỗn hợp OFA/MFA đều có thời gian cháy lớn hơn so với nền EVA. Điều đó chứng tỏ vật

liệu tổ hợp EVA/tro bay cháy với tốc độ nhỏ hơn so với EVA. Vật liệu chứa 10 % tro bay có tốc độ cháy nhỏ nhất.

+ Vật liệu tổ hợp PE/tro bay

Vật liệu tổ hợp PE/tro bay đã được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm, nghiên cứu. Tác giả J.Y. Hwang đã nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp từ PE tỷ trọng thấp (LDPE), PE tỷ trọng cao (HDPE) với tro bay có kích thước hạt 30 μm . Trước khi sử dụng, tro bay được phủ lên bề mặt chất liên kết họ silan ký hiệu Z-6032 để tăng tiếp xúc bề mặt với polyme. Vật liệu tổ hợp LDPE/10 % tro bay có độ bền kéo đứt, mô đun đàn hồi lớn hơn LDPE và vật liệu tổ hợp LDPE/10 % CaCO_3 . Tro bay cải thiện tính chất cơ học của LDPE lớn hơn so với CaCO_3 là vì tro bay có khả năng liên kết với polime nên tốt hơn CaCO_3 [13, 33].

C. Alkan và cộng sự [10, 33] đã nghiên cứu độ bền kéo đứt và độ bền hoá chất của vật liệu tổ hợp HDPE/tro bay. Khi hàm lượng tro bay trong vật liệu tổ hợp nhỏ, độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp khá cao, thay đổi từ 0,92 đến 2,62 kp/mm^2 . Khi ngâm trong các môi trường NaOH 5 %, CH_3COOH 5 %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95 %, H_2SO_4 5 % và nước, khối lượng của vật liệu tổ hợp HDPE/tro bay hầu như không thay đổi. U. Atikler và cộng sự đã chế tạo vật liệu tổ hợp HDPE/tro bay trên thiết bị trộn nội Haake. Trước đó, tro bay được xử lý bề mặt bằng 3-amino propyl trietoxy silan. Tro bay biến tính bằng 3-amino propyl trietoxy silan trở nên ưa hữu cơ hơn và biến tính tro bay đã cải thiện đáng kể tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp HDPE/tro bay. Quan sát ảnh hiển vi điện tử quét, các tác giả nhận thấy HDPE và tro bay bám dính với nhau tốt hơn nhờ tro bay được biến tính bằng 3-amino propyl trietoxy silan [16, 33]. Phần propyl trietoxy trong tro bay biến tính dễ trộn lẫn với nền HDPE hơn.

Các tác giả thuộc Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chế tạo và khảo sát một số tính chất của vật liệu tổ hợp PE/tro bay [30]. Độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp PE/tro bay nhỏ hơn so với vật liệu không chứa tro bay, độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp PE/tro bay ban đầu (OFA)/tro bay biến tính VTMS (MFA) nhỏ hơn vật liệu tổ hợp PE/MFA và lớn hơn vật liệu tổ hợp PE/OFA ở cùng một hàm lượng tro bay. MFA (tro bay

biến tính 3 % VTMS) cải thiện rõ rệt độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp PE/OFA.

Độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp PE/OFA/MFA nhỏ hơn vật liệu tổ hợp PE/MFA và lớn hơn vật liệu tổ hợp PE/OFA ở cùng một hàm lượng tro bay. Sau khi biến tính tro bay bằng VTMS, các hạt MFA trộn lẫn và phân tán trong nền polyme tốt hơn so với OFA.

Từ các vấn đề được tổng quan ở trên có thể thấy:

Silica đã được ứng dụng để sản xuất vật liệu tổ hợp polyme/silica. Để tăng cường khả năng bám dính và phân tán trong nền polyme, silica được biến tính hữu cơ hoặc sử dụng chất tương hợp. Sau khi biến tính bề mặt, silica phân tán tốt hơn vào trong nền polyme, do đó, các tính chất của vật liệu tổ hợp được tăng cường rõ rệt.

Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu đưa silica vào hỗn hợp polyme có độ phân cực khác nhau như vật liệu blend LDPE/EVA đến nay vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Do vậy, đề tài này nghiên cứu những vấn đề còn tồn tại nêu trên.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

Nanosilica dạng bột mịn, độ tinh khiết 99,5%, kích thước hạt trung bình 12nm, sản phẩm thương mại của hãng Sigma-Aldrich.

Copolymer etylen-vinyl axetat (EVA) có hàm lượng vinyl axetat 10 %, tỷ trọng $d = 0,93 \text{ g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy $89 \div 92 \text{ }^\circ\text{C}$, chỉ số chảy (MFI) 1,3 g/10 phút ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$), sản phẩm thương mại của Công ty Hanwha Hàn Quốc.

Polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE), tỷ trọng $d = 0,923 \text{ g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy $105 \div 107 \text{ }^\circ\text{C}$, chỉ số chảy (MFI) 2,5g/10 phút ($190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$), sản phẩm thương mại của Malaysia.

Anhydrit maleic ghép EVA (MAHgEVA) ở dạng hạt, hàm lượng AMH ghép vào EVA 0,5%, sản phẩm thương mại của Công ty Hanwha Hàn Quốc.

2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

Chuẩn bị LDPE, EVA với các tỉ lệ phần trăm về khối lượng của LDPE/EVA là 40/60, nanosilica với các hàm lượng từ 1; 3; 5; 7% và EVAgAM với các hàm lượng 1% so với khối lượng LDPE/EVA. Đưa hỗn hợp LDPE/EVA, nanosilica và MAHgEVA vào máy trộn nội HAAKE (CHLB Đức) đã được gia nhiệt trước với tốc độ trộn và nhiệt độ thích hợp. Sau một thời gian trộn hỗn hợp polymer nóng chảy, khi momen xoắn đạt đến ổn định và vật liệu trở nên đồng nhất thì dừng trộn. Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica ở trạng thái nóng chảy được lấy ra, nhanh chóng ép phẳng trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI (Nhật Bản) ở $160 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 phút với lực ép 12-15 MPa. Mẫu ép được lấy ra, để nguội trong điều kiện chuẩn ít nhất 120 giờ để polymer hồi phục trước khi xác định các tính chất và cấu trúc [33].

2.3. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét

Các mẫu được ghi ảnh hiển vi điện tử quét trên máy hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương:

- Độ phóng đại từ 1.000 đến 20.000 lần.

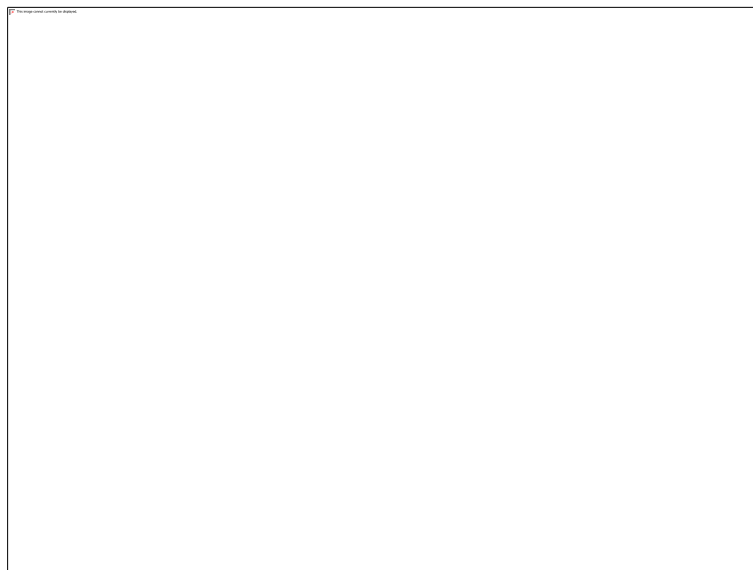
- Mẫu ở dạng tấm phẳng được phủ một lớp vàng mỏng để dẫn điện.
- Mẫu được chụp trong môi trường khí nitơ.

2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy phổ hồng ngoại Fourier Nexus 670 (Mỹ), trong dải sóng từ 4000 – 400 cm^{-1} , độ phân giải 4 cm^{-1} , số lần quét 16 lần ở điều kiện chuẩn. Mẫu LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được ép ở dạng màng mỏng có chiều dày 0,3-0,5 mm, Các mẫu nanosilica được ép dạng viên với KBr [33].

2.3.3. Xác định khả năng chảy nhớt

Khả năng chảy nhớt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được phân ánh theo giản đồ momen xoắn-thời gian trộn được ghi bởi phần mềm PolyLab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội HAAKE trong quá trình trộn hỗn hợp vật liệu ở trạng thái nóng chảy (hình 2.1). Quá trình này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới [33].



Hình 2.1. Thiết bị trộn nội PolyLab System Haake (Đức).

2.3.4. Xác định tính chất cơ học

Tính chất cơ học được thể hiện ở một số thông số như độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu. Quá trình xác định tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được thực hiện trên thiết bị đa năng Zwick Z2.5

(Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới theo tiêu chuẩn ASTM DIN 53503, tốc độ kéo 50 mm/phút ở nhiệt độ phòng. Mỗi loại mẫu được xác định 4 lần để lấy giá trị trung bình [33].

2.3.4.1. Độ bền kéo đứt

Độ bền kéo đứt được xác định theo công thức: $\sigma_k = \frac{F}{S}$

Trong đó: σ_k : ứng suất kéo đứt (Pa).

F: lực kéo khi đứt (N).

S: tiết diện ngang ban đầu của mẫu (m^2).

2.3.4.2. Độ giãn dài khi đứt

Độ giãn dài khi đứt của vật liệu được xác định theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{l_b - l_0}{l_0} \cdot 100$$

Trong đó: ε : % giãn dài của mẫu.

l_0 : chiều dài vùng eo theo tiêu chuẩn của mẫu trước khi kéo (cm).

l_b : chiều dài của mẫu tại thời điểm mẫu bị đứt (cm) [33].

2.3.5. Xác định khả năng chống cháy

Khả năng chống cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được đánh giá theo tiêu chuẩn UL-94 (Underwriters Laboratories Inc) của Hoa Kỳ (phương pháp xác định thời gian cháy theo phương nằm ngang - 94HB, Horizontal Burning).

