

ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA ĐẾN KHẢ NĂNG CHỐNG LÃO HÓA CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE NỀN NHỰA POLYOLEFINE ĐỘN TRẦU

EFFECT OF ADDITIVES ON AGING RESISTANCE OF RICE-HUSK FILLED POLYOLEFINE COMPOSITES

Đoàn Thị Thu Loan

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; dtloan@dut.udn.vn

Tóm tắt - Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm khảo sát khả năng chống lão hóa và ảnh hưởng của các phụ gia chống lão hóa đến tính năng của vật liệu composite nền nhựa polyolefine (gồm polyethylene và polypropylene) độn trấu. Để tăng khả năng chống lão hóa của vật liệu composite, các phụ gia ổn định gia công Songnox 1010, ổn định quang Songlight 7700, và ổn định UV Songsorb 3260 được sử dụng. Bằng phép thử lão hóa nhân tạo và các phương pháp phân tích màu bề mặt, khảo sát tính năng cơ lý và khảo sát cấu trúc bề mặt của mẫu composite sử dụng kính hiển vi điện tử quét cho thấy khả năng chống lão hóa của các mẫu composite được cải thiện khi các phụ gia chống lão hóa được sử dụng. Hơn nữa, khảo sát còn cho thấy khả năng chống lão hóa của composite trấu/polyethylene tốt hơn so với mẫu composite trấu/polypropylene.

Từ khóa - composite; trấu; polyethylene; polypropylene; phụ gia; lão hóa.

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, composite sợi tự nhiên được nghiên cứu, sử dụng khá phổ biến nhờ những tính năng ưu việt như: trọng lượng riêng thấp, có khả năng tái chế, phân hủy sinh học, ít gây mài mòn thiết bị gia công, thân thiện với môi trường, giá thành thấp, chi phí bảo trì thấp... Trong chế tạo vật liệu composite xơ sợi tự nhiên, nhựa polyolefine, đặc biệt là polyethylene tỷ trọng cao và polypropylene là hai loại nhựa nền được sử dụng rộng rãi trên thế giới. Hơn nữa, trong số các nguồn xơ sợi tự nhiên, trấu là loại có sẵn hàng năm với lượng lớn, đến trên 8 triệu tấn/năm. Đến mùa thu hoạch thì lượng trấu thải ra rất nhiều, tuy nhiên chỉ một lượng nhỏ được dùng làm chất đốt cho lò sấy, nung gạch, chất đốt sinh hoạt và làm phân bón, lượng trấu còn lại trở thành chất thải. Chính vì vậy, việc nghiên cứu tận dụng loại phế thải này làm vật liệu composite rất thiết thực, vừa tận dụng được nguồn phế thải tạo nên sản phẩm có giá trị, vừa giải quyết được vấn đề môi trường.

Mặt khác, trong quá trình gia công và sử dụng sản phẩm composite độn trấu nền nhựa polyolefine, dưới tác dụng của nhiệt độ cao, ánh sáng, tia UV, oxy không khí... có thể xảy ra sự phân hủy các vật liệu thành phần làm ảnh hưởng đến các tính năng của sản phẩm composite. Đặc biệt các vật liệu composite nhựa trấu dùng chế tạo các sản phẩm sử dụng ngoài trời không tránh khỏi tác dụng của tia UV, ánh sáng, nước mưa... làm suy giảm các tính năng cơ lý và ngoại quan của vật liệu. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng lão hóa.

Chính vì vậy trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát khả năng chịu lão hóa và sự ảnh hưởng của các phụ gia chống lão hóa đến tính năng của vật liệu composite.

