NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ MỘT SỐ NHỰA NHIỆT DẺO (PE, EVA)/TRO BAY NHÀ MÁY NHIỆT ĐIỆN VÀ ỨNG DỤNG LÀM MỘT SỐ SẢN PHẨM KỸ THUẬT

Thái Hoàng[1], Nguyễn Vũ Giang[1], Đỗ Quang Thẩm[1], Nguyễn Thúy Chinh[1], Đỗ Văn Công[1], Mai Đức Huynh[1], Trần Hữu Trung[1], Nguyễn Hồng Quyền[2]

[1]Viện Kỹ thuật nhiệt đới

[2]Viện Khoa học vật liệu

18 – Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: thoang@vnd.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Tro bay (FA) là một chất thải vô cơ tạo thành từ quá trình đốt cháy than ở các nhà máy nhiệt điện. Việc sử dụng các hạt FA thay thế cao lanh, thạch cao, than đen ... để chế tạo các polyme compozit được tập trung nghiên cứu trong những năm gần đây. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu polyme compozit trên cơ sở polyetylen (PE) và copolyme etylen – vinyl axetat (EVA) với FA. Tính chất cơ lý của các compozit PE/FA và EVA/FA có và không có các chất liên kết silan hữu cơ như vinyl trimetoxy silan và 3-glycido propyl trimetoxy silan đã được nghiên cứu. Độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt, độ bền oxy hóa nhiệt, khả năng chống cháy của vật liệu compozit chứa FA biến tính bởi các silan hữu cơ đã được cải thiện. Hình thái cấu trúc của vật liệu compozit chứa FA cũng đã được khảo sát. Từ các kết quả thực nghiệm, một số sản phẩm kỹ thuật được chế thử như ống gân xoắn PE/FA và thảm trải sàn EVA/FA có các chỉ tiêu kỹ thuật đáp ứng yêu cầu chất lượng của các doanh nghiệp.

Abstract:

Fly ash (FA) is an inorganic waste material formed by coal combustion process in thermal power plans. The using of FA particles in stead of metakaolin, gypsum, carbon black to process polymer composite has been focused in recent years. In this paper, polymer composites based on polyethylene (PE) and ethylene – vinyl acetate copolymer (EVA) with FA were studied. The mechanical properties of the composites using FA with and without silane-coupling agents (vinyl trimethoxy silane and 3-glycido propyl trimethoxy silane) were studied. The tensile strength, elongation at break, thermal oxidation stability properties and flame retardancy of the composites containing FA modified by organo silanes were improved. The morphology of the composites has been reported. From experimental results, some technical products (PE/FA corrugated pipes and EVA/FA carpets) having technical properties to meet company's qualitative requirements.

I. Mở đầu

Tro bay (fly ash, FA) là những hạt tro rất nhỏ bị cuốn theo khí từ ống khói do đốt nhiên liệu than nóng chảy [1]. Mặc dù là một phụ phẩm gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nhưng với các ưu điểm như nhẹ, tính chất cơ học cao, đặc biệt là độ cứng, mô đun và độ bền nén lớn, bền nhiệt, chống được co ngót kích thước, bền với các loại hóa chất, giá thành rẻ... nên tro bay được quan tâm nghiên cứu ứng dụng để chế tạo các sản phẩm mới, có chất lượng phục vụ đời sống và kỹ thuật. Một trong những hướng nghiên cứu chủ yếu hiện nay là sử

 ISBN: 978-604-913-011-3

dụng tro bay làm chất độn, chất gia cường cho các loại nền nhựa nhiệt dẻo, nhựa nhiệt rắn và cao su để thay thế cho các loại phụ gia truyền thống [2-5]. Tuy nhiên, tro bay là một hợp chất vô cơ, còn các polyme là các hợp chất hữu cơ, do đó, để tăng khả năng tương tác, phân tán và liên kết giữa tro bay và polyme, tro bay thường được biến tính bằng các hợp chất hữu cơ [2]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit trên cơ sở nền là các loại nhựa nhiệt dẻo phổ biến như PE, EVA với tro bay không biến tính (viết tắt là OFA) và tro bay biến tính bằng các silan hữu cơ (vinyl trimetoxy silan và 3-glycido propyl trimetoxy silan) (viết tắt là MFA). Các sản phẩm kỹ thuật như ống gân xoắn, thảm tập thể thao từ các vật liệu compozit PE/MFA-OFA và EVA/MFA-OFA có các chỉ tiêu đáp ứng yêu cầu chất lượng của các cơ sở sản xuất.

II. Thực nghiệm

1. Nguyên liệu và hóa chất

Polyetylen tỉ trọng cao (HDPE), polyetylen tỉ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE), copolyme etylen - vinyl axetat (EVA): sản phẩm thương mại do Hàn Quốc sản xuất ở dạng hạt, tỷ trọng tương ứng 0,96 ; 0,93 ; 0,93 g/cm^3.