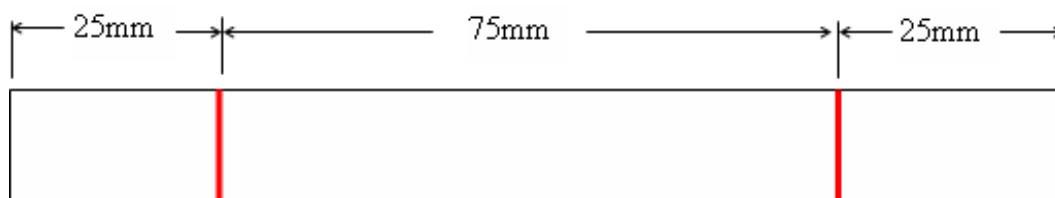
Theo tiêu chuẩn UL – 94HB, một vật liệu đạt được tiêu chuẩn HB khi thoả mãn một trong những điều kiện sau:

+ Tốc độ cháy không vượt quá 40 mm/phút trong vùng 75 mm và có bề dày từ 3,0 - 13 mm.

+ Tốc độ cháy không vượt quá 75 mm/phút trong vùng 75 mm và có bề dày nhỏ hơn 3,0 mm.

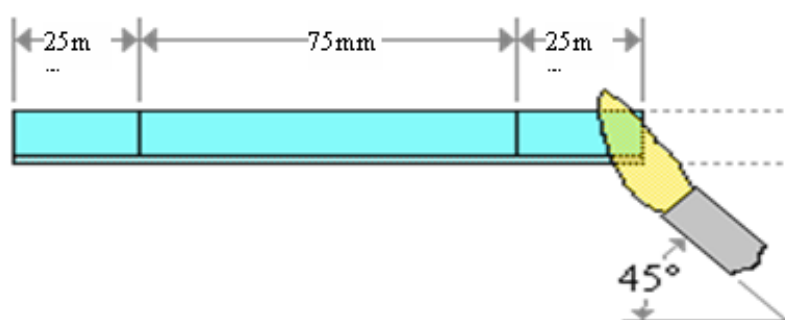
+ Ngừng cháy trước vạch 100 mm.

Mẫu kiểm tra được cắt với chiều dài 125 mm, chiều rộng 13 mm, bề dày 3 mm và được đánh dấu vạch theo tiêu chuẩn UL-94HB như hình 2.2:



Hình 2.2. Mẫu được cắt và đánh dấu theo tiêu chuẩn UL-94HB.

Mẫu kiểm tra được đưa vào thiết bị thử nghiệm cháy theo phương nằm ngang như hình 2.3:



Hình 2.3. Mẫu được đặt nằm ngang theo tiêu chuẩn UL-94HB.

Sau khi chuẩn bị mẫu như tiêu chuẩn UL-94HB, tiến hành xác định thời gian cháy của mẫu như sau:

Gắn mẫu nghiên cứu vào bộ kẹp của thiết bị đo, đưa ngọn lửa môi vào để đốt cháy mẫu (khoảng 30 giây) sau đó tách ngọn lửa môi ra. Theo dõi mẫu cháy bắt đầu đến vạch thứ nhất thì bấm đồng hồ tính thời gian cho đến khi mẫu bắt đầu cháy đến vạch thứ 2 thì ngừng. Như vậy, chiều dài từ vạch thứ nhất đến vạch thứ 2 là 75mm. Từ khoảng thời gian cháy tương ứng với chiều dài 75mm, tính được tốc độ cháy của mẫu kiểm tra [33].

2.3.6. Xác định tính chất lưu biến

Tính chất lưu biến phản ánh đặc tính nhớt và đàn hồi của vật liệu được biểu thị thông qua mô đun tổn hao G'' (viscous, loss modulus) và mô đun trữ động học G' (elastic, storage modulus). Tính chất lưu biến của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được xác định trên thiết bị Rheometer C-VOR 150 (Anh), tần số ứng suất tác động lên mẫu thay đổi từ 0,1 đến 100 Hz [33].

2.3.7. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng

Phân tích nhiệt khối lượng (TGA) là một phương pháp phân tích sự thay đổi liên tục về khối lượng của mẫu theo sự tăng nhiệt độ. Phương pháp này cho biết các thông tin về nhiệt độ bắt đầu phân hủy, tốc độ phân hủy và phần trăm mất khối lượng của vật liệu ở các nhiệt độ khác nhau [33].

Độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được xác định bằng phương pháp TGA. Độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu được xác định trên máy Shimadzu TGA-60H (Nhật Bản), tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường không khí ở nhiệt độ phòng đến 800 °C [33].

2.3.8. Xác định độ bền bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm

Thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm của vật liệu tổ hợp được thực hiện trong thiết bị thử nghiệm khí hậu gia tốc UVCON NC-327-2 (Mỹ). Chế độ thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM D4587-95: trong 96 giờ và 288 giờ với 8 và 24 chu kỳ, mỗi chu kỳ bao gồm 8 giờ chiếu xạ tử ngoại ở 70 °C và 4 giờ ngưng ẩm ở 50 °C. Các mẫu sau khi thử nghiệm được lấy ra và giữ ổn định ở nhiệt độ phòng trong 120 giờ trước khi xác định tính chất cơ học. Thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Ảnh hưởng của bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm đối với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được xác định bởi độ bền kéo đứt (σ) và độ giãn dài khi đứt (ε) của vật liệu trước và sau khi thử nghiệm.

Đánh giá độ bền bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm của vật liệu theo phần trăm còn lại của độ bền kéo đứt:
$$H_{\sigma} = \frac{\sigma_s}{\sigma_t} \cdot 100.$$

Trong đó: σ_t ; σ_s : độ bền kéo đứt của vật liệu trước và sau khi thử nghiệm bức xạ tử ngoại - nhiệt ẩm (MPa).

Đánh giá độ bền bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm của vật liệu theo phần trăm còn lại của độ giãn dài khi đứt:
$$H_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_t} \cdot 100.$$

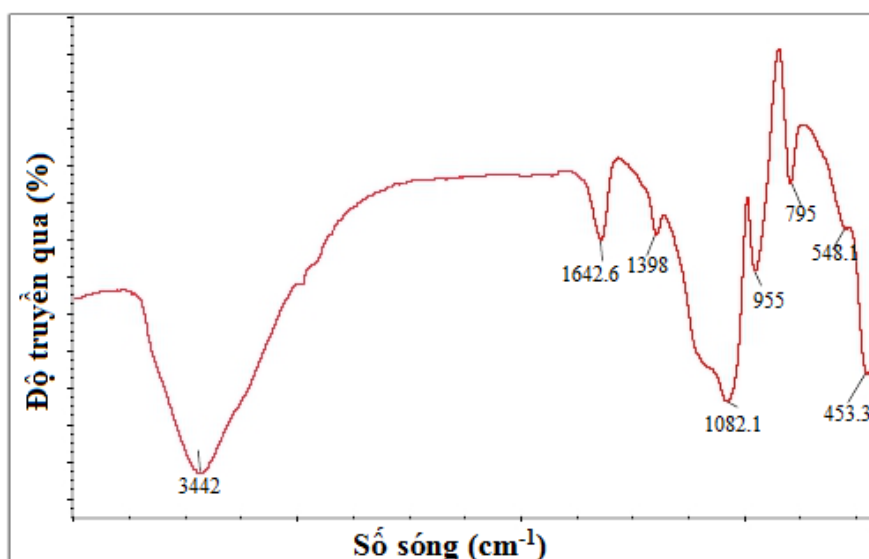
Trong đó: ε_t ; ε_s : độ giãn dài khi đứt của vật liệu trước và sau khi thử nghiệm bức xạ tử ngoại - nhiệt ẩm (%) [33].

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại (IR)

3.1.1. Phổ hồng ngoại của nanosilica

Phổ hồng ngoại của nanosilica được trình bày trên hình 3.1.

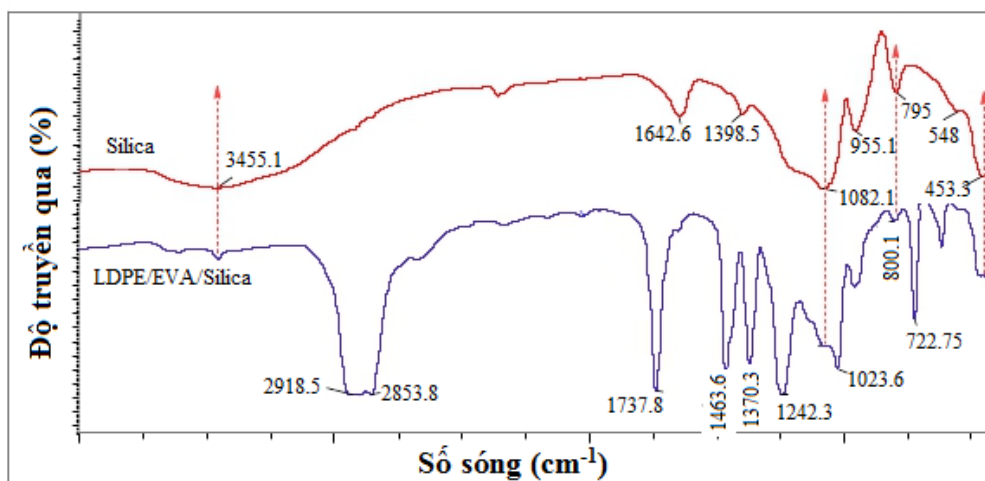


Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của nanosilica.

Từ phổ hồng ngoại của nanosilica hình 3.4, có thể thấy các pic đặc trưng cho các nhóm liên kết: pic có số sóng 1082 cm^{-1} và 795 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị không đối xứng ($\nu_{\text{kd}\ddot{x}}$) và đối xứng ($\nu_{\text{đ}\ddot{x}}$) của nhóm Si-O. Pic có số sóng 453 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng (δ) của nhóm Si-O. Pic rộng ở vùng $3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong Si-OH và trong phân tử H_2O .

