

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC PHỤ GIA ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA POLYPROPYLENE

STUDYING INFLUENCES OF ADDITIVES ON PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

Đoàn Thị Thu Loan^{1*}, Đào Thị Thanh Tuyền², Trương Lê Bích Trâm³

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

²Công ty Cổ phần Lọc Hóa dầu Bình Sơn, Quảng Ngãi, Việt Nam

³Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: dtloan@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 23/02/2023; Sửa bài / Revised: 06/5/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 22/5/2023)

Tóm tắt - Trong vài thập kỉ gần đây, nhu cầu sử dụng nhựa polypropylene trong nhiều ứng dụng ngày càng tăng do giá hợp lý, độ cứng cao, điểm nóng chảy cao,... Do vậy, polypropylene được ứng dụng rộng rãi, như trong sản xuất bao bì, ô tô, xây dựng,... Trong thực tế, luôn có ít nhất hai trong các yếu tố: Nhiệt, ánh sáng, ứng suất cơ học, lượng dư xúc tác, oxy không khí,... tác động đến polypropylene trong suốt quá trình gia công, bảo quản và sử dụng gây giòn, lão hóa polypropylene. Các loại phụ gia chống oxi hóa thường được thêm vào nhằm hạn chế sự suy giảm các tính chất của nhựa polypropylene. Nghiên cứu này nhằm đề ra một đơn pha chế polypropylene với các phụ gia hindered phenol (AE), phosphite (AK) và calcium stearate (HA) để cải thiện các tính chất, hạn chế sự oxi hóa của nhựa trong suốt quá trình gia công sản phẩm polypropylene.

Từ khóa - Polypropylene; phụ gia; tốc độ chảy; chỉ số vàng; phân tích nhiệt trọng lượng

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, polypropylene là một trong những loại nhựa có lượng tiêu thụ lớn nhất cả nước, chỉ đứng sau polyethylene. Theo hiệp hội nhựa Việt Nam, nguồn cung ứng nguyên liệu nhựa polypropylene tại Việt Nam hiện khoảng 850.000 tấn/năm từ ba công ty, gồm Công ty Cổ phần Lọc Hóa dầu Bình Sơn (150.000 tấn/năm), Công ty Lọc hóa dầu Nghi Sơn (400.000 tấn/năm) và Công ty TNHH Hyosung Việt Nam (300.000 tấn/năm). Trong khi đó, nhu cầu tiêu thụ nhựa polypropylene (PP) tại thị trường Việt Nam trong năm 2020 đã là hơn 1,85 triệu tấn và có xu hướng tăng dần.

Tuy nhiên, do polypropylene có hydro bậc 3 nên dễ bị lão hóa. Trong suốt quá trình gia công và sử dụng, nhiệt, ứng suất cơ học, bức xạ năng lượng cao (tia UV), xúc tác tồn dư trong nhựa cùng với sự có mặt của oxy không khí là các tác nhân có thể gây nên sự phân hủy PP hình thành các gốc tự do và hydroperoxide. Hydroperoxide dễ dàng phân chia thành hai gốc tự do RO* và HO*, cùng với các gốc tự do hình thành trước đó tiếp tục lan truyền phản ứng trong các phân tử polymer khác [1]. Kết quả là làm giảm khối lượng phân tử, thay đổi các tính chất cơ lý và màu sắc của vật liệu. Điều này ảnh hưởng đến chất lượng, tuổi thọ, ngoại quan của sản phẩm. Chính vì vậy các nhà khoa học đã quan tâm nghiên cứu nhằm cải thiện chất lượng và tuổi thọ của các sản phẩm polypropylene mà mỗi quan tâm đặt

Abstract - In recent decades, the demand of using polypropylene is significantly increasing due to reasonable price, high stiffness, high deflection temperature,... Therefore, polypropylene has a wide range of applications such as in the packaging, the automotive industry, construction,... In fact, there are always at least two of the factors: Heat, light, mechanical stress, residual catalyst, atmospheric oxygen,... affecting on polypropylene during the processing, storage, and using to cause brittle and polypropylene aging. Anti-oxidant additives are usually added to polypropylene to reduce the deterioration of properties of polypropylene. This study aims to propose a formula of propylene with the additives of hindered phenol (AE), phosphite (AK) and calcium stearate (HA) to improve properties, limit the oxidation of polypropylene during the polypropylene products processing.