Abstract - The objective of this study is to investigate the aging resistance and the effect of anti-aging additives on the characteristics of the composite materials based on polyolefine matrices (including rice husk filled polyethylene and polypropylene). To improve the anti-aging behavior of the composite materials, the anti-aging additives such as processing stabilizer Songnox 1010, light stabilizer Songlight 7700 and UV stabilizer Songsorb 3260 are used. Carrying out the UV weathering test and the analysis of the composite surface color, mechanical tests and studies of morphology of the composite surfaces by scanning electro microscope, it is clearly seen that the aging resistance of the composite samples is improved when the anti-aging additives are used. Moreover, the studies have shown that the aging resistance of the rice-husk/polyethylene composite is better than that of the rice-husk/polypropylene one.

Key words - composite; rice husk; polyethylene; polypropylene; additive; aging.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

2.1.1. Nhựa

Nhựa polyethylene tỉ trọng cao có tên thương mại EL-Lene H5818J do Công ty SCG Plastic Co.Ltd - Thái Lan sản xuất; dạng hạt với trọng lượng riêng $d = 0,962 \text{ g/cm}^3$; nhiệt độ nóng chảy 131°C ; chỉ số chảy là 18g/10 phút ở 190°C và 2,16 kg; điểm võng nhiệt 75°C .

Nhựa polypropylene (PP) loại Advanced PP - 1100N (Advanced petrochemical company – Arab), dạng hạt với trọng lượng riêng $d = 0,91 \text{ g/cm}^3$; nhiệt độ nóng chảy 163°C ; chỉ số chảy là 12g/10 phút ở 230°C và 2,16 kg.

2.1.2. Trấu

Trấu lấy từ một xưởng xay lúa tại phường Hòa Thọ Tây, quận Cẩm Lệ, thành phố Đà Nẵng được làm sạch, xay và sàng. Sau khi được phân loại kích thước, trấu được sấy ở 80°C trong thời gian 24h và được bảo quản trong bao kín trước khi gia công.

2.1.3. Chất tương hợp

Các chất tương hợp Polybond 3029 (Polyethylene maleat hóa - MAPE) và Polybond 3200 (polypropylene maleat hóa - MAPP) của hãng Chemtura, được dùng cho composite nền nhựa PE và PP tương ứng; hàm lượng Maleic anhydride của MAPE và MAPP là 1,6% và 1% tương ứng.

2.1.4. Các phụ gia

Phụ gia ổn định gia công Songnox 1010 của hãng Chemtura, Mỹ.

Phụ gia ổn định quang Songlight 7700 của hãng Chemtura, Mỹ.

Phụ gia ổn định UV Songsorb 3260 của hãng Chemtura, Mỹ.

Phụ gia chống vi sinh vật kẽm borat $Zn(BO_2)_2$ được cung cấp bởi Riedel-de Haën (Đức).

2.2. Các phương pháp gia công

2.2.1. Tạo hạt compound

Các nguyên liệu thành phần bao gồm trấu, nhựa và các phụ gia với tỉ lệ tối ưu như ở Bảng 1 [Error! Bookmark not defined.]. Trong đơn phối liệu này, chất tương hợp được dùng để tăng khả năng kết dính giữa nhựa và trấu, phụ gia kẽm borate được dùng cải thiện khả năng kháng nấm mốc cho composite, các phụ gia Songnox 1010, Songlight 7700, Songsorb 3260 được sử dụng để cải thiện khả năng chống lão hóa của composite. Các nguyên liệu được trộn trong máy ép đùn hai trục vít Rheomex CEW100 QC, Haake, Đức ở điều kiện gia công tối ưu: nhiệt độ vùng trộn 160°C đối với nhựa polyethylene, 190°C đối với nhựa polypropylene và tốc độ quay trục vít 50 vòng/phút [1]. Sản phẩm sau khi ra khỏi máy ép đùn được cắt tạo hạt compound dài 3 - 5mm.