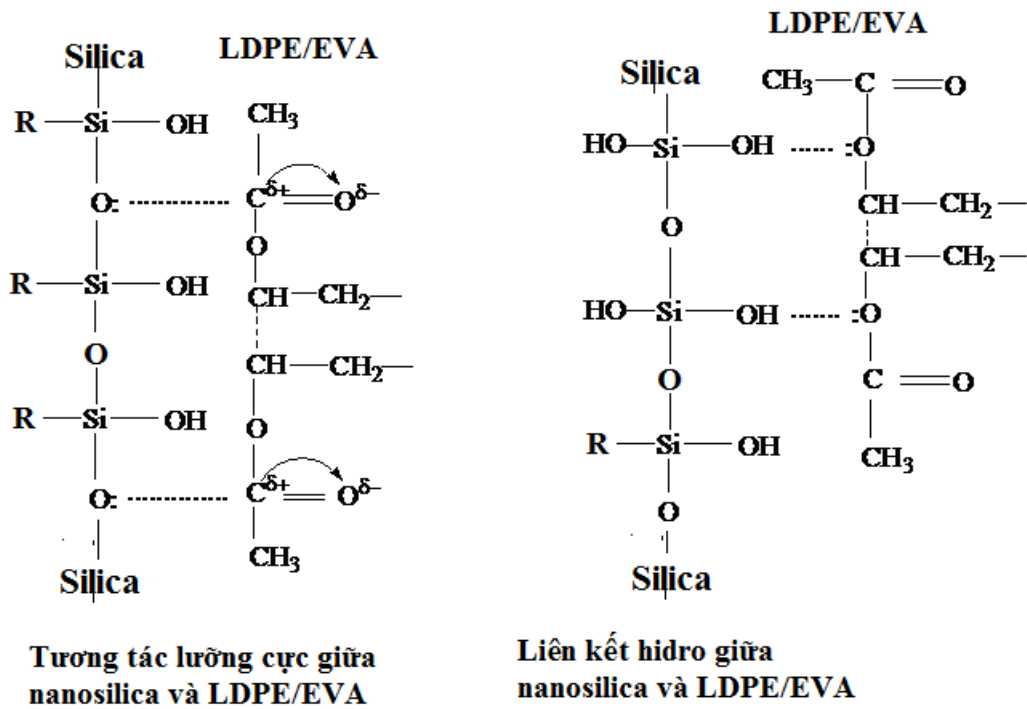
3.1.2. Phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

Trên hình 3.2 là phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.



Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.

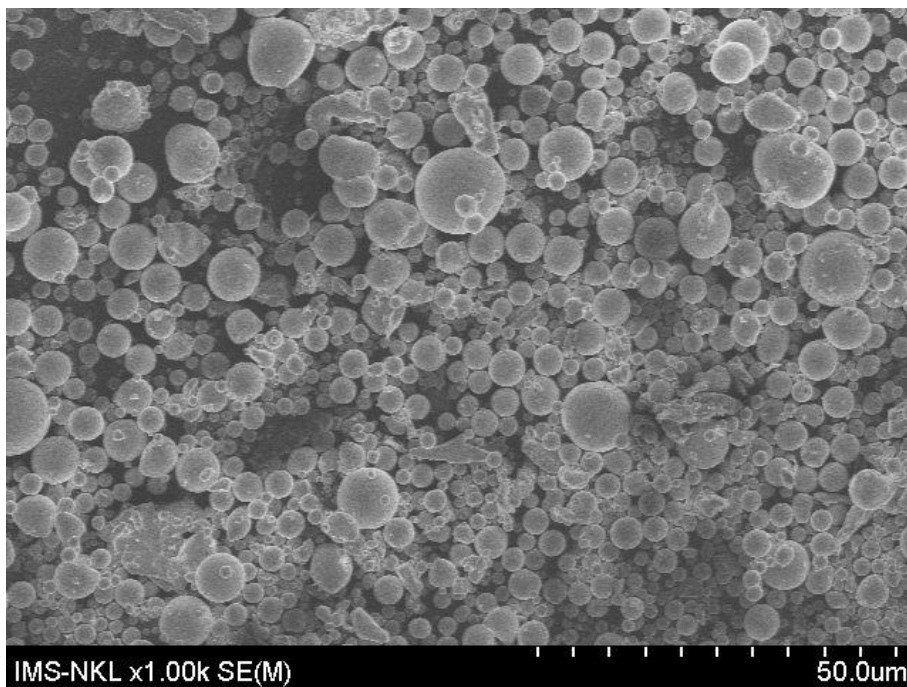
Quan sát hình 3.2 có thể thấy, ngoài các pic đặc trưng cho các nhóm liên kết trong nanosilica còn xuất hiện các pic đặc trưng cho vật liệu blend LDPE/EVA. Pic có số sóng $1737,8 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O. Pic có số sóng $1023,6 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm C-O, các pic có số sóng $2918,5 \text{ cm}^{-1}$, $2853,8 \text{ cm}^{-1}$ và $1463,6 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết C-H (trong các nhóm CH₃, CH₂ và CH). Pic có số sóng $1370,3 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng đối xứng (δ) của liên kết C-H trong nhóm CH₃. Pic có số sóng $1242,3 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O trong nhóm C-O-C. Như vậy, từ phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica có thể thấy nanosilica có mặt trong vật liệu blend. Mặt khác, các pic đặc trưng của nhóm Si-O trên phổ IR của vật liệu tổ hợp có sự dịch chuyển nhẹ, điều đó chứng tỏ đã có sự hình thành liên kết hydro và tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa silica với nền polyme blend như mô tả sau:



3.2. Hình thái cấu trúc của nanosilica, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

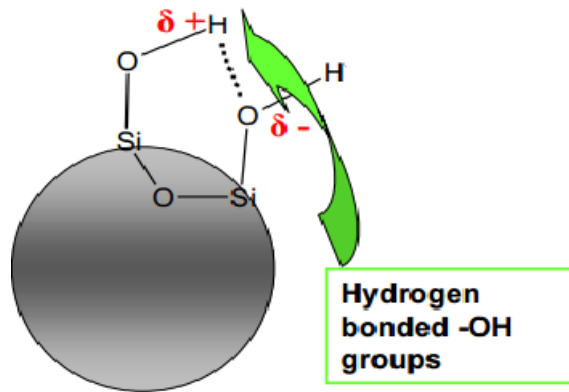
3.2.1. Hình thái cấu trúc của nanosilica

Hình thái cấu trúc của nanosilica được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 3.3 là ảnh SEM của silica.



Hình 3.3. Ảnh SEM của silica.

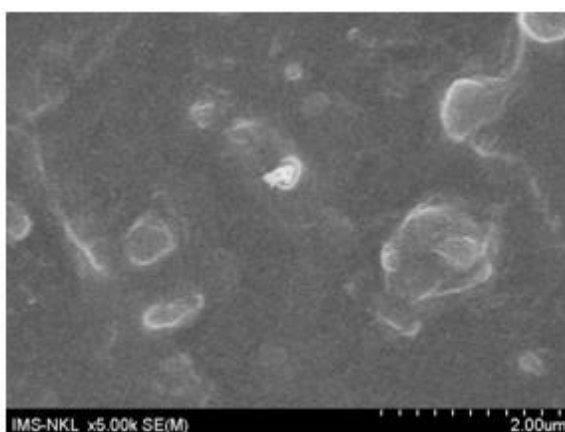
Từ hình 3.3 có thể thấy các hạt silica phần lớn có hình cầu, kích thước khoảng từ 0,1 – 0,2 μm . Các hạt silica có sự kết tụ với nhau thành các cụm hạt dạng xốp do các nhóm silanol trên bề mặt có thể tạo liên kết hydro liên phân tử như mô tả trong hình 3.4



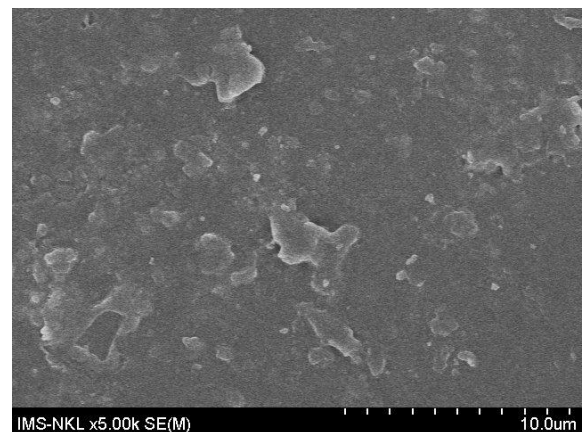
Hình 3.4. Mô hình liên kết hydro của nhóm OH trên bề mặt silica.

3.2.2. Hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

Hình 3.5 là ảnh SEM của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.



A



B

Hình 3.5. Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

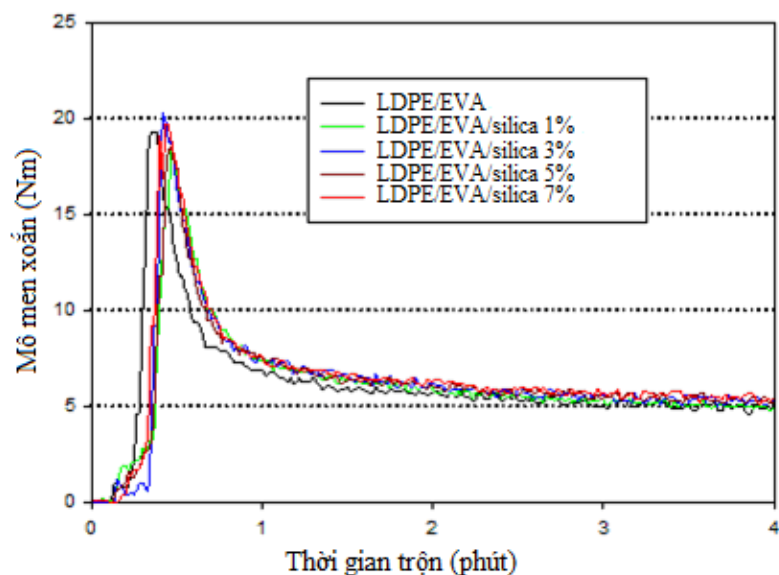
Từ hình 3.5A có thể thấy nanosilica phân tán trong polyme blend LDPE/EVA không đồng đều và có sự phân tách pha. Bên trong vật liệu vẫn có sự kết tụ và co cụm các hạt nanosilica rõ rệt. Kích thước hạt phân tán bên trong vật liệu tổ hợp khá lớn. Với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA, các hạt nanosilica-MAHgEVA có thể trộn lẫn, phân tán trong polyme blend LDPE/EVA đồng đều hơn và kích thước nhỏ hơn so với nanosilica chưa ghép MAHgEVA. Nanosilica ghép MAHgEVA phân tán tốt vào polyme blend LDPE/EVA có thể do 2 nguyên nhân sau:

Thứ nhất, quá trình ghép MAHgEVA đã cải thiện hình thái bề mặt của hạt nanosilica (cải thiện độ trơn trượt) và giảm kích thước của hạt nanosilica.

Thứ hai, bề mặt nanosilica có độ phân cực khá lớn, không thuận lợi để silica phân tán vào các polyme không phân cực. Sau khi ghép MAHgEVA, độ phân cực trên bề mặt nanosilica đã được cải thiện do có lớp hữu cơ bao bọc xung quanh, do đó nanosilica-MAHgEVA ưa hữu cơ hơn, bám dính, phân tán vào nền polyme tốt hơn.