Tro bay Nhà máy nhiệt điện Phả Lại có hàm lượng $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 \geq 86$ % (thành phần cụ thể của các loại tro bay được đưa ra bảng 1), hàm lượng trên sàng 0,045 mm 16 %, kích thước hạt ở các vị trí silo, trung lò, đầu lò lần lượt là 3-10 μm, 10-60 μm và 40-100 μm.

Bảng 1 : Thành phần hóa học chính của tro bay Phả Lại

Thành phần oxit	DL1 (Đầu lò)	DL2 (Trung Lò)	DL3 (Silo)	Đơn vị tính
SiO_2	56,650	55,940	55,540	% t.l
Al_2O_3	26,970	27,890	28,840	% t.l
Fe_2O_3	7,485	7,305	6,862	% t.l
K_2O	5,190	5,147	5,034	% t.l

Silan hữu cơ – vinyl trimetoxy silan (VTMS) 98 % là sản phẩm thương mại của Trung Quốc, 3-glycido propyl trimetoxy silan (GPTMS) 98 % là sản phẩm thương mại của công ty Aldrich (Mỹ).

2. Biến tính tro bay và chế tạo vật liệu compozit

- Tro bay được oxi hoá bằng axit HNO_3 sau đó đem rửa và sấy khô để loại bỏ các tạp chất.

- Thuỷ phân silan (VTMS và GPTMS): hỗn hợp gồm silan, axit axetic, etanol (đã tính toán trước) được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 30 phút, nhiệt độ khoảng 50 °C.

- Đưa tro bay đã xử lý axit (đã tính toán trước) vào dung dịch silan đã thuỷ phân và khuấy đều trong 2 giờ, nhiệt độ 50 °C. Sau đó đem lọc, rửa và sấy trong tủ sấy chân không ở 100 °C trong 4 giờ thu được tro bay biến tính VTMS (viết gọn là V) và GPTMS (viết gọn là G).

- Tro bay chưa biến tính (OFA) và tro bay biến tính (MFA) với các hàm lượng từ 5 - 15 % so với khối lượng HDPE/LLDPE (75/25 pkl/pkl) (viết gọn là PE) hoặc EVA được trộn trên máy trộn nội Haake (CHLB Đức) ở 180 °C đối với PE và 160 °C đối với EVA, tốc độ quay của roto 50 vòng/phút trong thời gian 5 phút. Hỗn hợp nóng chảy và đồng nhất nhanh chóng được ép phẳng trên máy ép thuỷ lực Toyoseiki (Nhật Bản) ở 180 °C (160 °C) trong 2 phút với lực ép 12-15 MPa. Mẫu ép được để nguội trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và cấu trúc.

3. Các phương pháp và thiết bị nghiên cứu

Khả năng chảy nhớt của vật liệu trong quá trình trộn nóng chảy được phản ánh trên giản đồ mô men xoắn-thời gian ghi bởi phần mềm Polylab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội HAAKE. Xác định các tính chất cơ lý của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên thiết bị cơ lí đa năng Zwick (CHLB Đức). Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu được chụp trên máy hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản). Độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu compozit được xác định theo tỷ lệ phần trăm độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của vật liệu trước và sau khi già nhiệt ở 100^0C đối với các mẫu PE và 60^0C đối với các mẫu EVA, thời gian 72 giờ trong thiết bị già nhiệt có đối lưu không khí tự nhiên. Khả năng cháy của vật liệu được đánh giá theo tiêu chuẩn UL-94 (Underwriters Laboratories Inc) của Mỹ (phương pháp xác định thời gian cháy theo phương nằm ngang - 94HB, Horizontal Burning).

Tất cả các phương pháp trên được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới và Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

III. Kết quả và thảo luận

1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

a. Vật liệu compozit PE/tro bay

Khả năng chảy nhớt của vật liệu polyme compozit được phản ánh bởi sự biến đổi momen xoắn theo thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy. Nhìn chung, khi đưa tro bay vào nền polyme, độ nhớt chảy tương đối của hầu hết các polyme tăng lên [6, 7]. Sau khi nạp liệu và đóng buồng trộn, vật liệu ở trạng thái rắn nên mô men xoắn lớn nhất. Sau đó, mô men xoắn của vật liệu giảm do sự chảy của PE và dần đạt đến trạng thái ổn định, ứng với mô men xoắn ổn định. Khi các hạt PE nóng chảy, các hạt OFA, MFA với kích thước micro đã phân tán vào nền PE, làm giảm sự linh động và sự chảy của PE, vì thế làm tăng ma sát nội hay tăng mô men xoắn của vật liệu. Vật liệu chứa MFA có mô men xoắn nhỏ hơn vật liệu chứa OFA và lớn hơn so với PE ban đầu, như vậy MFA đã cải thiện khả năng chảy nhớt cũng như khả năng gia công vật liệu (hình 1). Mô men xoắn ổn định của vật liệu compozit PE/tro bay tăng theo hàm lượng tro bay và lớn hơn so với polyme ban đầu (bảng 2). Dựa vào giá trị mô men xoắn ta thấy quá trình chế tạo vật liệu compozit PE/MFA (1% V) dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn so với quá trình chế tạo các vật liệu khác ở cùng một hàm lượng tro bay.