Bảng 1. Đơn phối liệu tối ưu tạo mẫu composite

Thành phần (%)	Trấu/PE	Trấu/PE + phụ gia	Trấu/PP	Trấu/PP + phụ gia
Trấu	50	50	50	50
Nhựa	44	42,5	46	43,9
Chất tương hợp	4	4	2	2
Kẽm borate	2	2	2	2
Songnox1010	0	0,5	0	0,7
Songlight7700	0	0,5	0	0,7
Songsorb3260	0	0,5	0	0,7

2.2.2. Tạo mẫu composite

Các hạt compound được dùng để gia công mẫu composite bằng phương pháp đúc tiêm trên thiết bị đúc tiêm MiniJet II, Haake, Đức, tại Phòng thí nghiệm Polymer Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng. Các mẫu được gia công ở nhiệt độ tối ưu: 180°C đối với compositev nhựa polyethylene và 190°C đối với composite nhựa polypropylene [1]. Các mẫu nhựa đúc polyethylene (PE) và polypropylene (PP) cũng được tạo nên với cùng điều kiện tạo mẫu composite.

2.3. Các phép thử

2.3.1. Khảo sát lão hóa

Mẫu sau khi gia công được để ổn định 2 ngày trước khi khảo sát lão hóa. Các mẫu composite có và không có phụ gia chống lão hóa được khảo sát lão hóa nhân tạo theo tiêu chuẩn ASTM D 2565 trên thiết bị QUV, Đức tại Viện nghiên cứu vật liệu Polymer Dresden, CHLB Đức. Mẫu được treo trong trống quay quanh đèn huỳnh quang xenon với tốc độ 1 vòng/phút. Mỗi chu kỳ lão hóa là 120 phút, gồm 108 phút chiếu UV, 12 phút phun nước đồng thời với chiếu UV [2]. Bộ phận sensor đo cường độ bức xạ với bước sóng từ 300 đến 400 nm. Các mẫu được lấy ra sau các khoảng thời gian 250h, 500h, 1000h và 2000h để phân tích màu và chụp kính hiển vi điện tử quét. Mẫu được đo độ bền uốn và va đập khi kết thúc khảo sát lão hóa (2000h).

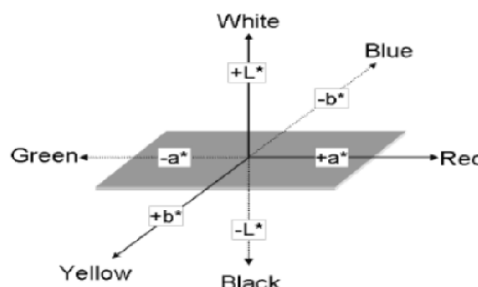
2.3.2. Phân tích màu bề mặt composite

Mẫu composite với kích thước mẫu $80 \times 10 \times 4$ (mm) trước và sau lão hóa được phân tích màu theo tiêu chuẩn DIN 6174, trên thiết bị quang phổ CM-3600d, Fa. Konica Minolta. Mức độ thay đổi màu của mẫu trước và sau khi lão hóa nhân tạo được xác định theo công thức:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

- ΔL , Δa và Δb : Độ chênh lệch giá trị trước và sau lão hóa của L, a và b;

- L, a, b: Độ trắng, các màu sắc như trên đồ thị Hình 1.



Hình 1. Tọa độ màu

2.3.3. Đo độ bền uốn

Phép đo độ bền uốn ba điểm của mẫu composite trước và sau khi thử lão hóa 2000h được thực hiện trên thiết bị AG-X plus, Shimadzu, Nhật đo theo tiêu chuẩn ISO 178. Kích thước mẫu đo dài x, rộng x, dày là $80 \times 10 \times 4$ (mm). Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

2.3.4. Đo độ bền va đập

Mẫu trước và sau khi thử lão hóa 2000h được đo độ bền va đập. Phép đo được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 180 với kích thước mẫu $80 \times 10 \times 4$ (mm). Thực hiện đo trên thiết bị HIT 50P, Zwick/Roell, Đức. Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

2.3.5. Khảo sát cấu trúc bề mặt của mẫu composite

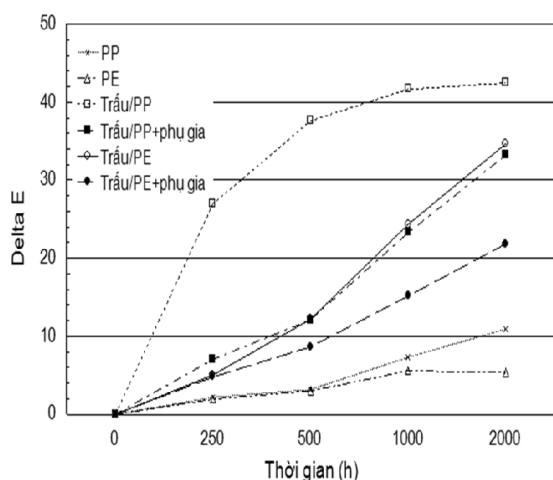
Bề mặt của mẫu trước và sau khi thử lão hóa 2000h được khảo sát hình thái cấu trúc dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị LEO 435 VP (Leo Elektronenmikroskopie), CHLB Đức.

3. Kết quả và bàn luận

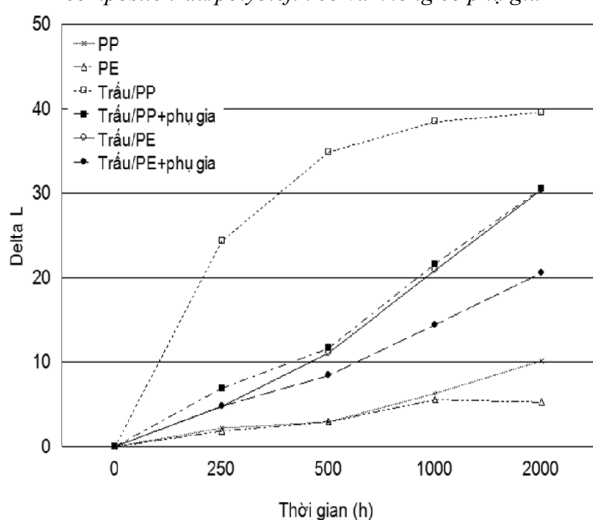
3.1. Phân tích màu bề mặt mẫu composite trước và sau lão hóa

Mức độ thay đổi màu sắc, độ trắng và các tọa độ màu của mẫu nhựa polyolefine, composite trấu/polyolefin có và không có phụ gia sau các thời gian lão hóa khác nhau được cho thấy ở Hình 2 - 4.

Mức độ thay đổi màu của nhựa PE, PP và composite trấu có và không có phụ gia đều tăng theo thời gian lão hóa. Sự thay đổi màu của mẫu nhựa lớn hơn so với mẫu composite tương ứng. Các mẫu nhựa PP và composite nền nhựa PP có sự thay đổi màu nhiều hơn mẫu nhựa PE và composite nền nhựa PE tương ứng. Độ thay đổi màu ΔE (Delta E) của mẫu composite nền PP tăng nhanh đến 41,65 sau thời gian lão hóa 1000h và với thời gian lão hóa dài hơn sự thay đổi màu dường như không tăng nữa. Ngược lại, với mẫu composite nền nhựa PE có độ ổn định màu cao hơn.



Hình 2. Mức độ thay đổi màu (Delta E) của nhựa polyolefine, composite trầu/polyolefin có và không có phụ gia



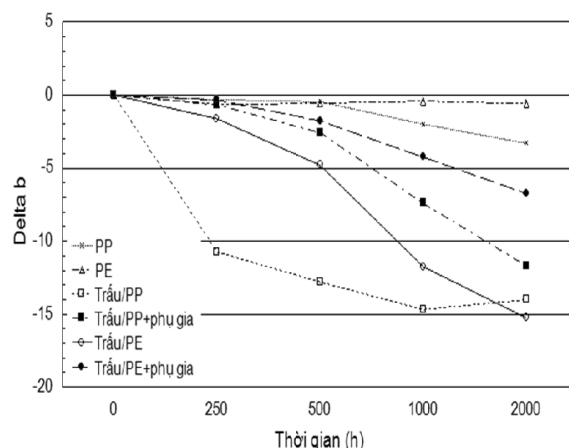
Hình 3. Mức độ thay đổi độ trắng (Delta L) của nhựa polyolefine, composite trầu/polyolefin có và không có phụ gia

Sự có mặt của các phụ gia ổn định ánh sáng, UV, nhiệt đã hạn chế đáng kể sự thay đổi màu của sản phẩm composite. Từ đồ thị Hình 2 cho thấy sau 2000h lão hóa độ thay đổi màu (Delta E, ΔE) của composite trầu/PP và trầu/PE có chứa phụ gia là 33,22 và 21,83 thấp hơn so với composite không chứa phụ gia ($\Delta E=42,47$ đối với composite nền PP và $\Delta E=34,66$ đối với composite nền PE).

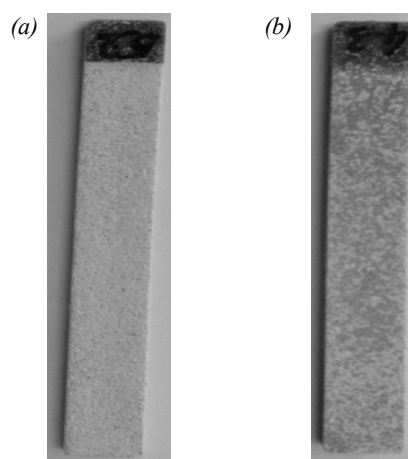
Khuynh hướng thay đổi độ trắng ΔL (DeltaL) của các mẫu nhựa PP, PE và composite nền nhựa PP, PE (Hình 3) tương tự Delta E.

Màu vàng nhạt trong mẫu composite trầu thể hiện sự có mặt của thành phần lignin trong trầu và một số sản phẩm phân hủy của nhựa nền PP, PE trong quá trình gia công có cấu trúc chromophore. Theo thời gian lão hóa màu vàng có khuynh giảm như ở Hình 4 (Delta b < 0) do sự chuyển cấu trúc paraquinone (cấu trúc chromophore) thành hydroquinone hoặc bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng, tia UV gây nên hiện tượng tẩy màu quang hóa [3]. Sự có mặt của phụ gia lão hóa cũng cho thấy mức độ giảm màu vàng ít hơn so với mẫu trường hợp không có mặt phụ gia của mẫu composite. Hình 5 cho thấy rõ nét hơn nữa về sự thay đổi màu vàng của mẫu composite khi có và không có

phụ gia sau lão hóa 2000h.



Hình 4. Mức độ thay đổi tọa độ màu b (Delta b) của nhựa polyolefine, composite trầu/polyolefin có và không có phụ gia

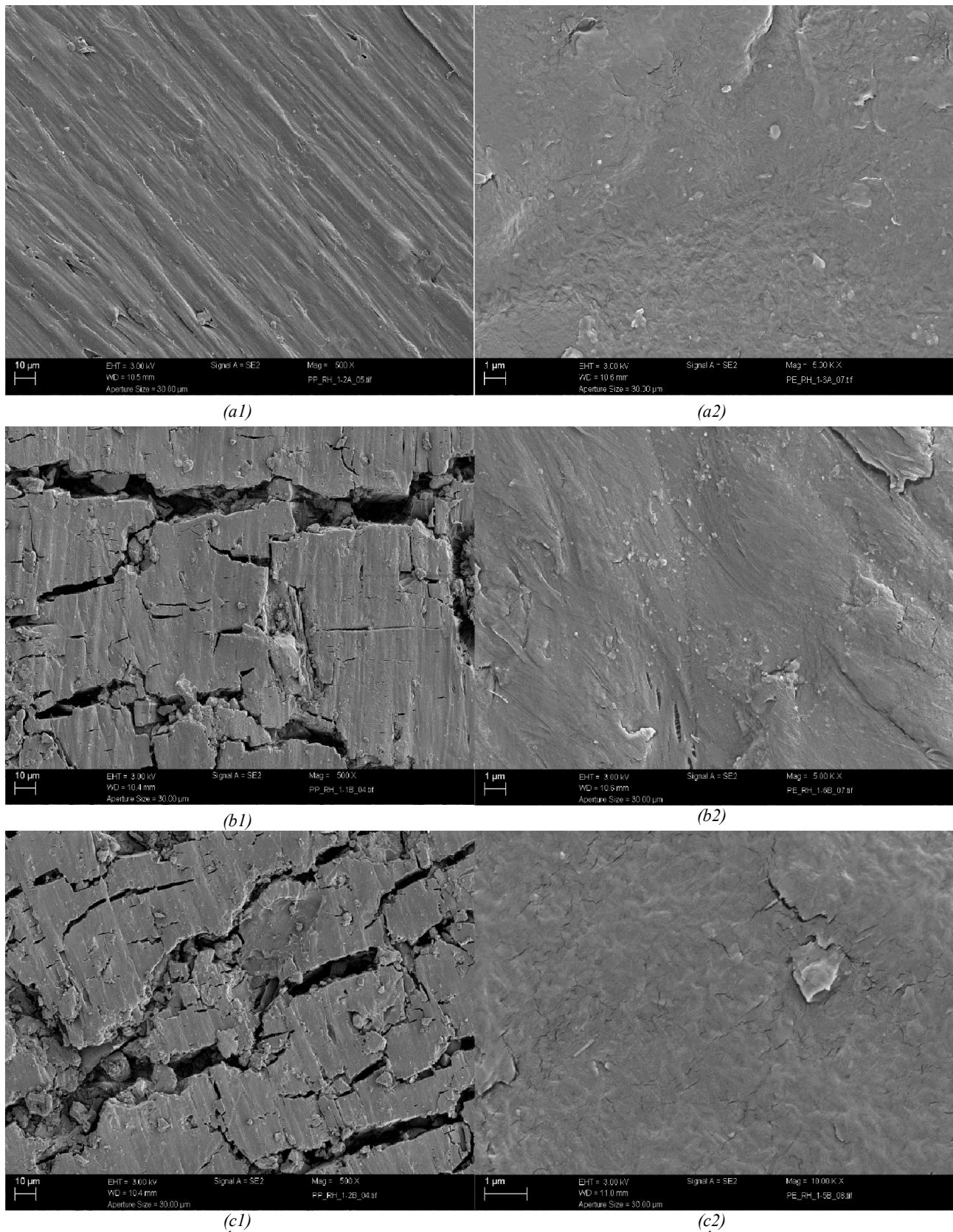


Hình 5. Hình ảnh bề mặt mẫu composite trầu/PP sau khi lão hóa 2000h không có (a) và có phụ gia chống lão hóa (b)

3.2. Khảo sát hình thái học bề mặt mẫu composite trước và sau lão hóa

Bề mặt composite có và không có phụ gia ổn định quang trước và sau lão hóa 2000h được chụp SEM. Kết quả ở Hình 6 (a1, b1, c1) cho thấy hình thái bề mặt mẫu composite trầu/polypropylene trước và sau lão hóa, có và không có phụ gia. Mẫu sau lão hóa cho thấy sự xuất hiện các vết nứt trên bề mặt do sự phân hủy quang hóa nhựa polypropylene trong chu kỳ chiếu sáng và sự co ngót của sợi cellulose (bột trầu) do hiện tượng hấp thụ và giải hấp thụ ẩm trong chu kỳ phun nước và chiếu sáng luân phiên [4]. Trong trường hợp mẫu composite không có phụ gia, số vết nứt và vỡ vụn trên bề mặt (Hình 6-c1) tương đối nhiều hơn so với mẫu có phụ gia (Hình 6-b1). Tuy nhiên, sự khác biệt của bề mặt composite có và không có phụ gia sau lão hóa không đáng kể.

Các Hình 6 - a2, b2, c2 cho thấy hình thái bề mặt mẫu composite trầu/polyethylene trước và sau lão hóa, có và không có phụ gia. Ngược lại với composite nền nhựa polypropylene, composite nền nhựa polyethylene có khả năng chống lão hóa tốt hơn. Bề mặt mẫu composite nền nhựa polyethylene sau lão hóa xuất hiện rất ít vết nứt (Hình 6 - b2, c2). Điều này là do đặc điểm nhựa polyethylene chịu lão hóa tốt hơn so với nhựa polypropylene.



Composite trầu/polypropylene *Composite trầu/polyethylene*
Hình 6. Ảnh SEM của composite trước (a1, a2) và sau lão hóa 2000h có (b1, b2) và không có phụ gia (c1, c2)

3.3. Khảo sát độ bền mẫu composite trước và sau lão hóa
Sự thay đổi độ bền uốn và độ bền va đập của mẫu composite có và không có phụ gia sau lão hóa 2000h so với

độ bền mẫu trước lão hóa được trình bày ở Bảng 2.
Từ Bảng 2 ta thấy, mẫu composite nền nhựa polypropylene có mức độ suy giảm độ bền nhiều hơn so

với mẫu composite nền nhựa polyethylene. Điều này được giải thích là do trong cấu trúc nhựa polypropylene có liên kết C-H ở C bậc 3 kém bền nên dễ bị phân hủy dưới tác nhân ánh sáng, UV có năng lượng lớn trong quá trình lão hóa. Sự có mặt của phụ gia chống lão hóa làm giảm nhẹ sự phân hủy composite, do vậy độ bền uốn và va đập của các mẫu composite giảm ít hơn khi có mặt phụ gia.

Bảng 2. Sự thay đổi độ bền của composite sau lão hóa 2000h

Mẫu	Độ thay đổi độ bền uốn (%)	Độ thay đổi độ bền va đập (%)
Composite trấu/PP	- 39	- 42
Composite trấu/PP + phụ gia	- 22	- 25
Composite trấu/PE	- 8	- 14
Composite trấu/PE + phụ gia	- 5	- 8

4. Kết luận

Từ kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu, thực hiện đề tài này, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

- Sự có mặt của phụ gia ổn định lão hóa làm giảm nhẹ sự lão hóa của vật liệu composite trấu/polyolefine.

- Composite trấu/polyethylene có ưu điểm vượt trội là khả năng chống lão hóa tốt hơn, do vậy phù hợp với những ứng dụng ngoại thất như hàng rào, cửa, tấm sàn ngoài trời, tấm lợp... Còn composite trấu/polypropylene có khả năng chống lão hóa kém, nhưng có độ cứng cao hơn, chống biến dạng nhiệt tốt hơn, độ bền kéo, uốn, modul cao hơn [1] nên phù hợp với những ứng dụng nội thất như tấm trần, vách ngăn, cầu thang, sàn nhà... và gia dụng như bàn, ghế, tủ, giá sách...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đoàn Thị Thu Loan, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu composite từ trấu với nhựa polyethylene và polypropylene ứng dụng làm vật liệu nội thất và gia dụng*, Báo cáo tổng kết Đề tài Khoa học và công nghệ cấp thành phố, 2014.
- [2] ASTM D 2565, Annual book of ASTM standards. 8.02. Conshohocken, PA: American Soc. Testing Mat.; 2004.
- [3] Muasher M, Sain M. The efficiency of photostabilizers on the colour change of wood filled plastic composites. *Polym Degrad Stabil* 2006, 91:1156-65.
- [4] Stark NM, Matuana LM. Characterisation of weathered wood-plastic composites surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS. *Polym Degrad Stab* (2007); 92:1883-1890.

(BBT nhận bài: 27/02/2016, phản biện xong: 27/03/2016)