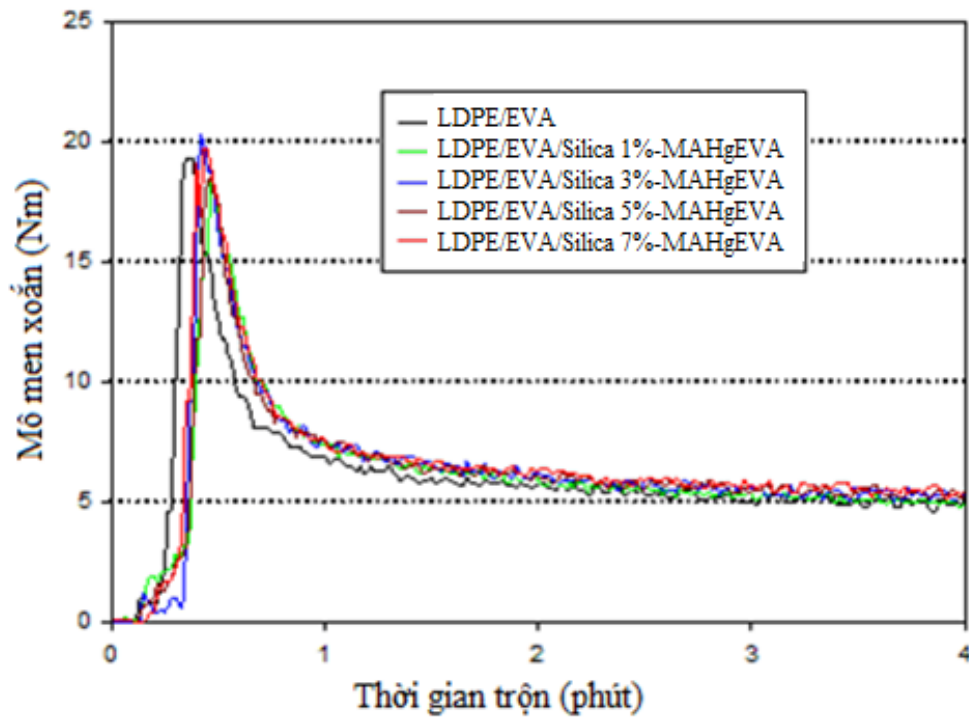
3.3. Khả năng chảy nhót của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(silica và silica-MAHgEVA) trong quá trình trộn nóng chảy

Khả năng chảy nhót của vật liệu tổ hợp được phản ánh thông qua sự biến đổi momen xoắn của vật liệu tổ hợp theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy. Kết quả xác định khả năng chảy nhót của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica cho thấy momen xoắn của vật liệu tổ hợp tăng khi đưa 1-7% nanosilica vào polyme blend LDPE/EVA. Hình 3.6 là giản đồ momen xoắn theo thời gian trộn của polyme blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica ở trạng thái nóng chảy.



Hình 3.6. Giảm dần mô men xoắn của polyme blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica.

Sau khi nạp nguyên liệu và đóng buồng trộn, ban đầu các vật liệu ở trạng thái rắn nên mô men xoắn tăng đến giá trị cực đại. Sau đó, khi nguyên liệu nhận nhiệt từ buồng trộn, polyme LDPE/EVA mềm dần và nóng chảy dẫn đến mô men xoắn của vật liệu tổ hợp giảm dần và đạt đến trạng thái ổn định, ứng với mô men xoắn ổn định. Khi LDPE, EVA nóng chảy, các hạt nanosilica với kích thước nhỏ phân tán vào giữa các mạch phân tử của các polyme LDPE, EVA dẫn đến làm giảm sự linh động và sự chảy của polyme, do đó, làm tăng ma sát nội và tăng mô men xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. Mô men xoắn ổn định của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica tăng theo hàm lượng nanosilica và lớn hơn so với các polyme. Hình 3.7 là giản đồ momen xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA. Có thể thấy các đường mô men xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica-MAHgEVA cũng có tương tự như vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica nhưng giữa các đường mô men xoắn có khoảng cách không đáng kể.



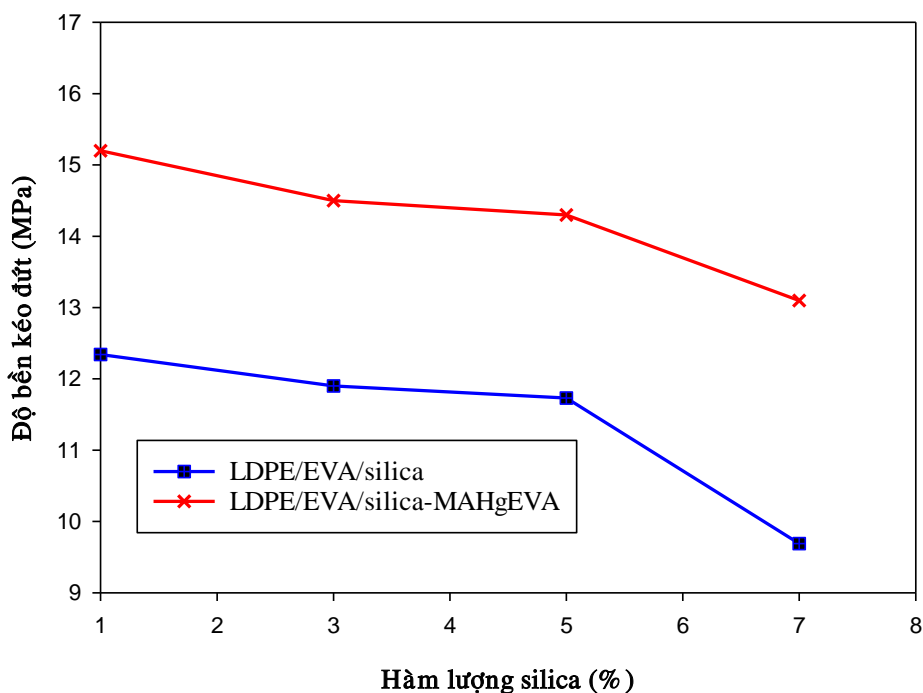
Hình 3.7. Giảm đồ mô men xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica-MAHgEVA.

Từ hình 3.6 và 3.7 có thể thấy, ở cùng một hàm lượng nanosilica, momen xoắn ổn định của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA đều giảm so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. Điều đó có thể giải thích như sau: Khi đưa nanosilica-MAHgEVA vào polyme blend LDPE/EVA, phần hữu cơ ghép trên bề mặt các hạt nanosilica có tác dụng làm giảm mô men xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA trong quá trình trộn hợp nóng chảy. Như vậy, so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica, quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/silica-MAHgEVA dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn.

3.4. Tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

3.4.1. Độ bền kéo đứt

Độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica được trình bày trên hình 3.8.

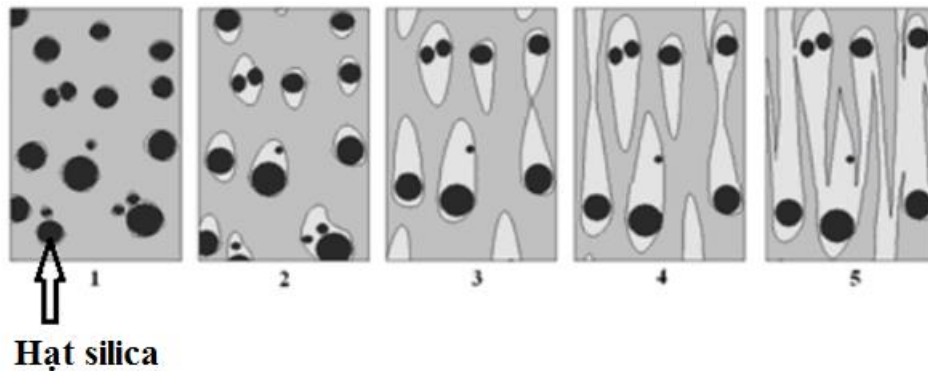


Hình 3.8. Độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(silica và silica-MAHgEVA).

Từ hình 3.8 có thể thấy, độ bền kéo đứt của polyme blend LDPE/EVA là 15,72 MPa. Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica có độ bền kéo đứt nhỏ hơn so với polyme blend LDPE/EVA. Khi tăng hàm lượng nanosilica, độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica giảm dần. Độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica giảm chậm hơn khi hàm lượng nanosilica là 5 %. Sự giảm độ bền kéo đứt khi tăng hàm lượng nanosilica chứng tỏ nanosilica tương tác không tốt với nền polyme blend LDPE/EVA cũng như các hạt nanosilica có khả năng kết tụ với nhau trong nền polyme blend LDPE/EVA. Chính sự kết tụ của các hạt nanosilica, nhất là ở hàm lượng lớn đã làm cho ứng suất tập trung ở các hạt nanosilica trong quá trình kéo đứt và khi ứng suất đủ lớn sẽ dẫn đến vật liệu bị đứt. Khi hàm lượng nanosilica tăng, các hạt kết tụ tăng lên về số lượng và kích thước, do đó làm cho độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica giảm.

Có thể giả thiết về quá trình đứt bên trong vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica như mô tả ở hình 3.9 [19, 32]. Dưới tác dụng của lực kéo,

bên trong vật liệu bắt đầu xuất hiện các lỗ trống tại vị trí các hạt nanosilica, các lỗ trống này lớn dần khi lực kéo tăng lên. Khi các khoảng trống kéo dài và kết hợp lại với nhau dẫn đến sự đứt của vật liệu tổ hợp. Mật độ lỗ trống càng dày khi hàm lượng và kích thước các hạt nanosilica lớn [32].