Key words - Polypropylene; additive; melt flow rate; yellowness index; thermogravimetric analysis

lên hàng đầu chính là khả năng ổn định chống oxy hóa, biến màu polypropylene. Đã có nhiều nghiên cứu cho thấy, có thể ổn định, chống oxy hóa, biến màu polypropylene bằng cách thêm vào các loại phụ gia.

Một trong những loại phụ gia sử dụng phổ biến hiện nay cho polypropylene là hindered phenol. Đây là phụ gia ổn định hệ phenolic có tác dụng hiệu quả trong việc ổn định, chống oxy hóa, dập tắt gốc tự do, ngăn chặn các phản ứng phân hủy tiếp tục xảy ra. Tuy nhiên, nó lại có khả năng gây biến màu, vàng hóa sản phẩm do chuyển sang dạng quinone có màu [2]. Sử dụng hindered phenol kết hợp với một lượng nhỏ chất chống oxy hóa thứ cấp phosphite sẽ làm tăng hiệu quả chống oxy hóa và hạn chế khả năng gây biến màu của hindered phenol. Các phosphites có khả năng phân hủy hiệu quả hydroperoxide và hạn chế sự tiêu thụ của hindered phenol. Ngoài ra, polypropylene sau khi tổng hợp thường chứa một lượng xúc tác dư. Xúc tác này có khả năng phân hủy tạo axit HCl và gây ăn mòn thiết bị trong quá trình gia công. Calcium stearate có tác dụng như một chất ổn định, trung hòa acid, chống ăn mòn thiết bị và hạn chế sự oxy hóa, biến màu polypropylene [3].

Mục đích của cứu này nhằm tạo đơn phối liệu polypropylene với lượng phù hợp phụ gia hindered phenol, phosphite và calcium stearate nhằm ổn định, chống oxy hóa polypropylene trong suốt quá trình gia công, hạn chế sự

¹ The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Doan Thi Thu Loan)

² Binh Son Refining and Petrochemical Joint Stock Company, Vietnam (Dao Thi Thanh Tuyen)

³ The University of Dannang, Vietnam (Truong Le Bich Tram)

suy giảm các tính chất cơ lý, cải thiện độ bền của nhựa polypropylene.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

2.1.1. Nhựa polypropylene

Nhựa Polypropylene chủng loại BSRTM T-3034 dạng bột nguyên chất (PPT) của Nhà máy sản xuất nhựa Polypropylene Dung Quất, thuộc Công ty Cổ phần Lọc Hóa dầu Bình Sơn, Quảng Ngãi.

2.1.2. Phụ gia

Phụ gia chống oxy hóa sơ cấp: AE - Irganox 1010, nhà cung cấp BASF, CHLB Đức.

Phụ gia chống oxy hóa thứ cấp: AK - Irgafos 168, nhà cung cấp BASF, CHLB Đức.

Phụ gia trung hòa acid: HA - Calcium stearate, nhà cung cấp BASF, CHLB Đức.

2.2. Gia công mẫu

Nhựa PPT và phụ gia được cân theo tỉ lệ xác định sau đó được trộn sơ bộ trước bằng cách khuấy cơ học trong 15÷20 phút nhằm tạo sự trộn lẫn đồng đều các thành phần trước khi được đùn tạo compound bằng máy ép đùn 2 trục vít Rheomex CEW100 QC, Haake, Đức, tốc độ quay 25 vòng/phút, gồm 4 vùng gia nhiệt lần lượt là: 160, 190, 200 và 210°C. Sản phẩm sau khi ra khỏi máy ép đùn được làm nguội tự nhiên và cắt tạo hạt compound với chiều dài 3-5 mm, đường kính 2-3 mm. Ứng với mỗi loại phụ gia với các tỉ lệ khác nhau, mẫu sẽ được đùn lần lượt 1 và 3 lần để khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng và hiệu quả của phụ gia đến độ vàng màu và tốc độ chảy của nhựa.

Các hạt compound được dùng để tạo mẫu đo cơ lý bằng phương pháp đúc tiêm. Các hạt compound được cho vào xylanh và làm nóng chảy ở các nhiệt độ 200°C và tiêm vào khuôn với áp lực 800 bar. Các mẫu được để ổn định ít nhất 2 ngày trước khi đo cơ lý.