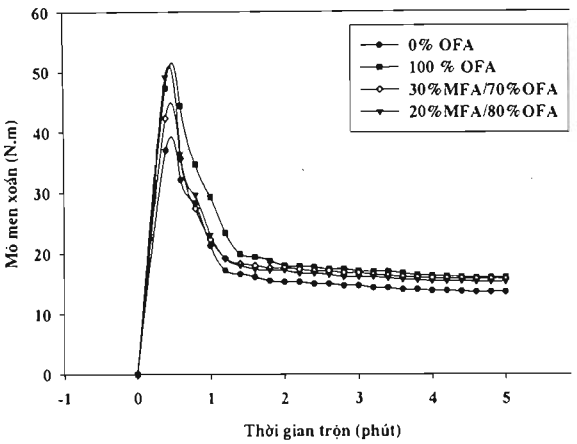
Bảng 2. Mô men xoắn ổn định của vật liệu compozit PE/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	Mô men xoắn ổn định (Nm)					
	100 % OFA	30% MFA/70% OFA		20 % MFA/80 % OFA		100 % MFA (1 % V)
		1 % V	1 % G	1 % V	1 % G	
0	13,6	-	-	-	-	-
5	14,4	14,2	14,3	14,1	14,2	14,1
10	14,7	14,5	14,6	14,4	14,5	14,3
15	15,2	14,9	14,8	14,8	15,0	14,4
20	16,0	15,7	15,3	15,3	15,6	15,0
25	16,4	16,3	15,8	16,1	15,7	15,5

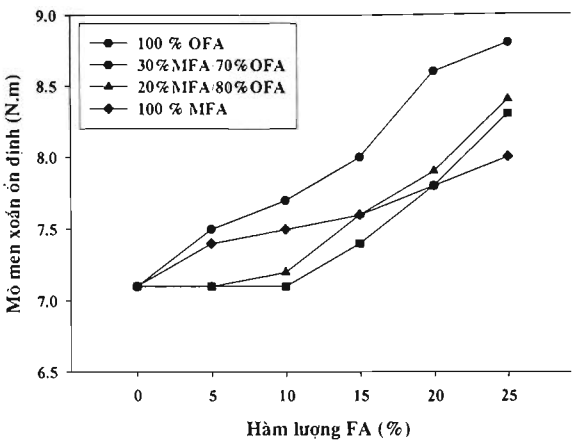
 ISBN: 978-604-913-011-3

b. Vật liệu compozit EVA/tro bay

Không nằm ngoài quy luật về khả năng chảy nhớt của vật liệu compozit polyme/tro bay [6, 7], mô men xoắn của vật liệu compozit EVA/tro bay cũng tăng theo hàm lượng tro bay và lớn hơn so với EVA. Các hạt MFA biến tính 1 % G cải thiện mô men xoắn hay khả năng gia công của vật liệu. Quan sát hình 2 ta thấy ở hàm lượng lớn hơn 20 %, các hạt tro bay khó có thể phân tán đều vào nền PE nên tạo ra ma sát nội lớn, cản trở quá trình gia công chế tạo vật liệu. Khi sử dụng 5-20 % hỗn hợp MFA-OFA, vật liệu compozit EVA/MFA-OFA (tỉ lệ 30/70 (pkl)) có mô men xoắn ổn định nhỏ hơn các vật liệu sử dụng OFA hay MFA ở cùng một hàm lượng FA. Như vậy, quá trình chế tạo vật liệu compozit EVA/MFA-OFA (tỉ lệ 30/70 (pkl)) dễ dàng hơn và tiêu tốn ít năng lượng hơn.



Hình 1. Giản đồ mô men xoắn - thời gian trộn ở trạng thái nóng chảy của PE và vật liệu compozit PE/20 % tro bay.



Hình 2. Mô men xoắn ổn định của vật liệu compozit EVA/tro bay.

2. Độ bền kéo đứt của vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

a. Vật liệu compozit PE/tro bay

Bảng 3 là kết quả xác định độ bền kéo đứt của vật liệu compozit PE/tro bay. Sự giảm độ bền kéo đứt của PE khi tăng hàm lượng OFA chứng tỏ OFA tương tác và liên kết yếu với PE cũng như khả năng các hạt OFA kết tụ lại với nhau trong nền PE. Chính sự kết tụ này của các hạt OFA, nhất là ở hàm lượng lớn làm cho ứng suất tập trung ở các hạt OFA trong quá trình kéo đứt và bị phá vỡ khi ứng suất đủ lớn. Khi hàm lượng OFA tăng, số lượng và kích thước các hạt kết tụ tăng lên, vì thế làm giảm độ bền kéo đứt của vật liệu compozit PE/OFA. Độ bền kéo đứt của vật liệu compozit PE/MFA (1 % V) lớn hơn vật liệu compozit PE/OFA ở cùng một hàm lượng tro bay khảo sát. Có thể do phần hữu cơ trong các hạt MFA dễ trộn lẫn, liên kết với mạch đại phân tử PE, vì thế các hạt MFA có khả năng phân tán, bám dính với PE nền tốt hơn so với các hạt OFA. Các hạt MFA đóng vai trò như chất liên kết giữa các hạt OFA với mạch đại phân tử PE, do đó, độ bền kéo đứt của vật liệu compozit PE/MFA-OFA được cải thiện đáng kể và lớn hơn so với vật liệu chỉ chứa OFA.