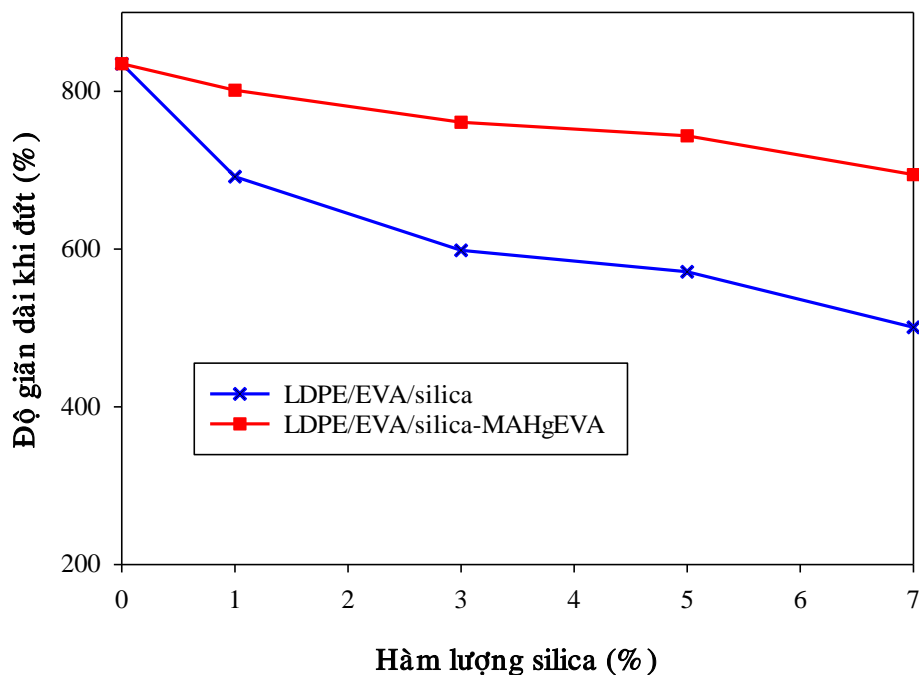


Hình 3.9. Mô hình giả thiết về quá trình đứt ở bên trong vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica [19, 32].

Độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA tăng lên so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica ở cùng hàm lượng silica. Ở hàm lượng nanosilica-MAHgEVA 5%, độ bền kéo đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA tăng cực đại so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. Điều đó cho thấy vai trò của chất tương hợp MAHgEVA đã làm tăng cường khả năng bám dính và phân tán của nanosilica trong nền polyme blend nhờ các liên kết hydro và tương tác lưỡng cực-lưỡng cực được hình thành giữa các nhóm silanol trên bề mặt silica với các nhóm CO, C=O của MAHgEVA.

3.4.2. Độ giãn dài khi đứt

Hình 3.10 là độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).



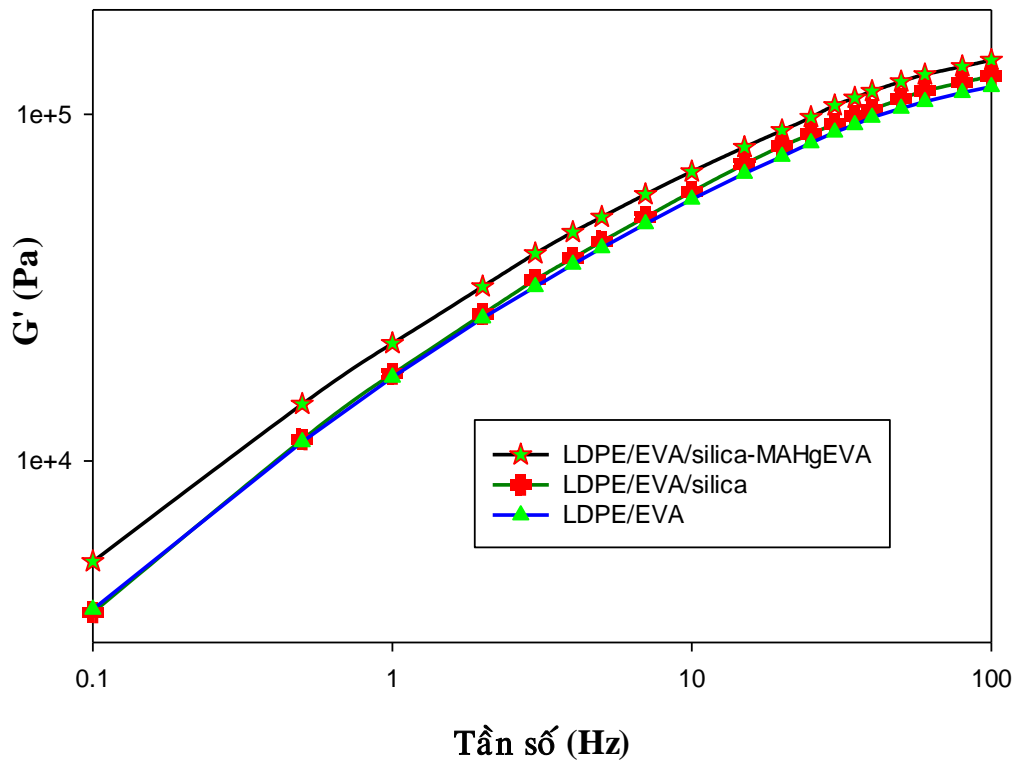
Hình 3.10. Độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).

Độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica giảm nhanh khi tăng hàm lượng nanosilica. Nguyên nhân có thể là do các polyme LDPE, EVA có độ giãn dài rất cao, còn nanosilica là các hợp chất vô cơ không dẫn. Khi đưa nanosilica vào nền polyme LDPE/EVA, nanosilica khó tương hợp với polyme blend LDPE/EVA, vì vậy, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica giảm. Độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA lớn hơn so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. Điều đó chứng tỏ silica-MAHgEVA làm giảm độ giãn dài khi đứt nhỏ hơn so với nanosilica. Nanosilica có xu hướng kết tụ, kết đám với nhau tạo thành các cụm hạt có kích thước lớn, dễ tạo các khuyết tật trong polyme blend LDPE/EVA. Các hạt nanosilica-MAHgEVA có khả năng phân tán và trộn lẫn trong nền polyme blend LDPE/EVA tốt hơn nhờ tương tác lưỡng cực và liên kết hiđro. Do đó, sự kết tụ các hạt nanosilica giảm dẫn đến độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA giảm ít hơn so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica.

3.5. Tính chất lưu biến của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

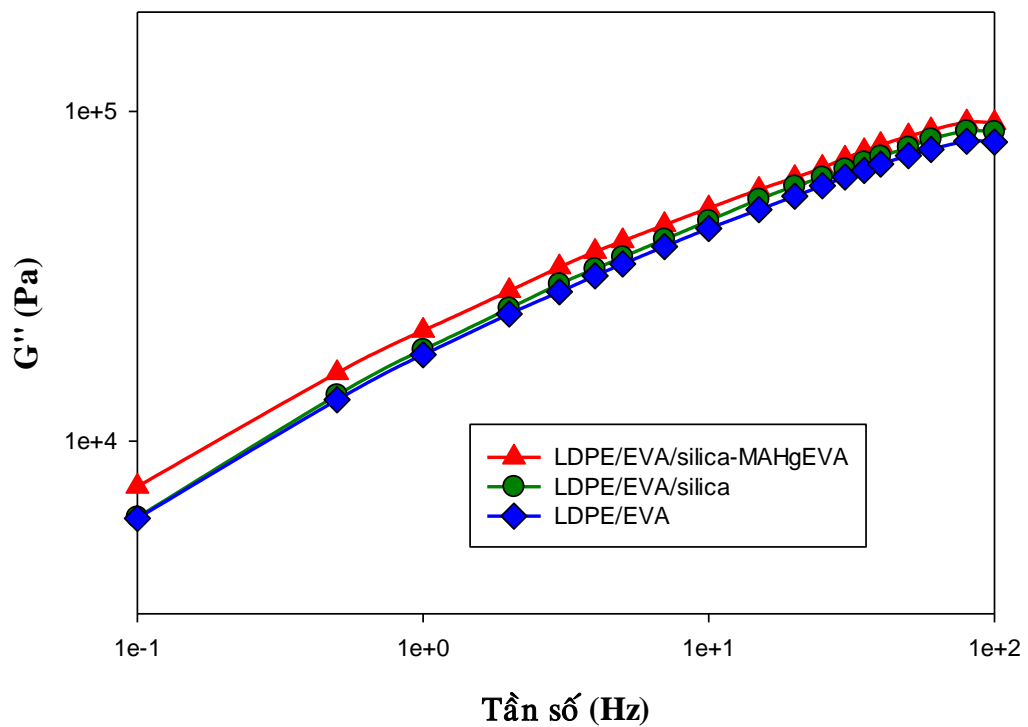
Nghiên cứu tính chất lưu biến là nghiên cứu về sự chảy và biến dạng của vật liệu dưới tác động của ngoại lực [32]. Tính chất lưu biến của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) phụ thuộc vào cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) và tương tác, liên kết giữa nanosilica với nền polyme blend LDPE/EVA.

Khi chịu sự tác động của ứng suất trượt dao động theo tần số, vật liệu sẽ bị biến dạng theo tần số đó. Trong giới hạn đàn hồi, ứng suất tỉ lệ với độ biến dạng. Khi vật liệu càng cứng tức là cấu trúc của nó càng chặt chẽ, ứng suất tác dụng càng phải lớn để làm biến dạng đại phân tử polyme. Đặc tính nhớt và đàn hồi (elastic-viscosity) của vật liệu được biểu thị thông qua mô đun tổn hao G'' (viscous, loss modulus) và mô đun trữ động học G' (elastic, storage modulus). Mô đun trữ động học G' ; mô đun tổn hao G'' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo tần số của ứng suất tác động, ở nhiệt độ cố định 150 °C được trình bày trên các hình 3.11, 3.12. Có thể thấy rõ mô đun trữ động học (G') và mô đun tổn hao (G'') của vật liệu tổ hợp có chứa nanosilica đều lớn hơn so với polyme blend LDPE/EVA ở cùng một tần số tác động. Điều đó cho thấy khả năng biến dạng trượt ngang của vật liệu tổ hợp có nanosilica khó hơn so với vật liệu blend.



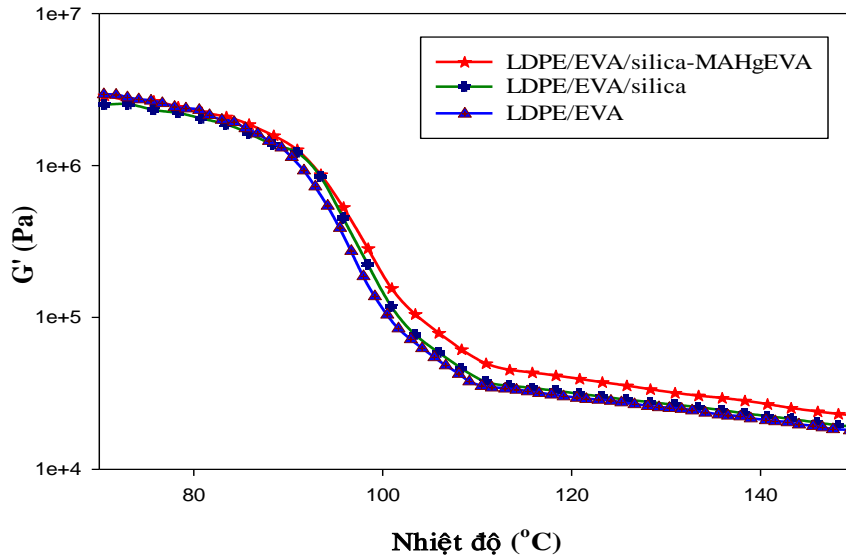
Hình 3.11. Sự biến đổi G' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo tần số tác động.

Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA có môđun G' và G'' lớn hơn so với polyme blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica ở mọi tần số. Điều này chứng tỏ vật liệu tổ hợp chứa nanosilica-MAHgEVA có cấu trúc chặt chẽ hơn so với vật liệu tổ hợp chứa nanosilica. Điều này được giải thích là do khi đưa nanosilica-MAHgEVA, chất tương hợp MAHgEVA đã tăng cường khả năng kết dính giữa vật liệu tổ hợp LDPE/EVA với nanosilica, làm giảm khả năng chuyển động của các mạch polyme theo ứng suất tác động.

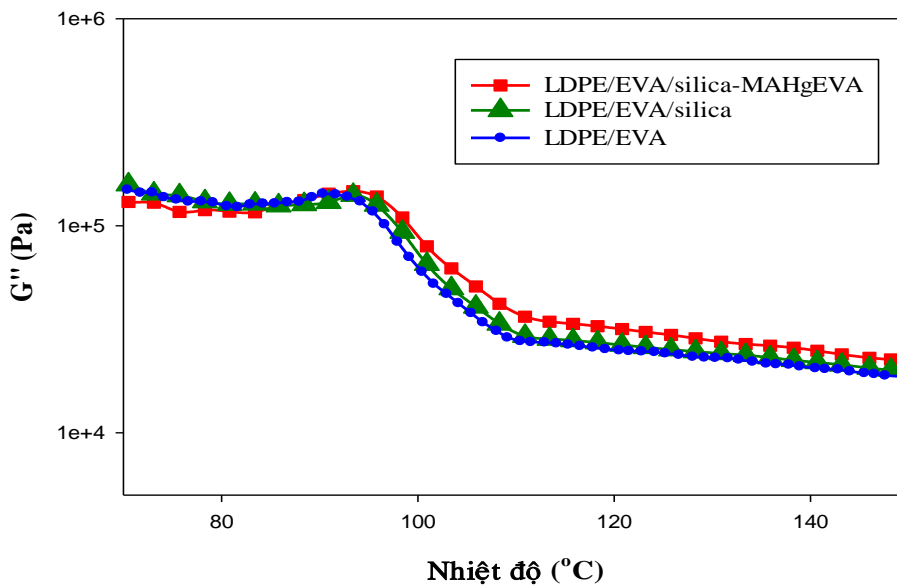


Hình 3.12. Sự biến đổi G'' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo tần số.

Modun trữ động học G' , mô đun tổn hao G'' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo nhiệt độ ở tần số cố định 1 Hz được trình bày trên các hình 3.13, 3.14. Có thể thấy khi tăng nhiệt độ, các giá trị G' và G'' của, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) và polyme blend LDPE/EVA đều giảm.



Hình 3.13. Sự biến đổi G' của polymer blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo nhiệt độ.



Hình 3.14. Sự biến thiên G'' của vật liệu polymer blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) theo nhiệt độ.

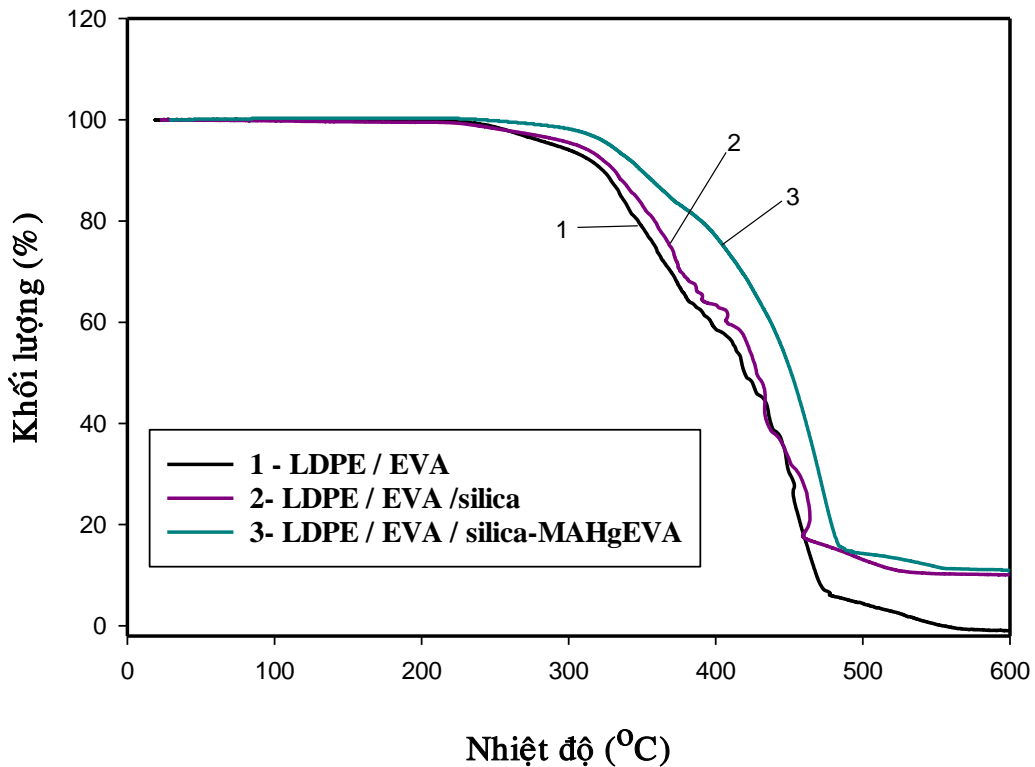
Khi tăng nhiệt độ, độ nhớt của vật liệu blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica đều giảm và giảm mạnh trong khoảng nhiệt độ từ 95 °C đến 115 °C dẫn đến các giá trị G' và G'' đều giảm mạnh, nguyên nhân là do ở khoảng nhiệt độ từ 95 °C đến 115 °C là khoảng nhiệt độ chảy mềm của EVA và LDPE bên trong vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-

MAHgEVA). Trong khoảng nhiệt độ này, phần tinh thể của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) bắt đầu chảy dần ra, dẫn đến các giá trị G' và G'' của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) giảm mạnh [32].

Trong khoảng nhiệt độ ≥ 95 °C, các giá trị G' và G'' của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) đều lớn hơn so với polyme blend LDPE/EVA. Điều này là do các hạt nanosilica có khả năng hấp thụ nhiệt, vì vậy nó làm chậm quá trình chảy mềm các polyme. Các giá trị G' và G'' của vật liệu tổ hợp chứa nanosilica chỉ tăng nhẹ, trong khi đó vật liệu tổ hợp chứa nanosilica-MAHgEVA có giá trị G' và G'' lớn hơn rõ rệt. Điều này chứng tỏ nanosilica phân tán vào nền polyme không đồng đều, các hạt nanosilica có hiện tượng kết tụ, kết đám với nhau tạo ra các khuyết tật trong vật liệu, liên kết giữa bề mặt nanosilica với polyme blend LDPE/EVA kém chặt chẽ. Sự tương tác và bám dính tốt giữa nanosilica-MAHgEVA với polyme blend LDPE/EVA đã giúp cải thiện đáng kể tính chất lưu biến của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA.

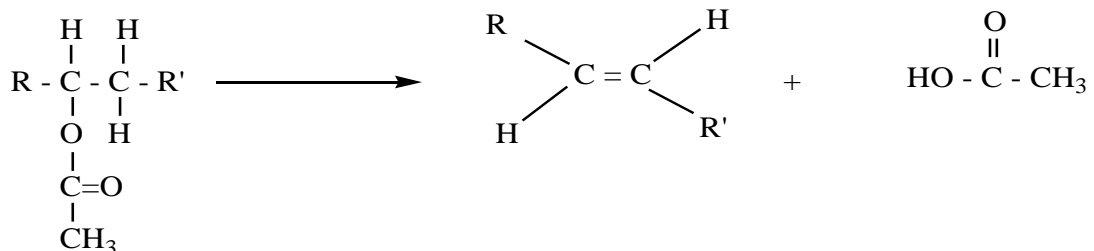
3.6. Độ bền oxi hóa nhiệt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

Hình 3.15 là giản đồ phân tích nhiệt khối lượng (TGA) của polyme blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).



Hình 3.15. Giản đồ TG của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA), polyme blend LDPE/EVA.

Quan sát hình 3.15 có thể thấy blend LDPE/EVA phân hủy nhiệt theo 2 giai đoạn chính ứng với 2 giá trị nhiệt độ ở đó tốc độ phân hủy mẫu lớn nhất (T_{\max}). Giai đoạn thứ nhất ứng với $T_{\max 1}$ ở 342,2 °C là nhiệt độ tương ứng với tốc độ tách axit axetic khỏi EVA lớn nhất. Phản ứng tách axit axetic xảy ra như sau [32]:



Giai đoạn thứ hai ứng với $T_{\max 2}$ ở 457,3 °C là nhiệt độ tương ứng với tốc độ phân hủy lớn nhất của chuỗi hydrocarbon trong đại phân tử EVA và LDPE

[32]. Polyme blend LDPE/EVA bị phân hủy hoàn toàn ở 554 °C và không để lại cặn [32]. Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) cũng phân hủy nhiệt ở 2 giai đoạn nhưng kết thúc quá trình phân hủy còn để lại cặn rắn là phần tro bay không bị phân hủy nhiệt và muội than. Khối lượng còn lại sau nhiệt độ 554 °C là phần tro bay không bị phân hủy nhiệt và muội than (khoảng 5 %). Đường TGA của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA dịch chuyển về phía nhiệt độ lớn hơn so với polyme blend LDPE/EVA và vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. Điều đó chứng tỏ khi đưa nanosilica-MAHgEVA vào nền polyme blend, độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu tổ hợp tăng đáng kể. Nguyên nhân là do nanosilica có khả năng che chắn, ngăn cản sự truyền nhiệt và hạn chế sự xâm nhập của oxy vào bên trong vật liệu, do đó làm giảm sự phân huỷ oxy hóa nhiệt polyme blend, làm cho độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu tăng lên [32]. MAHgEVA trong nanosilica có vai trò như chất liên kết giữa nanosilica với polyme blend LDPE/EVA, giúp tăng cường khả năng phân tán và tương tác của nanosilica với polyme blend LDPE/EVA. Do đó, làm hạn chế quá trình tách axit axetic khỏi EVA nhờ các liên kết hydro và tương tác lưỡng cực dẫn đến độ bền nhiệt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA được cải thiện.