2.3. Các phép đo

2.3.1. Khảo sát tốc độ chảy

Tốc độ chảy (Melt flow rate-MFR) được xác định bằng máy đo Extrusion Plastomer, Ray-Ran tại Công ty Cổ phần Lọc Hóa dầu Bình Sơn, Quảng Ngãi, theo tiêu chuẩn ASTM D1238 ở nhiệt độ 230°C, tải trọng 2,16 kg.

2.3.2. Khảo sát chỉ số vàng

Chỉ số vàng (Yellow Index-YI) được phân tích trên thiết bị Color Meter, Nippon Denshoku tại Công ty Cổ phần Lọc Hóa dầu Bình Sơn, Quảng Ngãi, theo tiêu chuẩn ASTM D935.

2.3.3. Khảo sát các tính chất cơ lý của mẫu

Độ bền kéo được xác định trên thiết bị AG-X plus, Shimadzu, Nhật. Độ bền kéo được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 638 với tốc độ kéo 50 mm/phút. Độ bền va đập Izod đối với mẫu không có khía được xác định theo tiêu chuẩn ISO 180 với máy đo HIT 50P, Zwick/Roell, Đức tại trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng. Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

2.3.4. Phân tích thời gian cảm ứng oxy hóa

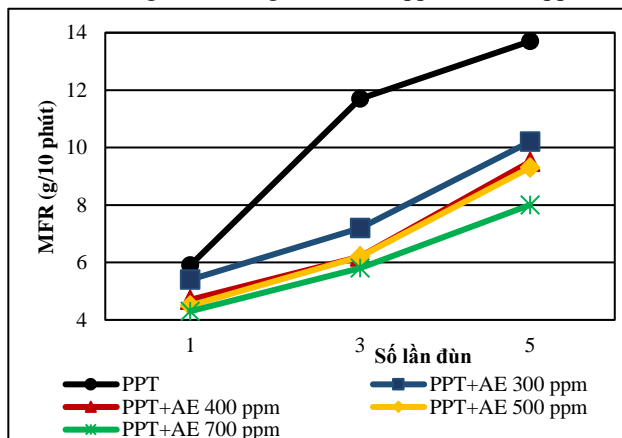
Phân tích thời gian cảm ứng oxy hóa (Oxidation Induction

Time-OIT) được thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt DSC Q2500 tại Viện Nghiên cứu Vật liệu polymer, CHLB Đức. Chế độ nhiệt của quá trình phân tích như sau: Dưới môi trường khí trơ, mẫu được duy trì ở nhiệt độ -60°C trong 5 phút, sau đó tăng nhiệt độ lên 200°C với tốc độ gia nhiệt 20°C/phút. Sau khi đạt nhiệt độ này, chuyển sang môi trường không khí, duy trì đẳng nhiệt ở nhiệt độ 200°C. Thời gian cảm ứng oxy hóa được xác định là thời gian bắt đầu chuyển sang môi trường không khí cho đến khi sự phân hủy bắt đầu xảy ra.

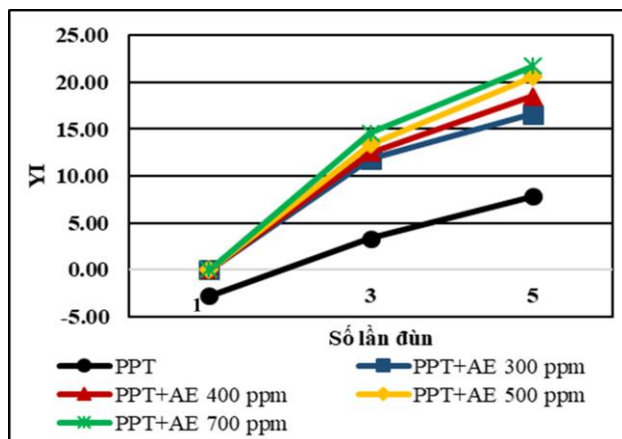
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Irganox 1010 đến tính chất của PPT

Để đánh giá sự ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia AE-Irganox 1010 đến khả năng chống oxy hóa, nhựa PPT được đùn tạo compound với phụ gia AE ở các tỉ lệ khác nhau 300, 400, 500 và 700 ppm với số lần đùn 1, 3 và 5. Sau đó, compound được cắt tạo hạt và đo chỉ số vàng YI, tốc độ chảy MFR. Kết quả được thể hiện ở đồ thị Hình 1 và 2. Kết quả cho thấy, khi đùn càng nhiều lần thì tốc độ chảy MFR và chỉ số vàng YI của nhựa PPT càng tăng. Khi thêm AE vào, MFR của nhựa giảm nhưng lại làm tăng YI và mức độ giảm MFR cũng như tăng YI tỉ lệ với hàm lượng AE. Ở hàm lượng AE 300 ppm, MFR của nhựa đo được thấp hơn so với nhựa PPT không chứa AE. Khi tăng hàm lượng AE lên 400 ppm và 500 ppm, MFR của nhựa tiếp tục giảm, tuy nhiên sự chênh lệch không đáng kể. Mặt khác, YI lại tăng rõ rệt khi tăng hàm lượng AE từ 400 ppm lên 500 ppm.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng AE đến MFR của PPT



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng AE đến YI của PPT

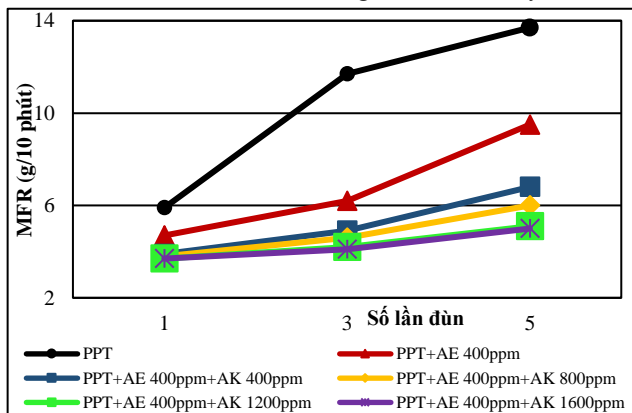
Có thể giải thích do khi đun càng nhiều lần, dưới tác dụng của nhiệt kết hợp với ứng suất cắt xoắn cơ học, mức độ phân hủy nhiệt và oxy hóa xảy ra càng nhiều, khối lượng phân tử của nhựa càng giảm làm tăng tốc độ chảy MFR và độ vàng màu YI. Khi thêm AE vào nhựa PPT, phụ gia chống oxy hóa sơ cấp này dập tắt gốc tự do, hạn chế sự phân hủy oxy hóa xảy ra đối với nhựa, do vậy MFR giảm [3]. Tuy nhiên, ở hàm lượng AE thấp 300 ppm, lượng phụ gia này không đủ để dập tắt các gốc tự do. Khi hàm lượng AE tăng lên 400 ppm, hiệu quả chống oxy hóa tăng lên, MFR giảm rõ rệt. Nhưng khi tăng hàm lượng AE lên 500 ppm, hiệu quả chống oxy hóa không tăng nữa có thể do lượng AE 400 ppm đủ dập tắt các gốc tự do hình thành trong quá trình gia công, sự chênh lệch chỉ số chảy so với 400 ppm AE là không đáng kể.

Mặc khác, khi tăng hàm lượng AE, YI của nhựa tăng và cao hơn rất nhiều so với PPT không chứa AE là do AE bị oxy hóa tạo thành dạng quinone có màu, do vậy mức độ vàng màu tăng khi hàm lượng AE tăng [2].

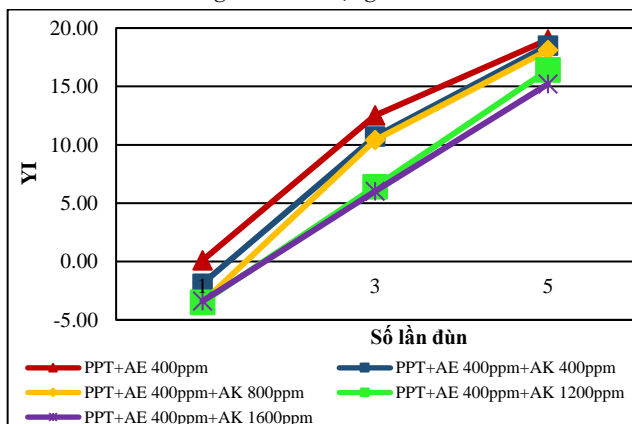
Chính vì vậy, hàm lượng AE 400 ppm được xem là thích hợp và sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Irgafos 168 đến tính chất của PPT

Để đánh giá sự ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia AK - Irgafos 168 đến độ ổn định oxy hóa, nhựa PPT được đun tạo compound với AE (400 ppm) và AK (400, 800, 1200 và 1600 ppm) với số lần đun 1, 3 và 5. Sau đó, compound được cắt tạo hạt và đo chỉ số vàng YI, tốc độ chảy MFR.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng AK đến MFR của PPT



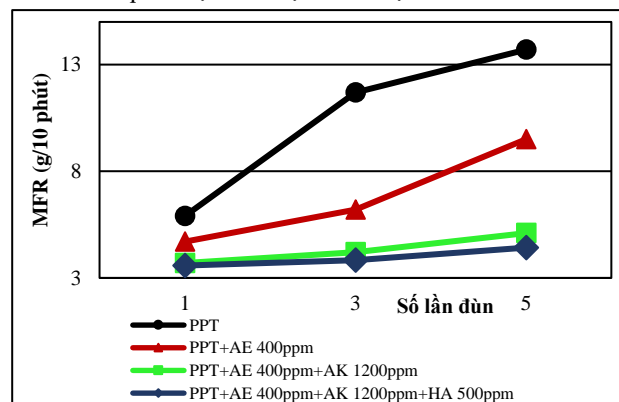
Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng AK đến YI của PP

Qua đồ thị Hình 3 và 4 cho thấy, hiệu quả chống oxy hóa của PPT đạt được cao khi kết hợp giữa AK và 400 ppm

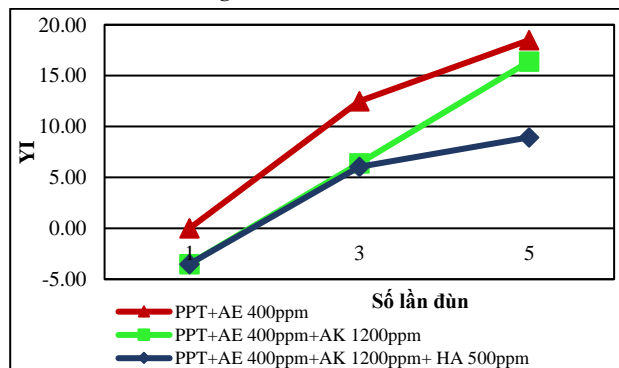
AE. Đồng thời, độ vàng màu của nhựa cũng giảm đáng kể. Khi tăng hàm lượng AK từ 400 ppm lên 800 ppm, 1200 ppm và 1600 ppm, cả MFR và YI của nhựa đều giảm. Tuy nhiên, sự giảm MFR và YI của nhựa khi tăng hàm lượng AK từ 1200 ppm lên 1600 ppm là không đáng kể. Qua đó có thể nhận thấy phụ gia AK với hàm lượng 1200 ppm kết hợp AE 400 ppm đạt hiệu quả cao. Hiệu quả cộng hưởng khi sử dụng kết hợp phụ gia AE và AK trong vai trò chống oxy hóa cho PPT có thể giải thích như sau: AK với khả năng khử hydroperoxide, hạn chế sự phân hủy của hydroperoxide tạo thành các gốc tự do RO* và HO*, gián tiếp dập tắt các gốc tự do, hạn chế các phản ứng phân hủy oxy hóa polypropylene và đạt hiệu quả cao khi kết hợp cùng AE [4]. Đồng thời, nhờ khả năng khử hydroperoxide của AK, hàm lượng AE tiêu thụ trong quá trình phân hủy oxy hóa giảm, độ vàng màu của nhựa do sự oxy hóa AE gây ra giảm [2]. Ở hàm lượng 400 ppm AK kết hợp với 400 ppm AE, lượng AK không đủ để khử hết hydroperoxide sinh ra do PPT bị oxy hóa, khi tăng hàm lượng AK lên 800 ppm, lượng hydroperoxide bị khử tăng và bị khử triệt để ở hàm lượng AK 1200 ppm. Ở hàm lượng AK 1600 ppm, AK dư và hiệu quả khử hydroperoxide tăng không nhiều so với hàm lượng AK 1200 ppm. Do vậy, hàm lượng AK được dùng là 1200 ppm cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng Calcium stearate đến tính chất của PPT

Để đánh giá sự ảnh hưởng của hàm lượng HA - Calcium stearate đến độ ổn định oxy hóa, PPT được đun tạo compound với phụ gia HA với hàm lượng 500 ppm [2], [4], kết hợp với 400 ppm AE và 1200 ppm AK, với số lần đun 1, 3 và 5. Sau đó, compound được cắt tạo hạt và đo YI, MFR. Kết quả được thể hiện ở đồ thị Hình 5 và 6.



Hình 5. Ảnh hưởng của AE, AK và HA đến MFI của PPT



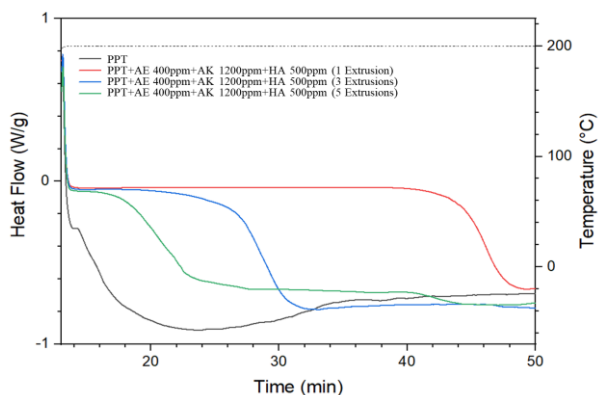
Hình 6. Ảnh hưởng của AE, AK và HA đến YI của PPT

Kết quả cho thấy, khi thêm vào PPT 500 ppm HA kết hợp cùng 400 ppm AE và 1200 ppm AK thì MFR và YI của PPT giảm nhẹ so với khi không có HA. Điều này có thể được giải thích như sau: PPT khi đưa vào gia công vẫn chứa dư lượng xúc tác tổng hợp chưa được tách ra và xúc tác này có khả năng phân hủy tạo thành acid HCl gây ăn mòn thiết bị, tạo nguồn kim loại chuyển tiếp xúc tác cho quá trình oxy hóa polypropylene [2], [4], [5]. HA có tác dụng trung hòa hiệu quả lượng acid này, chống ăn mòn thiết bị và hạn chế quá trình oxy hóa polypropylene. Do đó, khi thêm 500 ppm HA kết hợp cùng 400 ppm AE và 1200 ppm AK, hiệu quả chống oxy hóa của nhựa tăng lên đáng kể, MFR và YI của nhựa giảm.

Từ các kết quả trên, đơn phối liệu thích hợp cho PPT với tỉ lệ các phụ gia: 400 ppm AE, 1200 ppm AK và 500 ppm HA.

3.4. Phân tích thời gian cảm ứng oxy hóa

Để đánh giá khả năng chống oxy hóa của các phụ gia, thời gian cảm ứng oxy hóa OIT được khảo sát bằng phương pháp DSC đối với mẫu PPT có hàm lượng phụ gia thích hợp gồm 400 ppm AE, 1200 ppm AK và 500 ppm HA với 1, 3, 5 lần đùn (Extrusions). Kết quả thu được trên Hình 7 và Bảng 1.



Hình 7. Kết quả DSC của PPT có và không có phụ gia

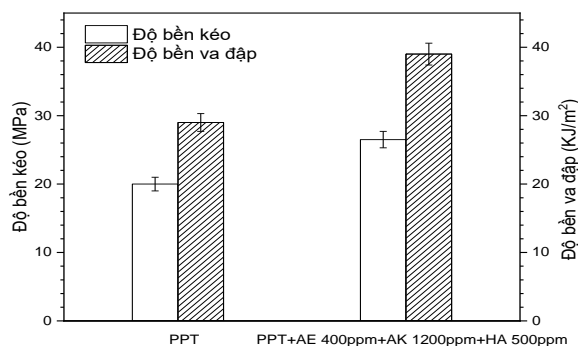
Bảng 1. Thời gian cảm ứng oxy hóa của các mẫu PPT

Mẫu	Thời gian cảm ứng oxy hóa (Phút)
PPT	0,2
PPT + 400 ppm AE + 1200 ppm AK + 500 ppm HA (1 lần đùn)	30,2
PPT + 400 ppm AE + 1200 ppm AK + 500 ppm HA (3 lần đùn)	12,9
PPT + 400 ppm AE + 1200 ppm AK + 500 ppm HA (5 lần đùn)	3,7

Kết quả cho thấy, mẫu PPT không có phụ gia bị phân hủy rất nhanh trong môi trường không khí ở nhiệt độ 200°C. Ở nhiệt độ này mẫu PPT không chứa phụ gia bắt đầu phân hủy trong thời gian dưới 1 phút. Tuy nhiên, khi có mặt phụ gia 400ppm AE, 1200 ppm AK và 500 ppm HA thì thời gian cảm ứng oxy hóa tăng rõ rệt lên 30,2 phút (sau 1 lần đùn). Sau 3 và 5 lần đùn thì thời gian cảm ứng oxy hóa giảm xuống còn 12,9 phút và 3,7 phút tương ứng do hệ chất chống oxy hóa bị tiêu hao trong quá trình gia công nóng chảy ở nhiệt độ cao để thực hiện vai trò ổn định gia công.

3.5. Khảo sát tính chất cơ lý

Mẫu PPT chứa các phụ gia với hàm lượng thích hợp gồm 400 ppm AE, 1200 ppm AK và 500 ppm HA được khảo sát tính chất cơ lý và so sánh với mẫu PPT không chứa phụ gia. Kết quả khảo sát độ bền kéo và va đập được thể hiện trong Hình 8. Từ kết quả cho thấy, sự có mặt của phụ gia đã cải thiện rõ rệt độ bền va đập và độ bền kéo của nhựa polypropylene.



Hình 8. Các tính chất cơ lý của PPT có và không có phụ gia

4. Kết luận

Từ những kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu nhóm tác giả rút ra một số kết luận sau:

- Nhựa polypropylene dễ bị phân hủy oxy hóa trong điều kiện gia công ở nhiệt độ cao gây nên giảm khối lượng phân tử, biến màu làm ảnh hưởng đến các tính chất cơ lý, ngoại quan sản phẩm.

- Sử dụng phụ gia AE giúp ổn định, chống oxy hóa trong suốt quá trình gia công polypropylene. Tuy nhiên, càng tăng hàm lượng AE thì sự biến màu, vàng hóa nhựa càng lớn.

- Sự kết hợp AE với các phụ gia AK và HA đã làm tăng đáng kể khả năng chống oxy hóa đối với polypropylene trong quá trình gia công và làm giảm sự biến màu sản phẩm. Polypropylene compound với đơn phối liệu phụ gia gồm 400 ppm AE, 1200 ppm AK và 500 ppm HA đạt được hiệu quả chống oxy hóa cao, giảm khả năng vàng hóa nhựa, giảm sự phân hủy gây đứt mạch, tăng tính chất cơ lý của nhựa polypropylene.

Lời cảm ơn: Cảm ơn Công ty Cổ phần Lọc Hóa dầu Bình Sơn, Quảng Ngãi; Viện Nghiên cứu Vật liệu polymer, CHLB Đức; KS. Nguyễn Kim Sơn và các sinh viên Cao Thị Thương, Trần Thị Thu Thủy, Nguyễn Thị Thúy Vy, Trần Phước Trang Thiên đã có những hỗ trợ trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Dr. J. Tocháček, CSc. *Degradation and stability of polyolefins*, Hanser Publishers, 2015.
- [2] J. Pospíšil *et al.*, "Discoloration of polymers by phenolic antioxidants", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, no. 3, pp. 531-538, 2002.
- [3] M. Tolinski, *Additives for Polyolefins*, Elsevier Inc, USA, 2009.
- [4] C. Maier and T. Calafut, Polypropylene-The Definitive User's Guide and Databook, *Plastics Design Library*, New York, 1998.
- [5] M.-Meuthen and H. J. Stolz, "Selecting metal soaps for optimum acid scavenging performance in polyolefin", *Peter Greven GmbH*, 2018.