Bảng 3: Độ bền kéo đứt của vật liệu compozit PE/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	Độ bền kéo đứt (MPa)					
	100 % OFA	30% MFA/70% OFA		20 % MFA/80 % OFA		100 % MFA (1 % V)
		1 % V	1 % G	1 % V	1 % G	
0	30,9	-	-	-	-	-
5	21,0	24,3	24,0	25,1	24,8	27,8
10	20,0	20,8	20,4	21,7	21,1	23,5
15	15,9	17,5	20,2	17,4	19,9	22,8
20	15,1	15,8	15,9	15,4	15,4	22,0
25	14,4	15,8	15,6	15,2	14,6	21,6

b. Vật liệu compozit EVA/tro bay

Tương tự như vật liệu compozit PE/tro bay, độ bền kéo đứt của vật liệu compozit EVA/tro bay giảm mạnh khi tăng hàm lượng OFA và được cải thiện đáng kể khi sử dụng các hạt MFA (1 % G) hay hỗn hợp MFA (1 % G)-OFA (bảng 4). Nguyên nhân có thể do tương tác giữa các hạt MFA biến tính bằng GPTMS (các nhóm OH trên bề mặt FA, nhóm Si-O-Si và các nhóm OH ở GPTMS chưa ngưng tụ, nhóm epoxy) với EVA (các nhóm C=O và C-O-C) [8]. Nhờ các tương tác lưỡng cực - lưỡng cực và liên kết hiđro giữa MFA và EVA, hỗn hợp MFA-OFA có thể liên kết và bám dính với nền EVA tốt hơn so với OFA.

Bảng 4: Độ bền kéo đứt của vật liệu compozit EVA/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	Độ bền kéo đứt (MPa)			
	100 % OFA	30% MFA (1 % G)/70% OFA	20 % MFA (1 % G)/80 % OFA	100 % MFA (1 % G)
0	14,8	-	-	-
5	11,0	11,9	11,3	12,1
10	9,5	11,5	10,5	11,8
15	8,9	9,8	9,4	9,3
20	7,7	8,2	8,1	9,2
25	7,6	7.8	7,9	8,0

3. Độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

a. Vật liệu compozit PE/tro bay

Độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit PE/tro bay được mô tả trong bảng 5. Từ bảng 5 ta thấy độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit PE/MFA-OFA nhỏ hơn vật liệu compozit PE/MFA và lớn hơn vật liệu compozit PE/OFA ở cùng một hàm lượng tro bay. Cùng với kết quả xác định độ bền kéo đứt ở trên, kết quả này một lần nữa khẳng định, biến tính tro bay là cần thiết để cải thiện khả năng phân tán, bám dính và tương tác của tro bay với polyme nền.

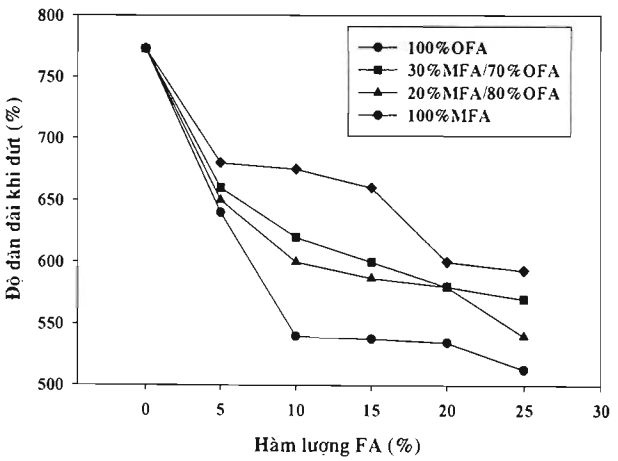
 ISBN: 978-604-913-011-3

Bảng 5: Độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit PE/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	Độ dãn dài khi đứt (%)					
	100 % OFA	30% MFA/70% OFA		20 % MFA/80 % OFA		100 % MFA (1 % V)
		1 % V	1 % G	1 % V	1 % G	
0	940	-	-	-	-	-
5	665	690	715	700	720	820
10	640	655	660	667	687	790
15	520	590	690	540	650	770
20	100	260	140	160	160	745
25	80	80	120	80	110	733

b. Vật liệu compozit EVA/FA

Độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit EVA/tro bay được thể hiện trên hình 3. Rõ ràng ở cùng một hàm lượng tro bay, độ dãn dài khi đứt của EVA giảm nhanh khi đưa vào OFA và giảm chậm hơn khi đưa vào MFA (1 % G) hay hỗn hợp MFA (1 % G)-OFA. Sau khi biến tính, các hạt MFA có khả năng liên kết với nền EVA bằng tương tác lưỡng cực và liên kết hiđro, giảm sự kết tụ của các hạt FA, giảm tạo thành các khuyết tật bên trong vật liệu, do đó, tăng độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit.



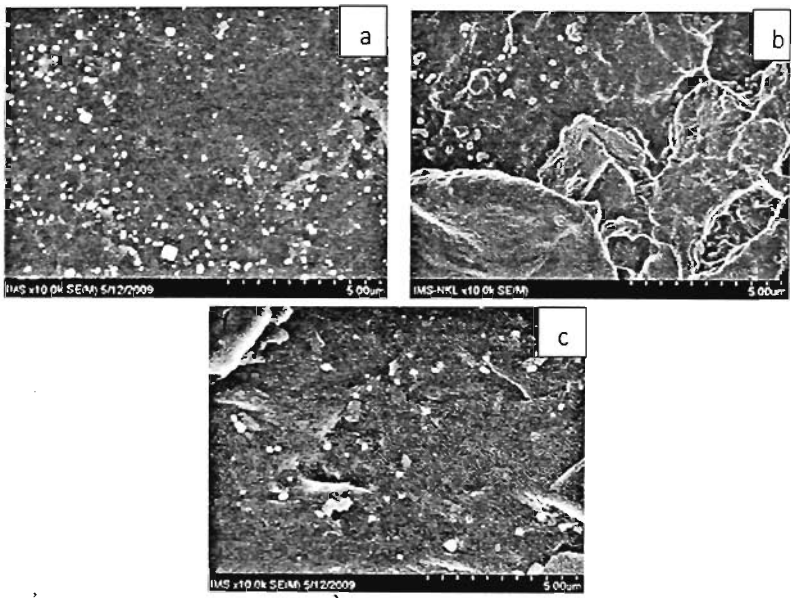
Hình 3. Độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit EVA/tro bay.

4. Hình thái cấu trúc của vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

a. Vật liệu compozit PE/tro bay

Hình 4 là ảnh hiển vi điện tử quét bề mặt của vật liệu compozit PE/MFA-OFA, PE/OFA và PE/MFA ở hàm lượng 15 % tro bay. Quan sát hình 4a, b, c ta thấy các hạt MFA phân tán vào nền PE khá đồng đều. Nguyên nhân là do các hạt MFA sau khi biến tính (loại bỏ các tạp chất) có kích thước nhỏ hơn các hạt OFA, hạn chế sự kết tụ của các hạt tro bay, do đó, các hạt MFA phân tán vào nền PE với kích thước nhỏ hơn. Hình 4b, c đều cho thấy các hạt MFA bám dính và liên kết với nền PE tốt hơn và phân tán trong nền PE đồng đều hơn các hạt OFA (trên

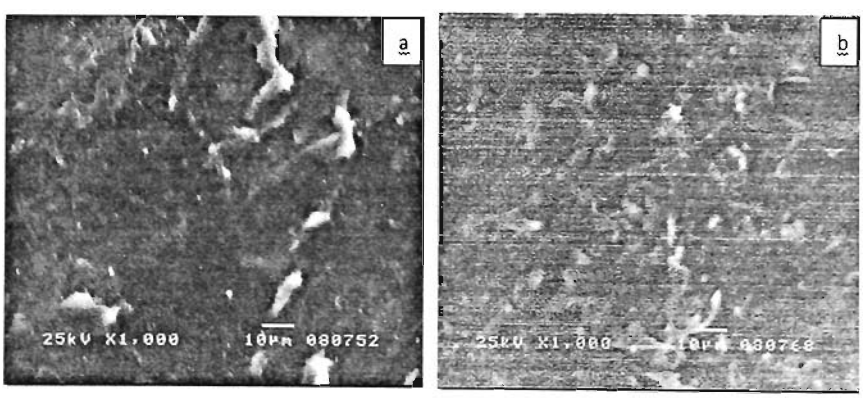
hình 4a nhiều hạt sáng hơn hình 4b, c). Điều này lí giải sự suy giảm tính chất cơ học của vật liệu compozit PE/OFA lớn hơn so với vật liệu compozit PE/MFA, PE/MFA-OFA.



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét chụp bề mặt của vật liệu compozit PE/OFA (a), PE/MFA-OFA (b) và PE/MFA (c) ở hàm lượng tro bay 15%.

b. Vật liệu compozit EVA/tro bay

Hình 5 là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu compozit EVA/OFA và EVA/MFA ở hàm lượng tro bay 20 %. Quan sát hình 5 ta thấy các hạt OFA phân tán trong nền EVA với kích thước khá nhỏ (cỡ μm) nhưng không đều và có sự tách pha. Sau khi biến tính tro bay bằng GPTMS, nhờ các tương tác lưỡng cực - lưỡng cực và liên kết hydro giữa MFA và nền EVA, các hạt MFA phân tán trong EVA đồng đều hơn so với các hạt OFA với kích thước nhỏ hơn, không có sự kết tụ các hạt MFA trong nền EVA và không có sự tách pha rõ rệt (hình 5b).



Hình 5: Ảnh hiển vi điện tử quét của EVA/OFA (a) và EVA/MFA (b), hàm lượng FA: 20 %.

5. Độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

a. Vật liệu compozit PE/tro bay

Hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit PE/tro bay sau khi oxy hóa nhiệt ở 100 °C trong 72 giờ được trình bày ở bảng 6. Quan sát bảng 6 ta thấy, hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt của vật liệu tương đối lớn, tuy nhiên hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ dãn dài khi đứt còn lại khá nhỏ. Điều này cho thấy, nhiệt độ thử nghiệm và oxy không khí đã ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa

 ISBN: 978-604-913-011-3

nhiệt vật liệu, mạch đại phân tử PE có thể bị đứt trong quá trình thử nghiệm, làm cho độ bền kéo đứt và dãn dài khi đứt của vật liệu giảm. Tuy nhiên, độ bền kéo đứt giảm chậm hơn so với độ dãn dài khi đứt, đó là một ưu điểm của việc sử dụng tro bay. Các mẫu PE/15-20 % MFA-OFA có hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt lớn hơn 80 %.

Bảng 6: Hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt (Hσ) và độ dãn dài khi đứt (Hε) của vật liệu compozit PE/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	100 % OFA		30% MFA/70% OFA				20 % MFA/80 % OFA				100 % MFA (1 % V)	
			1 % V		1 % G		1 % V		1 % G			
	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)
0	76,1	85,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	83,7	27,0	89,4	25,5	90,7	24,2	92,2	30,0	81,0	37,9	97,0	89,5
15	97,5	13,5	99,4	11,0	87,5	24,6	99,4	14,8	85,4	10,8	78,9	76,6
20	99,3	67,0	98,7	25,0	99,4	53,6	99,4	42,5	99,4	36,9		
25	99,3	66,3	95,6	71,3	96,8	44,2	98,0	50,0	99,3	57,3		

b. Vật liệu compozit EVA/tro bay

Độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt sau khi oxy hóa nhiệt ở 60°C trong 72 giờ của vật liệu compozit EVA/tro bay được đưa ra ở bảng 7. Từ kết quả ở bảng 7 ta thấy hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của vật liệu khá lớn (> 80 %). Điều này chứng tỏ trong điều kiện thử nghiệm, tác động của oxy và nhiệt độ thử nghiệm không ảnh hưởng nhiều tới phản ứng phân huỷ oxy hoá nhiệt EVA. Mạch đại phân tử EVA có và không có OFA và MFA không bị đứt. Ở hàm lượng 20 % MFA-OFA, vật liệu compozit EVA/MFA-OFA có hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt lớn hơn so với vật liệu EVA/MFA. Nguyên nhân có thể do khi sử dụng hàm lượng MFA hàm lượng < 20 %, MFA có khả năng cải thiện tính chất cơ lý cũng như độ bền oxy hóa nhiệt của vật liệu.

Bảng 7: Hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt (Hσ) và độ dãn dài khi đứt (Hε) của vật liệu compozit EVA/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	100 % OFA		30% MFA (1 % G)/70% OFA		20% MFA (1 % G)/80% OFA		100 % MFA (1 % G)	
	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)	Hσ (%)	Hε (%)
0	93,9	97,4	-	-	-	-	-	-
10	86,3	95,4	97,4	98,4	99,0	98,3	89,0	92,9
15	91,0	94,8	82,7	98,3	86,7	98,8	94,6	93,9
20	97,4	94,4	95,1	98,8	97,5	94,3	83,7	90,0

6. Khả năng chống cháy của vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

a. Vật liệu compozit PE/tro bay

Kết quả xác định tốc độ cháy từ bảng 8 cho thấy vật liệu compozit PE/OFA, PE/MFA-OFA và PE/MFA có mức độ cháy HB [9]. Vật liệu compozit PE/tro bay có tốc độ cháy nhỏ hơn so với nền PE. Điều này có thể giải thích như sau: trong thành phần tro bay có nhiều oxit vô cơ như SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, TiO_2... là những chất không cháy, có nhiệt độ nóng chảy cao, hấp thụ nhiệt và có khả năng hạn chế quá trình cháy của các chất hữu cơ. Vì vậy, sự có mặt của chúng trong nền PE sẽ giảm khả năng cháy của vật liệu compozit và tăng độ bền nhiệt của vật liệu. Ở hàm lượng tro bay nhỏ hơn 20 %, các hạt tro bay phân tán tương đối đồng đều trong nền PE (hình4), chúng có vai trò che chắn và ngăn cản sự xâm nhập của oxy vào bên trong PE, do đó giảm khả năng gây cháy đối với vật liệu. Ở hàm lượng tro bay lớn hơn 20 %, tốc độ cháy của vật liệu có xu hướng tăng do các hạt tro bay phân tán không đều, dễ bị kết tụ và tạo khuyết tật bên trong vật liệu, đồng thời có thể xuất hiện các bọt khí, chúng chính là các tâm bắt cháy, làm giảm khả năng chống cháy của vật liệu compozit. Ở hàm lượng nhỏ, khi sử dụng hỗn hợp MFA-OFA vật liệu có khả năng chống cháy tốt hơn khi sử dụng MFA, do chính phần hữu cơ được gắn vào các hạt MFA dễ bắt cháy, làm cho vật liệu dễ cháy hơn. Trong số các vật liệu compozit PE/tro bay ở bảng 7, vật liệu compozit PE/10 % MFA-OFA (tỉ lệ 20/80 (1 % V)) có tốc độ cháy nhỏ nhất, vật liệu có khả năng chống cháy tốt nhất.

Bảng 8: Tốc độ cháy của vật liệu compozit PE/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	Tốc độ cháy (mm/ph)					
	100 % OFA	30% MFA/70% OFA		20 % MFA/80 % OFA		100 % MFA (1 % V)
		1 % V	1 % G	1 % V	1 % G	
0	42,06	-	-	-	-	-
10	30,82	32,61	34,62	24,86	29,41	33,33
15	30,00	30,61	30,82	31,03	31,69	31,03
20	32,14	31,69	27,27	28,30	28,66	
25	36,59	32,14	34,09	40,18	35,71	

b. Vật liệu compozit EVA/tro bay

Kết quả xác định khả năng chống cháy của vật liệu compozit EVA/tro bay được thể hiện ở bảng 9. Khi tăng hàm lượng OFA, MFA và hỗn hợp MFA-OFA đến 20 %, vật liệu compozit đều có tốc độ cháy nhỏ hơn so với nền EVA và đạt mức độ cháy HB [9, 10]. Các vật liệu compozit EVA/OFA, EVA/MFA-OFA và EVA/MFA đều có tốc độ cháy nhỏ nhất ở hàm lượng 10 % tro bay. Điều này khẳng định vai trò của các hạt tro bay trong việc tăng khả năng chống cháy của vật liệu.

Bảng 9: Tốc độ cháy của vật liệu compozit EVA/tro bay

Hàm lượng tro bay (%)	Tốc độ cháy (mm/ph)			
	100 % OFA	30% MFA (1 % G)/70% OFA	20% MFA (1 % G)/80% OFA	100 % MFA (1 % G)
0	25,57	-	-	-
5	22,73	21,95	21,43	23,56
10	17,79	16,67	16,54	18,07
15	19,74	17,86	24,86	20,54
20	21,33	23,81	25,28	21,95
25	23,56	25,86	28,48	27,44

 ISBN: 978-604-913-011-3

7. Một số sản phẩm chế thử từ compozit PE/tro bay và EVA/tro bay

Từ các kết quả nghiên cứu về tro bay và compozit sử dụng tro bay, một số sản phẩm kỹ thuật nền PE và EVA đã được chế thử.

a. Sản phẩm ống gân xoắn PE/MFA-OFA

Các sản phẩm ống gân xoắn từ PE/MFA-OFA được chế thử tại công ty An Đạt Phát. Bảng 10 trình bày kết quả thử nghiệm các đặc trưng, các tính chất cơ như mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt, độ cứng và tốc độ cháy của vật liệu PE/MFA-OFA làm ống gân xoắn tiến hành tại Trung tâm Kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 thuộc Tổng cục Tiêu chuẩn đo lường chất lượng. Vật liệu compozit nói trên có các đặc trưng, các tính chất cơ, tốc độ cháy đáp ứng yêu sản xuất ống gân xoắn phục vụ hạ ngầm dây, cáp điện lực, viễn thông...

Bảng 10. Một số đặc trưng, tính chất của vật liệu ống gân xoắn PE/MFA-OFA

Các đặc trưng, tính chất	Kết quả đo	Yêu cầu chất lượng của công ty
Đường kính trong, mm	Φ 60	Φ 40 - 100
Chiều dài ống gân, m	60	-
Mô đun đàn hồi, MPa	697,48	-
Độ bền kéo đứt, MPa	26,92	≥ 22
Độ dãn dài khi đứt, %	491	180-250
Độ cứng, SoD	64	≥ 50
Tốc độ cháy, mm/ph (đo phương ngang HB theo chỉ tiêu UL 94)	35,4 với mẫu có chiều dầy 1,65 mm 45,9 với mẫu có chiều dầy 1,60 mm	Mức quy định ≤ 75

b. Tấm thảm trải sàn EVA/MFA-OFA/chất phụ gia

Bảng 11 trình bày kết quả thử nghiệm độ cứng, tỷ trọng, độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt của các tấm xốp EVA/MFA-OFA/chất phụ gia được chế thử tại công ty CP cao su Hà Nội. Các tấm xốp EVA/MFA-OFA/chất phụ gia có độ cứng, độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt đáp ứng yêu cầu sản xuất tấm trải sàn tập thể thao, tấm cách âm – cách nhiệt cho xây dựng, lót tẩy (insole) và đế giày dép, cặp, túi... của các doanh nghiệp sản xuất tấm xốp cứng, mềm và giầy dép.

Bảng 11. Một số đặc trưng, tính chất của các tấm xốp EVA/MFA-OFA/chất phụ gia

Các đặc trưng, tính chất	Kết quả đo	Yêu cầu chất lượng của công ty
Độ cứng, SoA	30 - 50	40-45
Tỷ trọng, g/cm^3	0,12-0,2	-
Độ bền kéo đứt, MPa	16-20	≥ 15
Độ dãn dài khi đứt, %	> 180	≥ 160

IV. Kết luận

1. Sau khi biến tính FA bằng VTMS và GPTMS, quá trình chế tạo vật liệu compozit nền PE và EVA dễ dàng hơn so với vật liệu compozit sử dụng tro bay chưa biến tính.

2. Tro bay biến tính (MFA) cải thiện độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của vật liệu PE/tro bay và EVA/tro bay so với tro bay chưa biến tính (OFA).

3. Vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay có cấu trúc micro compozit. Các hạt MFA bám dính và liên kết với nền polyme tốt hơn, phân tán vào nền với kích thước nhỏ hơn các hạt OFA.

4. Vật liệu compozit PE/15-10 % MFA-OFA và EVA/20 % MFA-OFA có hệ số lão hóa oxy hóa nhiệt theo độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt lớn.

5. Vật liệu compozit PE/tro bay và EVA/tro bay có mức độ cháy HB. Khi sử dụng MFA với hàm lượng 5-10 %, hỗn hợp MFA-OFA 15-20 %, các hạt MFA làm tăng khả năng chống cháy của vật liệu. Tuy nhiên khi sử dụng lượng lớn MFA, khả năng chống cháy của vật liệu giảm.

6. Các vật liệu compozit PE/15 % MFA-OFA (tỉ lệ 30/70 (pkl)) và EVA/10 % MFA-OFA (tỉ lệ 30/70 và 20/80 (pkl)) có các chỉ tiêu kỹ thuật đáp ứng yêu cầu chế tạo các sản phẩm kỹ thuật chất lượng cao.

7. Các sản phẩm chế thử như ống gân xoắn PE/MFA-UMFA, tấm thảm trải sàn tập thể thao EVA/MFA-UMFA/chất phụ gia đã đáp ứng yêu cầu chất lượng của các doanh nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tro bay, Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5966:1995.
2. J. Y. Hwang, "*Beneficial use of fly ash*", National Energy Technology Laboratory, Michigan Technological University Houghton, USA 1-23 (1999).
3. C. Alkan, M. Arslan, M. Cici, M. Kaya, M. Aksoy, "*A study on the production of a new material from fly ash and polyethylene*", Resources, Conservation and Recycling, Vol 13 (**3-4**) 147-154 (1995).
4. M. Ramachandra, K. Radhakrishma, "*Synthesis-microstructure-mechanical properties-wear and corrosion behavior of an Al-Si (12%)-Fly ash metal matrix composite*", Journal of Materials Science 40 (**22**) 5989-5997 (2005).
5. Y. Yu-Fen, G. Guo-Sheng, C. Zhen-Fang, C. Qing-Ru, "*Surface modification of purified fly ash and application in polymer*", Journal of Hazardous Materials 133 (**1-3**) 276-282 (2006).
6. Shipeng Zhu, Jin Yao Chen, Huilin Li, "*Influence of poly(ethylene glycol)/montmorillonite hybrids on the rheological behaviors and mechanical properties of polypropylene*", Polymer Bulletin 63 (**2**) 245-257 (2009).
7. M. Sonebi, "*Experimental design to optimize high-volume of fly ash grout in the presence of welan gum and superplasticizer*", Materials and Structures 35 (**6**) 373-380 (2002).
8. Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thúy Chinh, Vũ Minh Trọng, "*Nghiên cứu điều kiện chế tạo, phổ hồng ngoại, độ bền oxi hóa nhiệt và khả năng chống*

 ISBN: 978-604-913-011-3

cháy của vật liệu compozit trên cơ sở copolyme etylen vinyl-axetat và tro bay", Tạp chí Khoa học và Công nghệ (đã phản biện đang chờ đăng) (2010).

9. UL - 94. Standard for test for flammability of plastic materials for parts in devices (1991).
10. H. Demir, D. Balkose, S. Ulku, "*Influence of surface modification of filler and polymer on flammability and tensible behaviour of polypropylene-composites*", Polymer Degradation and Stability 91 (**5**) 1079-1085 (2006).