3.7. Độ bền thời tiết của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

Độ bền thời tiết được thử nghiệm trong trong tủ thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm (Hoa Kỳ) trong 8 chu kỳ (96 giờ) và 24 chu kỳ (288 giờ), mỗi chu kỳ gồm 4 giờ ngưng ẩm ở 50 °C và 8 giờ chiếu xạ ở 60 °C. Kết quả xác định độ bền thời tiết của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) được trình bày ở bảng 3.1 và 3.2. Căn cứ vào phần trăm độ bền kéo đứt còn lại ($H\sigma$) và độ giãn dài khi đứt còn lại ($H\epsilon$) của vật liệu có thể thấy, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA), polyme blend LDPE/EVA sau 8 chu kỳ và 24 chu kỳ thử nghiệm đều giảm.

Bảng 3.1. Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) trước và sau 8 chu kỳ thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm

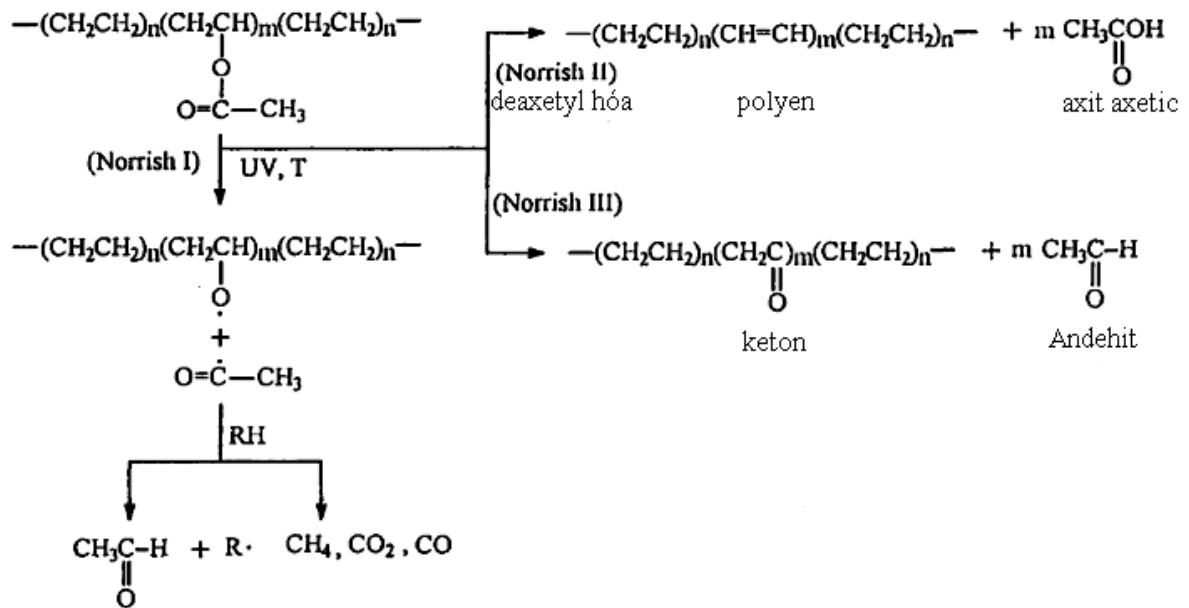
silica (%)	LDPE/EVA/nanosilica			LDPE/EVA/nano silica-MAHgEVA			LDPE/EVA/nano silica			LDPE/EVA/nano silica-MAHgEVA		
	σ_t (MPa)	σ_s (MPa)	H_σ (%)	σ_t (MPa)	σ_s (MPa)	H_σ (%)	ε_t (%)	ε_s (%)	H_ε (%)	ε_t (%)	ε_s (%)	H_ε (%)
0	14,8	8,2	55,8	14,8	8,2	55,8	827	396	47,9	827	396	47,9
1	11,9	8,2	68,4	14,7	10,1	69,1	642	412	64,2	795	594	74,8
3	11,1	7,9	70,9	14,3	10,5	73,1	599	423	70,7	756	584	77,2
5	11,6	7,8	67,0	13,4	9,6	71,4	631	327	51,8	724	543	75,0
7	9,7	6,1	63,4	12,6	8,93	70,7	501	242	48,3	684	435	63,6

Bảng 3.2. Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) trước và sau 24 chu kỳ thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm

silica (%)	LDPE/EVA/nano silica			LDPE/EVA/nano silica-MAHgEVA			LDPE/EVA/nano silica			LDPE/EVA/nano silica-MAHgEVA		
	σ_t (MPa)	σ_s (MPa)	H_σ (%)	σ_t (MPa)	σ_s (MPa)	H_σ (%)	ε_t (%)	ε_s (%)	H_ε (%)	ε_t (%)	ε_s (%)	H_ε (%)
0	14,8	4,8	32,5	14,8	4,8	32,5	827	20	2,4	827	20	2,4
1	11,9	5,3	44,4	14,7	6,7	45,6	642	25	3,9	795	50	6,3
3	11,1	6,1	54,8	14,3	8,2	57,3	599	52	8,7	756	98	13,0
5	11,63	5,9	50,7	13,44	7,1	52,8	631	35	5,5	724	82	11,3
7	9,69	4,5	46,4	12,63	6,3	49,9	501	25	5,0	684	40	5,8

Dưới tác động của tia tử ngoại, oxy không khí, hơi nước và nhiệt độ, các gốc tự do của các đại phân tử EVA, LDPE được tạo thành và xảy ra phản ứng phân hủy quang đại phân tử EVA, LDPE theo các cơ chế Norrish I, Norrish II, Norrish III thể hiện trên sơ đồ 3.2 [32]. Phản ứng phân hủy quang đã gây đứt mạch, làm giảm khối lượng phân tử của các polyme EVA và LDPE dẫn tới làm

giảm tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).



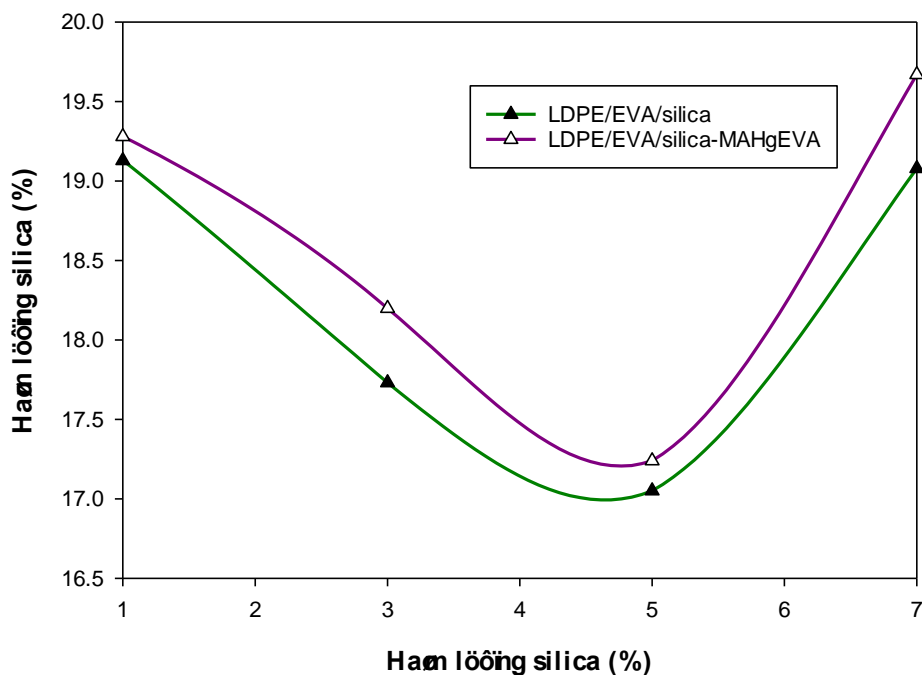
Sơ đồ 3.2. Cơ chế phân huỷ các polyme EVA và LDPE dưới tác động của bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm [32].

Sau 8 chu kì thử nghiệm bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica có hệ số độ bền thời tiết lớn hơn so với polyme blend LDPE/EVA và nhỏ hơn so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA. Nguyên nhân là do nanosilica có khả năng che chắn, hạn chế sự truyền nhiệt và thâm nhập của oxy vào bên trong vật liệu tổ hợp, làm giảm sự hình thành các gốc tự do dẫn tới giảm sự phân huỷ oxy hóa quang của các phân tử EVA và LDPE. Do vậy, độ bền thời tiết của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica lớn hơn so với polyme blend LDPE/EVA và hệ số độ bền thời tiết của vật liệu tổ hợp đạt giá trị lớn nhất khi hàm lượng tro bay chưa biến tính và biến tính VTMS là 5 %. Khi tăng hàm lượng nanosilica, sự giảm độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp càng tăng. Có thể giải thích hiện tượng này như sau: khi tăng hàm lượng nanosilica, các hạt nanosilica khó phân tán đồng đều vào polyme blend LDPE/EVA và có xu hướng kết tụ với nhau, giảm khả năng che chắn của nanosilica với nền polyme, cấu trúc của vật liệu tổ hợp trở nên kém chặt chẽ, do đó các đại phân tử EVA và LDPE dễ bị

phân huỷ oxy hóa quang hơn dưới tác động của các yếu tố bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm. Có thể thấy rõ sự cải thiện độ bền thời tiết của nanosilica-MAHgEVA đối với polyme blend LDPE/EVA căn cứ vào độ bền kéo đứt còn lại H_c (%) và độ giãn dài khi đứt còn lại H_e (%) của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA (bảng 3.11 và 3.12). Như vậy, hiệu quả tăng cường độ bền thời tiết của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA là một ưu điểm của nanosilica ghép MAHgEVA.

3.8. Khả năng chống cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica

Khả năng chống cháy của vật liệu blend LDPE/EVA, vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) được biểu diễn trên hình 3.16. Với vật liệu polyme blend LDPE/EVA, trong quá trình cháy có giọt cháy rơi liên tục và cháy sát tới phần kẹp mẫu. Các mẫu vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) có tốc độ cháy chậm hơn so với vật liệu blend, giọt cháy rơi chậm hơn và ngọn lửa nhỏ dần, mức độ ngọn lửa nhỏ giọt giảm rõ rệt, khối lượng muội than tăng, đến gần sát vạch 25 mm thì tự tắt. Tất cả các mẫu vật liệu thử nghiệm cháy đều đạt tiêu chuẩn HB. Vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) có tốc độ cháy nhỏ hơn so với polyme blend LDPE/EVA là do các hạt nanosilica là những chất không cháy, có khả năng hấp thụ nhiệt lớn nên làm giảm nhiệt độ của polyme blend trong quá trình cháy, giảm khả năng lan truyền ngọn lửa khi polyme blend bị cháy. Do đó, nanosilica có khả năng hạn chế quá trình cháy của các polyme hữu cơ.



Hình 3.16. Tốc độ cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA).

Tốc độ cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica biến thiên không đều theo hàm lượng của nanosilica. Cụ thể, khi tăng hàm lượng nanosilica tới 5 % khối lượng, tốc độ cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica giảm dần, sau đó tốc độ cháy lại tăng đối với vật liệu tổ hợp chứa 7 % khối lượng nanosilica. Nguyên nhân có thể là do ở hàm lượng 1-5% khối lượng, các hạt nanosilica phân tán tương đối đồng đều trong nền polyme blend LDPE/EVA, do đó, cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica chặt chẽ hơn, các hạt nanosilica dễ dàng phát huy vai trò che chắn, làm giảm sự thâm nhập của oxy vào nền polyme blend, làm giảm tốc độ cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. Nhưng khi tăng hàm lượng nanosilica lớn hơn 5 % khối lượng, các hạt nanosilica lại có sự kết tụ với nhau, phân tán không đồng đều và có thể hình thành khuyết tật trong polyme blend LDPE/EVA, làm cho cấu trúc của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica kém chặt chẽ. Vì vậy, oxy của không khí có thể dễ dàng thâm nhập vào bên trong nền polyme blend. Chính các khuyết tật, lỗ trống bên trong polyme blend là các tâm bắt cháy, làm tăng khả năng cháy và tốc độ cháy của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica. So sánh với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica ở cùng một hàm lượng, vật liệu tổ hợp

LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA có tốc độ cháy tăng nhẹ. Sự tăng này là do lớp MAHgEVA gắn vào bề mặt nanosilica có bản chất hữu cơ nên dễ bị phân hủy oxy hóa nhiệt và tham gia vào quá trình cháy của các phân tử polyme.

KẾT LUẬN

1. Sau khi ghép MAHgEVA trên bề mặt nanosilica, các hạt nanosilica xu hướng tách rời nhau dẫn đến kích thước hạt giảm.
2. Momen xoắn của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/(nanosilica và nanosilica-MAHgEVA) tăng theo hàm lượng của nanosilica.
3. Tương tác giữa nanosilica-MAHgEVA với các phân tử LDPE, EVA trong polyme blend là các tương tác lưỡng cực và liên kết hydro. Nanosilica-MAHgEVA phân tán trong polyme blend LDPE/EVA đồng đều hơn, với kích thước nhỏ hơn so với nanosilica. nanosilica phân tán tốt trong polyme blend LDPE/EVA khi hàm lượng không lớn hơn 5%.
4. Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica-MAHgEVA lớn hơn so với vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/nanosilica và đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng 5 % nanosilica.
5. Nanosilica-MAHgEVA làm tăng khả năng chống cháy, độ bền oxy hoá nhiệt, độ bền bức xạ tử ngoại nhiệt ẩm, mô đun trữ động học (G') và mô đun tổn hao (G'') của polyme blend LDPE/EVA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.R.R.Menon, T.A. Sonia, J. D. Sudha (2006), *Studies on fly ash filled natural rubber modified with cardanol derivatives: Processability, mechanical properties, fracture morphology, and thermal decomposition characteristics*, Journal of Applied Polymer Science, 102(5), 4801-4808.
2. American Coal Ash Association, *Coal ash recycling rates remain stalled as regulatory uncertainty continues*, <http://www.acaa-usa.org>.
3. Ana Ares, Santiago G. Pardo, María J. Abad, Jesús Cano, Luis Barral (2010), *Effect of aminomethoxy silane and olefin block copolymer on rheomechanical and morphological behavior of fly ash-filled polypropylene composites*, *Rheologica Acta*, 49 (6), 607–618.
4. Azizi, J. Barzin, J. Morshedian (2007), *Silane crosslinking of polyethylene: the effects of EVA, ATH and Sb₂O₃ on properties of the production in continuous grafting of LDPE*, *eXPRESS Polymer Letters*, 1(6), 378–384.
5. B. Arkles (1977), *Tailoring surfaces with silanes*, *Chemtech*, 7, 766-778.
6. Behjat Tajeddin (2009), *Thermal properties of low density polyethylene - filled kenaf cellulose composites*, *European Journal of Scientific Research*, 32(2), 223-230.
7. Bikiaris D. N., Vassiliou A., Pavlidou E., Karayannidis G. P. (2005), *Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing*, *European Polymer Journal*, 41(9), 1965-1978.
8. C. Alkan, M. Arslan, M. Cici, M. Kaya, M. Aksoy (1995), *A study on the production of a new material from fly ash and polyethylene*, *Resources, Conservation and Recycling*, 13 (3-4), 147-154.
9. C. Berryman, J. Zhu, W. Jensen, M. Tadros (2005), *High-percentage replacement of cement with fly ash for reinforced concrete pipe*, *Cement and Concrete Research*, 35(8), 1088-1091.
10. Coal fly ash-material description, <http://www.tfhrc.gov/hrc20/recycle/waste>.

11. Deepti Jain, Manish Mishra, Ashu Rani (2012), *Synthesis and characterization of novel aminopropylated fly ash catalyst and its beneficial application in base catalyzed Knoevenagel condensation reaction*, Fuel Processing Technology, 95, 119–126.
12. Degussa AG Group (1997), *Precipitated silicas and silicates for the rubber Industry*, Frankfurt, Germany.
13. Đỗ Quang Thâm (2014), *Chế tạo, nghiên cứu tính chất và hình thái cấu trúc của vật liệu compozit trên cơ sở copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) và nanosilica*, luận án tiến sỹ hóa học, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Hà Nội.
14. Elena, V. Fomenko, natalia N. anshits, Marina V pankova, Leonid A.Solovyov and Alexander G. Anshits (2011), *Fly ash cenospheres: composition, morphology, structure, and helium permeability*, World and Coal Ash (VOCA) Conferences.
15. E.P. Plueddemann (1970), *Adhesion through silane coupling agents*, *Journal of Adhesion*, 2 (3), 184.
16. G. Takidis, D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, I. Sideridou (2003), *Compatibility of Low-Density Polyethylene/Poly(ethyleneco-vinylacetate) Binary Blends Prepared by Melt Mixing*, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 841– 852.
17. GCC plastics industry indicators 2013, <http://www.gpca.org.ae/adminpanel/pdf/plasticsi.pdf>.
18. H. K. D. H. Bhadeshia (2002), *Thermal analysis techniques*, *University of Cambridge*, Materials Science & Metallurgy.
19. <http://www.gpca.org.ae/adminpanel/pdf/plasticsi.pdf>.
20. Iftekhar Ahmad, Prakash A. Mahanwar (2010), *Mechanical properties of fly ash filled high density polyethylene*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, No.3, 183-198.
21. Jain S., Goossens H, Picchioni F., Magusin P., Mezari B., van Duin M. (2005), *Synthetic aspects and characterization of polypropylene–silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol –gel reactions*, *Polymer*, 46(17), 6666-6681.

22. Jang J., Park H. (2002), *Formation and structure of polyacrylamide–silica nanocomposites by sol–gel process*, Journal of Applied Polymer Science, 83(8),1817-1823.
23. Mehmet Copuroglu, Murat Sen (2004), *A comparative study of thermal ageing characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture*, Polymers for Advanced Technologies, 15, 393–399.
24. Phạm Huy Khang, *Tro bay và ứng dụng trong xây dựng đường ô tô và sân bay trong điều kiện Việt Nam*, <http://www.licogi166.vn>.
25. Regina Jeziórska, Barbara Świerz-Motysia, Maria Zielecka, Agnieszka Szadkowska, Maciej Studziński (2012), *Structure and mechanical properties of low-density polyethylene/spherical silica nanocomposites prepared by melt mixing: The joint action of silica's size, functionality, and compatibilizer*, Journal of Applied Polymer Science, 125(6), 4326.
26. Renjanadevi B. (2008), *Modification of polypropylene and Polystyrene using nanosilica*, Thesis of philosophy doctor, Cochin University of Science and Technology, India.
27. Rothon R. N. (2003), *Particulate-Filled Polymer Composites*, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK.
28. Seon-Jun Kim, Bong-Sub Shin, Jeong-Lag Hong, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha (2001), *Reactive compatibilization of the PBT/EVA blend by maleic anhydride*, Polymer, 42(9), 4073-4080.
29. Shalmali Hui, Tapan K. Chaki, Santanu Chattopadhyay (2011), *Dynamic and Capillary Rheology of LDPE-EVA-Based Thermoplastic Elastomer: Effect of Silica Nanofille*, Polymer Composites, 31, 3, 377.
30. Tạ Ngọc Đôn, Võ Thị Liên (2005), *Zeolit từ tro bay: Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng. II. Nghiên cứu chuyển hoá tro bay thành sản phẩm chứa zeolit P1*, Tạp chí Hoá học và ứng dụng, số 3, 24-27.
31. Thái Hoàng, Vũ Minh Đức, Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Quang Thắm, Vũ Minh Trọng (2009), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu composit trên cơ sở EVA và tro bay ở trạng thái nóng chảy*, Tạp chí Hóa học, 47(4), 402-407.

32. Vũ Minh Trọng (2015), *Nghiên cứu tính chất hóa lý và hình thái cấu trúc của vật liệu tổ hợp PE/EVA/tro bay biến tính hữu cơ*, luận án tiến sỹ hóa học, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Hà Nội.
33. Vũ Minh Trọng (2015), *Nghiên cứu, chế tạo vật liệu tổ hợp LDPE/EVA/tro bay biến tính ứng dụng làm vỏ dây cáp thông tin và cáp điện lực*, Đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam.