

**BỘ CÔNG THƯƠNG**  
**TẬP ĐOÀN CÔNG NGHIỆP THAN KHOÁNG SẢN VIỆT NAM**  
**VIỆN CƠ KHÍ NĂNG LƯỢNG VÀ MỎ - TKV**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI**  
**NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ**

**NGHIÊN CỨU ĐỘ PHÂN TÁN CÁC BON TRÊN CÁC**  
**LOẠI TẤM NHỰA HDPE**

**KS. NGUYỄN THU HIỀN**

**7272**

**31/3/2009**

**Hà Nội 12.2008**

**BỘ CÔNG THƯƠNG**  
**TẬP ĐOÀN CÔNG NGHIỆP THAN KHOÁNG SẢN VIỆT NAM**  
**VIỆN CƠ KHÍ NĂNG LƯỢNG VÀ MỎ - TKV**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI**  
**NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ**

**NGHIÊN CỨU ĐỘ PHÂN TÁN CÁC BON TRÊN CÁC LOẠI TẤM**  
**NHỰA HDPE**

**Cơ quan chủ quản: Bộ Công Thương**

**Cơ quan chủ trì: Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ TKV**

**Chủ nhiệm đề tài: KS. Nguyễn Thu Hiền**

**CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI**

**DUYỆT VIỆN**

**KS. NGUYỄN THU HIỀN**

**Hà Nội 12.2008**

## DANH SÁCH CƠ QUAN THỰC HIỆN VÀ PHỐI HỢP TƯ VẤN

Stt	Tên cơ quan	Nội dung thực hiện, phối hợp
1	Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ TKV	Chủ trì, thực hiện chính
2	Trường ĐHBK Hà Nội	Phối hợp thí nghiệm
3	Trường ĐH Khoa học tự nhiên	Phối hợp thí nghiệm

## DANH SÁCH NGƯỜI THỰC HIỆN

Stt	Họ và tên	Học vị	Chức vụ	Nơi công tác	Chữ ký
1	Bạch Đông Phong	Thạc sỹ	T.Phòng	Viện CKNL và Mỏ - TKV	
2	Nguyễn Thu Hiền	Kỹ sư	P.Phòng- Chủ nhiệm đề tài	Viện CKNL và Mỏ - TKV	
3	Trần Thị Mai	Kỹ sư	Nghiên cứu viên	Viện CKNL và Mỏ - TKV	
4	Lê Thanh Bình	Kỹ sư	Nghiên cứu viên	Viện CKNL và Mỏ - TKV	
5	Vũ Chí Cao	Kỹ sư	Nghiên cứu viên	Viện CKNL và Mỏ - TKV	

**\* Chú thích các từ viết tắt:**

<b>Từ viết tắt</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
HDPE	High density Polyethylen	PE tỷ trọng cao
LDPE	Low Density Polyetylen	PE tỷ trọng thấp
LDPE	Very Density Polyetylen	PE tỷ trọng rất thấp
ESCR	Environmental Stress Cr-/ack Resistance	ứng suất nứt do tác động của môi trường

## MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	6
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN .....	7
1.1. Định nghĩa:.....	8
1.2. Cấu trúc phân tử.....	8
1.3. Phân loại .....	8
1.4. Khối lượng phân tử và sự phân bố .....	10
1.6. Sự kết tinh của polyme .....	12
1.7. Vai trò của các bon trong nhựa HDPE.....	25
1.8. Các phương pháp chế tạo nhựa HDPE.....	27
CHƯƠNG 2 : THỰC NGHIỆM .....	30
2.1. Quy trình xác định tỷ trọng, khối lượng riêng của mẫu nhựa HDPE.....	30
2.2. Quy trình xác định độ phân tán các bon đen trong mẫu nhựa HDPE bằng hiển vi quang học .....	30
2.3. Quy trình xác định độ phân tán các bon trên hiển vi điện tử quét (HVĐTQ) .....	31
2.4. Xác định giới hạn bền kéo mẫu nhựa HDPE .....	32
2.6. Đo độ cứng.....	32
2.7. Quy trình phân tích nhiệt DTA.....	32
2.8. Các quy trình khác:.....	33
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	34
3.1. Xác định tỷ trọng, khối lượng riêng của mẫu nhựa HDPE .....	34
3.2. Xác định độ cứng .....	34
3.4. Xác định cấu trúc và hàm lượng tinh thể trong các mẫu HDPE .....	42
3.5. Xác định chuyển biến pha theo nhiệt độ .....	45
3.6. Xác định tốc độ chảy lỏng của các mẫu HDPE.....	46
3.7. Xác định tốc độ ăn mòn trong các môi trường.....	46
3.8. Xác định hàm lượng các bon đen trong các mẫu nhựa HDPE.....	47
3.9. Xác định giới hạn bền.....	48
3.10. Xác định biến đổi hình dạng trong điều kiện nhiệt độ.....	51
3.11. Khảo sát ảnh hưởng phân tán các bon tới thời gian sử dụng .....	51
CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN .....	54

## MỞ ĐẦU

Vật liệu nhựa ngày càng trở nên thiết yếu đối với đời sống cũng như trong Công nghiệp. Các sản phẩm nhựa cũng vô cùng phong phú và đa dạng, điều đó chứng tỏ trên thị trường có tới hàng ngàn mẫu mã nhựa khác nhau. Tuy nhiên việc kiểm tra đánh giá chất lượng các sản phẩm nhựa ở nước ta chưa được chú trọng dẫn đến việc sử dụng vật liệu nhựa chưa thật đúng với mục đích yêu cầu sử dụng.

Với lợi thế trang thiết bị nghiên cứu mới và hiện đại, Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ TKV đề xuất đề tài: **Nghiên cứu độ phân tán các bon trên các loại tấm nhựa HDPE**

Từ việc nghiên cứu đánh giá chất lượng một số mẫu mã nhựa đang được sử dụng phổ biến trên thị trường, đề tài sẽ góp phần xây dựng nên hệ thống mẫu tiêu chuẩn để đánh giá các sản phẩm nhựa sản xuất trong nước cũng như các sản phẩm nhập khẩu; cũng từ kết quả nghiên cứu có thể đưa ra những khuyến cáo giúp người tiêu dùng sử dụng đúng tính năng của từng mẫu vật liệu nhựa.

Nhóm nghiên cứu cũng hy vọng đề tài sẽ trở thành cơ sở để xây dựng nên hệ thống mác tiêu chuẩn cho ngành sản xuất nhựa Việt Nam.

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của Bộ Công Thương, Tập đoàn Than và khoáng sản Việt Nam, Phòng Khoa học Công nghệ Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ TKV cùng các cơ sở đối tác đã tạo điều kiện giúp đỡ thí nghiệm để chúng tôi hoàn thành đề tài này.

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Từ khi được phát hiện ra vào năm 1933, polyetylen (PE) đã phát triển và sử dụng rộng rãi trên thế giới được gọi là vật liệu nhiệt dẻo. Ứng dụng ban đầu của PE là thay thế cho cao su làm chất cách điện trong chiến tranh thế giới II. PE được điều chế trong lò ô tô cla, áp suất 14000-40000psi, nhiệt độ 200-600°F (93-316°C) gọi là PE áp suất cao (high pressure polyetylen). PE được tạo thành từ phản ứng chuỗi gốc tự do do khí etylen kết hợp với peroxit hoặc một lượng khí oxy dưới áp suất cao. Tuy nhiên PE đã thể hiện một số các tính chất mà làm hạn chế khả năng thâm nhập vào các thị trường khác nhau. Nguyên nhân chính là do nhựa chế tạo bằng công nghệ áp suất cao có độ bền kéo, tính mềm dẻo, nhiệt độ hoá mềm thấp. Thiếu độ bền và độ cứng vững làm cho PE hầu như không được sử dụng trong các ứng dụng cấu trúc. Nhiệt độ hoá mềm thấp làm hạn chế những ứng dụng ở nhiệt độ cao hơn 90°C. Tất cả các giới hạn đều có chung một nguồn gốc đó là mức độ mạch nhánh ngăn nhiều gây trở ngại cho quá trình hình thành tinh thể và độ cứng vững, độ bền kéo. Người ta đánh giá rằng vật liệu có tỷ trọng cao ít mạch nhánh sẽ tốt hơn. Một vấn đề liên quan đến việc sử dụng lâu dài của PE là xu hướng dãn và dẫn tới đứt gãy sau một thời gian sử dụng. PE sản xuất ở áp suất cao nguy hiểm và đắt tiền vì vậy các phương pháp khác an toàn và rẻ tiền hơn được tập trung nghiên cứu. Vào tháng 10 năm 1953, H.Breil, một sinh viên của Ziegler đã thành công trong việc tạo ra số lượng PE sử dụng một phức chất Zr. Phổ hồng ngoại của vật liệu này thể hiện một peak nhỏ tương ứng với gốc methyl ở  $2962\text{cm}^{-1}$ , như trong polyetylen polyme hoá áp suất cao, đáng kể là các nhánh ankyl ngắn và kết thúc là nhóm methyl. H. Martin, một thành viên của nhóm đã thành công trong việc polyme hoá polyetylen với phức chất Ti ở nhiệt độ và áp suất vừa phải mà polyme hoá có thể được thực hiện trong bình thủy tinh. Việc hình thành dạng mới của PE thể hiện nhiều tính chất mà ưu việt hơn so với nhựa nhiều mạch nhánh trước đây đã có. Tiến bộ đáng kể nhất của sản phẩm này là điểm chảy mềm được nâng lên hơn 30°C, độ cứng vững và độ bền cũng được tăng lên. Phương pháp này an toàn hơn so với quá trình polymer hoá ở áp suất cao.

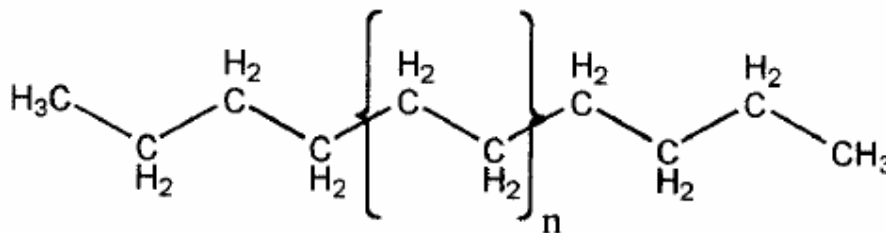
Cùng với mức độ tinh thể và tỷ trọng cao hơn HDPE được đặt tên là nhựa polyetylen tỷ trọng cao (High Density Polyetylen - HDPE), loại PE trước đây được biết là polyetylen tỷ trọng thấp (Low Density Polyetylen - LDPE). Tỷ trọng của HDPE được tạo ra khi sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta nằm trong khoảng  $0.94\text{g/cm}^3$ .

### 1.1. Định nghĩa:

PE là một nhựa polyme nhiệt dẻo, có độ cứng tương đối, không mùi, không vị. PE có cấu trúc kết tinh giống parafin thường, độ kết tinh không bao giờ đạt 100%. PE cháy chậm và cháy với ngọn lửa yếu không tàn, nếu không có oxy thì PE bền đến  $290^\circ\text{C}$ . Trong khoảng  $290\text{-}350^\circ\text{C}$  PE phân huỷ thành các phân tử thấp nếu trên  $350^\circ\text{C}$  thì bị phân huỷ.

### 1.2. Cấu trúc phân tử

Phân tử PE bao gồm chuỗi mạch các nguyên tử các bon liên kết đồng hoá trị và mỗi nguyên tử các bon có 2 liên kết đơn với 2 nguyên tử hydro, chuỗi kết thúc bằng nhóm methyl.



**Hình 1:** Cấu trúc hoá học của PE nguyên chất

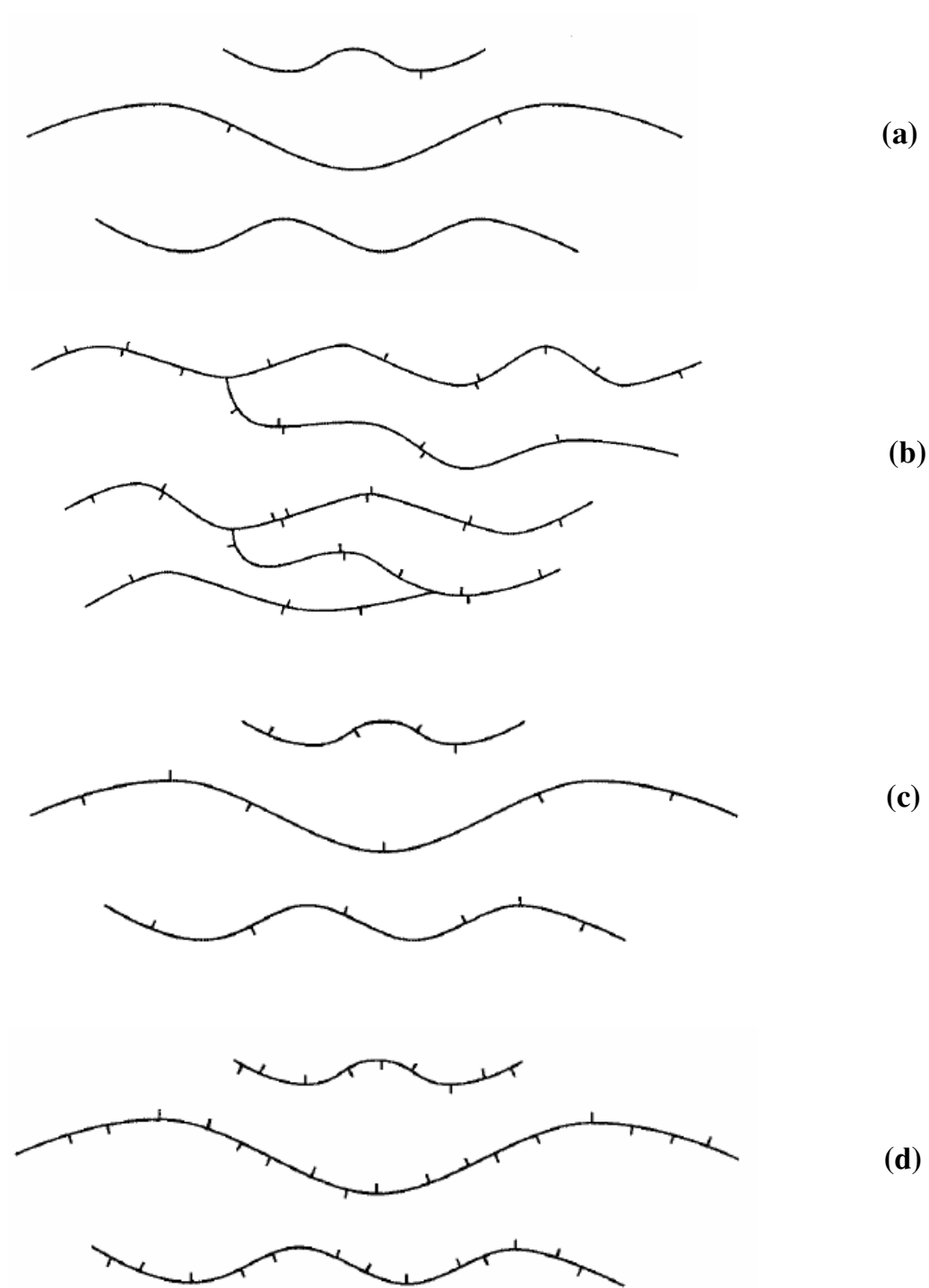
### 1.3. Phân loại

Dựa vào tỷ trọng PE được phân loại như sau:

PE tỷ trọng cao (HDPE): Có cấu trúc hoá học gần giống nhất với PE nguyên chất. Hình dạng chung của HDPE như ở hình 2(a). Với mức độ kết tinh cao nên HDPE có tỷ trọng cao trong khoảng  $0.94\text{-}0.97\text{g/cm}^3$

PE tỷ trọng thấp (LDPE): Là các polyme có chứa mức độ đáng kể mạch nhánh trong quá trình kết tinh dẫn đến có tỷ trọng khá thấp.





**Hình 2.** Cấu trúc các loại PE khác nhau. (a) HDPE; (b) LDPE; (c) LLDPE; (d) VLDPE

Các mạch nhánh chủ yếu gồm các nhóm metyl và butyl với một số mạch nhánh dài hơn. Cấu trúc của LDPE ở hình 2(b). Tỷ trọng của LDPE trong khoảng  $0.9-0.94\text{g/cm}^3$

PE tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE): Gồm các phân tử với mạch PE thẳng và các nhóm alkyl ở một số vị trí bất kỳ. Các vật liệu này là sản phẩm của đồng polyme hoá của etylen với anken. Cấu trúc chung của LLDPE có chứa ít mạch nhánh dài và không phức tạp như LDPE. Về mặt hoá học nó nằm giữa PE mạch thẳng và LDPE vì vậy có tên là LLDPE. Tỷ trọng của LLDPE trong khoảng 0.9-0.94g/cm<sup>3</sup>

a. PE tỷ trọng rất thấp (VLDPE): Có hình dạng như của LDPE nhưng có nhiều mạch nhánh ngắn hơn. Cấu trúc chung của VLDPE được chỉ thấy trong hình 2(d). Các mạch nhánh cách nhau khoảng 7 đến 25 nguyên tử các bon mạch chính. Do nhiều mạch nhánh đã gây cản trở cho quá trình tinh thể hoá dẫn đến vật liệu chủ yếu ở trạng thái vô định hình. Mức độ không trật tự phản ánh trong tỷ trọng của VLDPE rất thấp và nằm trong khoảng 0,86-0,9 g/cm<sup>3</sup>.

#### 1.4. Khối lượng phân tử và sự phân bố

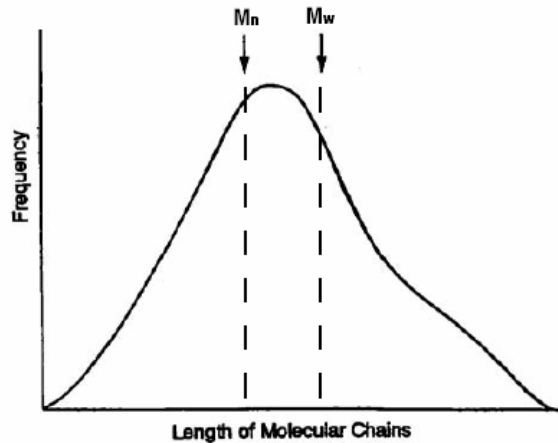
Chiều dài và hình dạng của các phân tử ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu polyme. Khối lượng phân tử và kích thước tiết diện ngang phân tử quyết định độ chảy, độ nhớt của dung dịch và độ bền kéo của polyme. Thông thường, vật liệu polyme là một hỗn hợp của các phân tử có chiều dài và khối lượng khác nhau. Khi đó, một số phân tử tương đối nhỏ, một số khác lớn, còn đa số có kích thước trung bình. Để đặc trưng cho sự phân tán các giá trị phân tử đã sử dụng khái niệm “sự phân bố khối lượng phân tử”. Sự phân bố đó có thể rộng hay hẹp và ảnh hưởng rõ rệt đến các tính chất vật lý của polyme. Trong vật liệu polyme, các hợp chất phân tử nhỏ chiếm một tỷ lệ cao, ở trạng thái lỏng có tác dụng như chất bôi trơn đối với các phân tử lớn làm cho vật liệu trở nên mềm hơn và độ chảy tăng. Mặt khác, vật liệu polyme với các phân tử lớn lại có sức kháng chảy, độ bền và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Sự phân bố khối lượng phân tử thường được xác định gần đúng bằng cách so sánh hai đại lượng đặc trưng cho khối lượng phân tử trung bình của polyme. Trong trường hợp đó tìm mối quan hệ giữa khối lượng phân tử “trung bình trọng lượng”  $M_w$  và khối lượng phân tử trung bình số  $M_n$ , tức tỷ số  $M_w/M_n$ .

Các đại lượng  $\bar{M}_w$  và  $\bar{M}_n$  được xác định như sau:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Trọng lượng chung các phân tử}}{\text{Khối lượng chung các phân tử}}$$

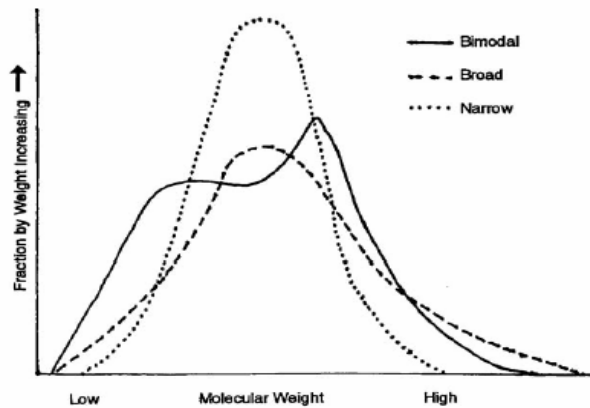
$$\bar{M}_w = \frac{\text{Trọng lượng các phân tử cùng kích thước} \times \text{trọng lượng một phân tử}}{\text{Trọng lượng chung các phân tử}}$$

- Nếu  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$  có nghĩa là các mạch phân tử có chiều dài và trọng lượng bằng nhau.
- Nếu  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 5$  sự phân bố khối lượng phân tử hẹp tức chiều dài và trọng lượng các mạch phân tử phân bố trong một dải hẹp.
- Sự phân bố được xem là trung bình nếu  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  có giá trị từ 5 đến 20
- Nếu  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 20$  sự phân bố là rộng tức là các mạch phân tử có chênh lệch rất lớn về chiều dài và trọng lượng.



**Hình 3.** Phân bố khối lượng phân tử

### 1.5. Ảnh hưởng phân bố khối lượng phân tử lên tính chất



**Hình 4.** Đường cong của sự phân bố khối lượng phân tử PE

Sự phân bố các phân tử kích thước khác nhau trong nhựa polyetylen là đường cong hình chuông theo lý thuyết Gauss. Đường cong này có thể phản ánh khoảng phân bố khối lượng phân tử từ hẹp đến rộng. Một polyme với phân bố khối lượng phân tử hẹp có chứa các phân tử có khối lượng gần bằng nhau sẽ tinh thể hoá nhanh hơn, tốc độ đồng nhất hơn và ít bị biến dạng. Polyme có khoảng rộng chiều dài chuỗi từ ngắn đến dài gọi là có sự phân bố khối lượng phân tử rộng. Các nhựa có loại phân bố này có khả năng chịu ứng suất nứt do tác động của môi trường (Environmental Stress Crack Resistance-ESCR) tốt, độ dai và đập tốt và gia công tốt. Trường hợp các polyme có đường cong phân bố dạng (bimodal) hai phương thức là các polyme chứa cả các phân tử rất ngắn và rất dài thì có tính chất vật lý tốt. Sự phân bố khối lượng phân tử (Molecular weight distribution-MWD) phụ thuộc vào quá trình sản xuất nhựa PE. Ảnh hưởng của tỷ trọng, khối lượng phân tử và MWD vào các tính chất vật lý được liệt kê trong bảng 1

**Bảng 1: Ảnh hưởng tỷ trọng, chỉ số nóng chảy và sự phân bố khối lượng phân tử**

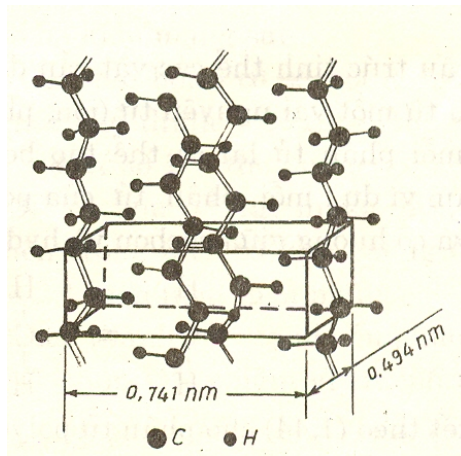
Tính chất	Tỷ trọng tăng	Chỉ số nóng chảy tăng	Phân bố khối lượng phân tử rộng hơn
Độ bền kéo	Tăng	Giảm	-
Độ cứng vững	Tăng	Tăng nhẹ	Giảm nhẹ
Độ dai va đập	Giảm	Giảm	Giảm
Độ giòn	Tăng	Tăng	Giảm
Độ mài mòn	Tăng	Giảm	-
Độ cứng	Tăng	Giảm nhẹ	-
Độ bền hoá học	Tăng	Giảm	-
Độ co ngót	Tăng	Giảm	Tăng

## **1.6. Sự kết tinh của polyme**

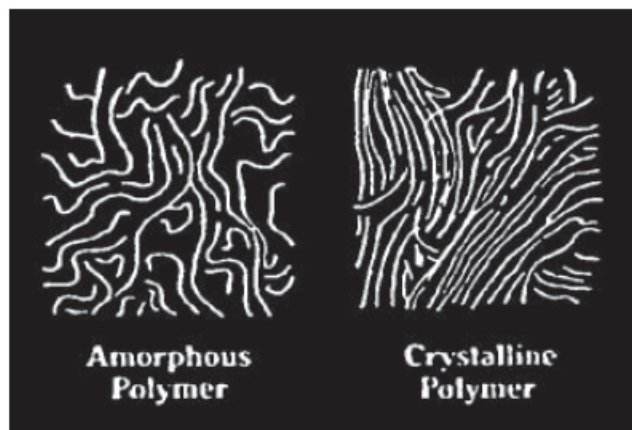
Vật liệu polyme có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể. Tuy nhiên ở đây nút mạng là các phân tử chứ không phải nguyên tử và ion như trong trường hợp kim

loại hay gồm, do đó trật tự sắp xếp trong polyme phức tạp và sự kết tinh cũng phức tạp hơn. Sự kết tinh của polyme có thể xem như sự sắp xếp các mạch phân tử như nào để các nguyên tử ở trong một trật tự nhất định. Cấu trúc tinh thể có thể được xác định bằng các ô cơ sở. Hình 5 trình bày khối hình hộp là ô cơ sở của polyetylen và quan hệ của nó với cấu trúc mạch.

Do kích thước lớn và phức tạp nên phân tử polyme thường chỉ kết tinh một phần, phần kết tinh này phân tán trong phần không kết tinh còn lại. Mức độ kết tinh có thể từ không đến gần hoàn toàn (đến 95%). Trong khi đó đối với kim loại và gốm thì trạng thái thường gặp là kết tinh hoàn toàn hoặc là vô định hoàn toàn (Hình 6).



**Hình 5.** Cấu trúc của polyme



**Hình 6.** Tinh thể trong polyetylen

Khối lượng riêng của polyme tinh thể lớn hơn so với polyme vô định hình cùng loại và cùng khối lượng phân tử vì mạch sắp xếp sát chặt hơn. Mức độ kết tinh có thể xác định bằng cách đo chính xác khối lượng riêng và tính theo công thức sau:

$$\% \text{kết tinh} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

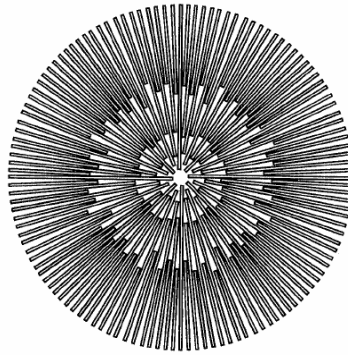
Trong đó  $\rho_s$  - khối lượng riêng của polyme cần xác định mức độ kết tinh

$\rho_a$  - khối lượng riêng của polyme hoàn toàn vô định hình

$\rho_c$  - khối lượng riêng của polyme hoàn toàn kết tinh

Mức độ kết tinh của polyme phụ thuộc vào tốc độ làm nguội khi đông rắn và vào hình thái cấu tạo của mạch. Để có sắp xếp trật tự, polyme phải được làm nguội từ từ để các mạch có thời gian chuyển động và sắp xếp lại. Bản chất hoá học cũng ảnh hưởng đến sự kết tinh của polyme. Đối với polyme có cấu tạo đơn giản như polyetylen có thể kết tinh ngay cả khi làm nguội nhanh. Mạch nhánh gây khó khăn cho quá trình kết tinh do đó các polyme mạch nhánh không có mức độ kết tinh cao. Nếu mạch nhánh nhiều, polyme hoàn toàn không kết tinh. Polyme tinh thể thường bền hơn với dung môi và nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn.

PE là một trong số các polyme trong đó phần chuỗi polyme trong những vùng đó sắp xếp chặt và theo trật tự của hình đa diện, vì tinh thể gọi là spherulite. Các phần khác của chuỗi polyme nằm trong vùng vô định hình không có sắp xếp phân tử xác định. Vì polyme có chứa cả vùng tinh thể và vô định hình nên được gọi là vật bán tinh thể. HDPE có vùng lên tới 90% tinh thể so với 40% đối với LDPE. Do xếp chặt hơn các vùng tinh thể dày đặc hơn vùng vô định hình. Tỷ trọng polyme phản ánh mức độ tinh thể. Khi các mạch nhánh được thêm vào mạch polyme qua vị trí đồng trùng hợp và tần số của các mạch nhánh thể hiện mạng tinh thể/vô định hình. Bao gồm vị trí và sự phân bố của spherulites cũng như bản chất của mạng phân tử trung gian nằm giữa các spherulite (hình 7).



**Hình 7.** Cấu trúc spherulit

### **1.7. Các tính chất của PE**

Các loại PE khác nhau thể hiện các tính chất trong một phạm vi rộng phụ thuộc vào bản chất phân tử và hình thái học. Bảng 2 cho thấy một số tính chất cơ bản của một số loại PE.

**Bảng 2.** Các tính chất cơ bản của một số loại PE

<b>Tính chất</b>	<b>HDPE</b>	<b>LDPE</b>	<b>LLDPE</b>	<b>VLDPE</b>
Tỷ trọng (g/cm <sup>3</sup> )	0,94-0,97	0,91-0,94	0,90-0,94	0,86-0,90
Độ kết tinh (% theo tỷ trọng)	62-82	42-62	34-62	4-34
Độ kết tinh (% theo nhiệt lượng)	55-77	30-54	22-55	0-22
Giới hạn chảy MPa	20-35	13-28	11-28	<11
Giới hạn bền (MPa)	24-40	12-35	12-30	11-28
Độ giãn dài (%)	10-1500	100-650	100-950	100-600
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	125-132	98-115	100-125	60-100
Hệ số giãn nở (10 <sup>-6</sup> /°C)	60-110	100-220	70-150	150-270

#### ***1.7.1. Tính chất vật lý của PE rắn***

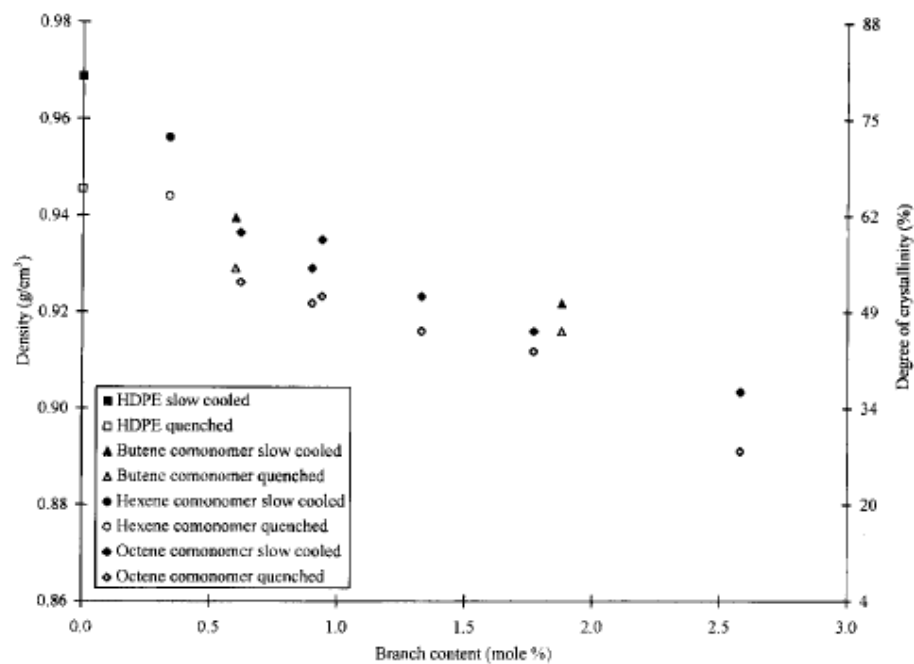
##### ***a) Tỷ trọng***

Tỷ trọng là một trong những thông số quan trọng nhất được sử dụng khi nói đến nhựa PE. Một số tính chất của mẫu PE có thể dự đoán được khi dựa vào

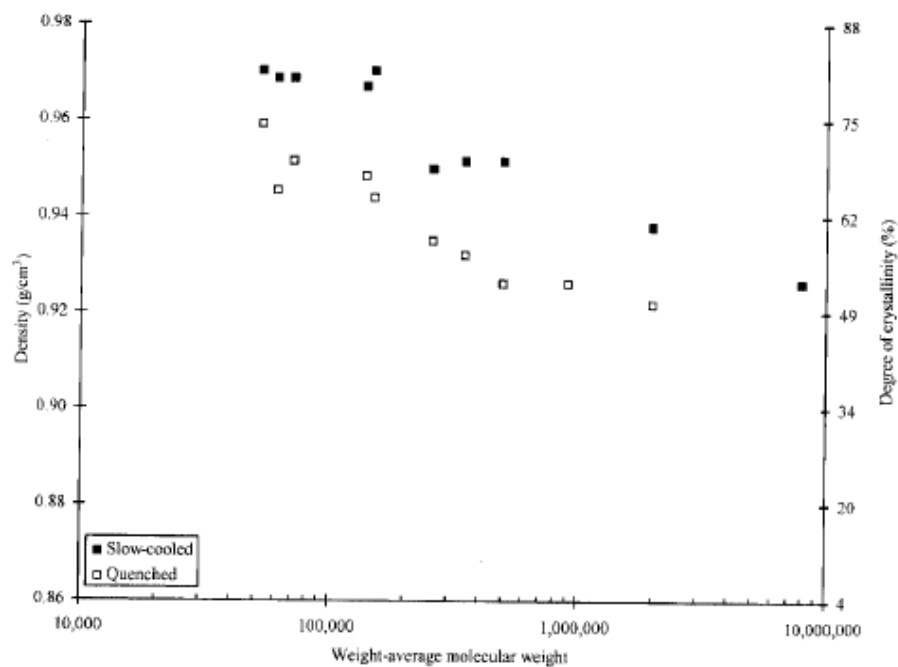
tỷ trọng. Mỗi quan hệ giữa tính chất cơ học và tỷ trọng của mẫu xuất phát từ bản chất bán tinh thể của PE. Phân pha tinh thể càng nhiều thì tỷ trọng càng cao. Mỗi quan hệ giữa vùng tinh thể và vô định hình trong mẫu PE liên quan đến mức độ kết tinh cũng như tỷ trọng. Vì vậy biết tỷ trọng của mẫu có thể biết được hình thái học bán tinh thể. Tỷ trọng là một hàm của khối lượng phân tử và số lượng mạch nhánh. Khi tất cả các thông số được giữ không đổi, tỷ trọng của một mẫu sẽ tăng khi số lượng nhánh, khối lượng phân tử, hoặc tốc độ tinh thể hóa giảm. Trong các yếu tố này, số lượng mạch nhánh ảnh hưởng nhiều nhất sau đó là khối lượng phân tử và mức độ định hướng và cuối cùng là tốc độ tinh thể hóa. Vì vậy những mẫu có tỷ trọng thấp nhất có lượng mạch nhánh nhiều nhất. Ngược lại, nhựa không có nhánh với khối lượng phân tử thấp sẽ tinh thể hóa chậm hoặc định hướng cao. Hình 8 cho thấy sự ảnh hưởng của việc tăng lượng mạch nhánh với tỷ trọng của các mẫu LLDPE có khối lượng trung bình khối trong khoảng 65.000 đến 130.000 so sánh với nhựa HDPE có khối lượng phân tử khối trung bình 61.000. Để so sánh mức độ tinh thể hóa được tính từ tỷ trọng trên trục phải mỗi vật liệu được đúc ép và tinh thể hóa dưới 2 chế độ, bằng làm nguội nhanh hoặc bằng làm nguội chậm trong không khí giữa các tấm nhôm dày.

Từ hình này ta thấy tỷ trọng giảm nhanh khi hàm lượng mạch nhánh tăng nhanh (đặc biệt ở hàm lượng nhánh thấp), tốc độ làm nguội tăng làm giảm tỷ trọng. Tỷ trọng của nhựa LLDPE không phụ thuộc vào chiều dài của nhánh. Mức độ kết tinh giảm bằng đối với mẫu LLDPE có 2,6 nhánh/100 nguyên tử các bon so với mẫu HDPE làm nguội chậm. Hình 9 minh họa sự ảnh hưởng của việc tăng khối lượng phân tử lên tỷ trọng của mẫu HDPE. Tỷ trọng giảm khi khối lượng phân tử tăng, tốc độ tinh thể hóa đóng vai trò thứ 2. Khi tăng khối lượng lên 10 lần làm giảm khoảng 15% độ kết tinh.





**Hình 8.** Tỷ trọng là hàm của số lượng mạch nhánh đối với nhựa HDPE và LLDPE.



**Hình 9.** Sự phụ thuộc của khối lượng phân tử khối vào tỷ trọng

**b) Tính chất nhiệt**

Hệ số giãn nở phụ thuộc vào loại liên kết giữa các nhóm nguyên tử hoặc phân tử và hệ số này càng lớn khi cường độ liên kết càng yếu. Đối với polyme liên kết giữa các mạch không thuộc loại có cường độ cao, do đó hệ số giãn nở cũng cao hơn kim loại hoặc vật liệu có liên kết ion. Độ dẫn nhiệt của polyme tương đối thấp. Đặc điểm này cho phép ứng dụng polyme như chất cách điện.

#### ***c) Tính chất điện***

Thông thường trong polyme không có những phân tử tích điện. Do vậy, điện trở của polyme rất cao (từ  $10^{15}$ - $10^{18}$  cm) và vì vậy là những chất cách điện tuyệt vời. Polyetylen tinh khiết dùng để bọc dây cáp điện viễn thông dưới nước cho đến tần số 30MHz.

#### ***d) Độ hoà tan***

Ở nhiệt độ thường PE không hoà tan trong các loại dung môi nhưng nếu giữ trong một thời gian dài các loại hydrocacbon (thơm và không thơm) và hydrocacbon clo hoá nó có thể bị trương, ở nhiệt độ cao hơn 70°C PE hoà tan trong nước, trong các rượu béo của axit axetic, axeton, glyxerin. Độ hoà tan của PE không phụ thuộc vào độ kết tinh mà còn phụ thuộc vào khối lượng phân tử

#### ***e) Độ bền hoá học***

Ở nhiệt độ thường PE bền vững với các axit sunfuric, nitric loãng và các axit clohydric, photphoric, axetic, ammoniac, amin, dung dịch muối đặc... Ở nhiệt độ 100°C nó không bền với axit sunfuric đậm đặc, axit nitric.

#### ***f) Tính chất cơ học***

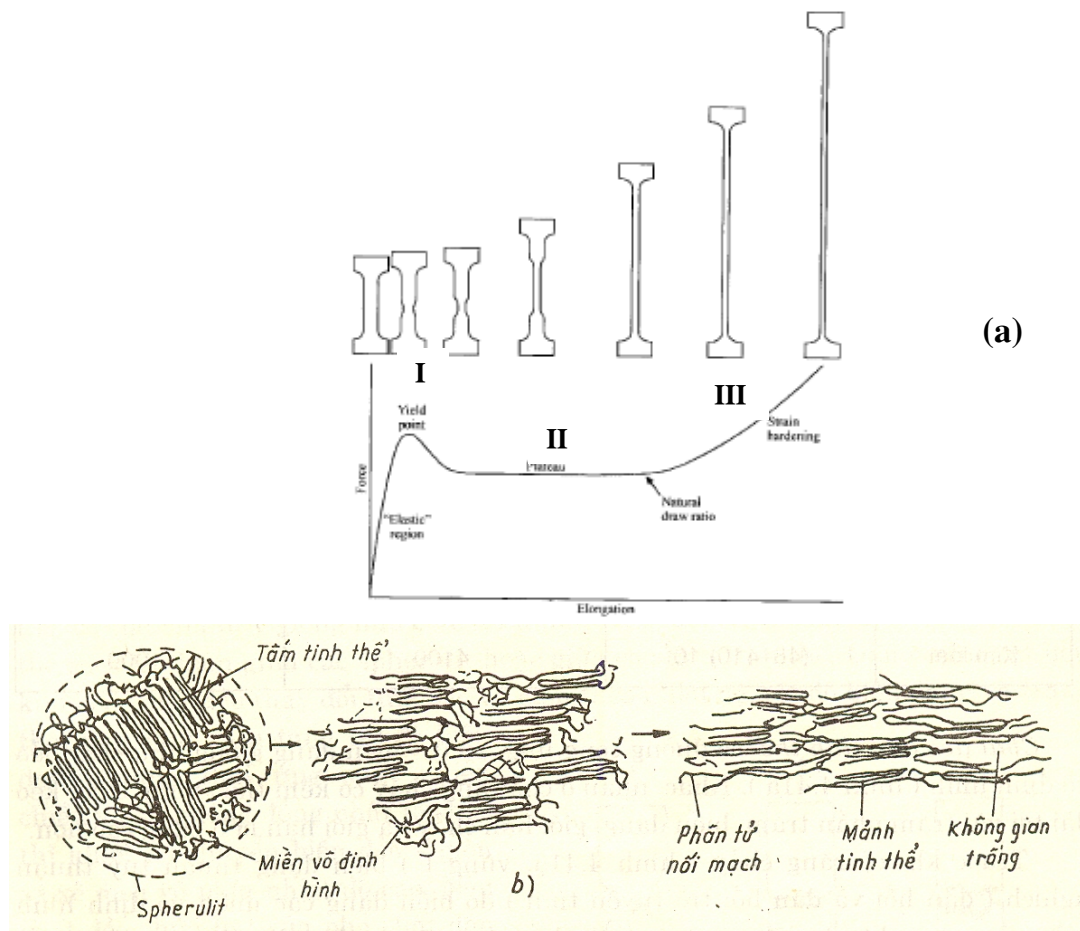
Các tính chất cơ học của một mẫu PE có thể được xác định là do sự sắp xếp lại về mặt vật lý của các phân tử hoặc sự biến dạng hình thái học ban đầu khi có lực đặt vào. Về mặt vĩ mô kiểm tra các tính chất cơ học dẫn đến thay đổi một chiều của mẫu. Tính chất cơ học của PE được đặc trưng bởi một số thông số vẫn dùng cho kim loại như: mô đun đàn hồi, giới hạn bền kéo, độ dai va đập, độ cứng và độ bền mỏi.

#### **\* Độ bền kéo**

Độ bền là khả năng chống lại biến dạng dẻo hay phá hủy của vật liệu. Giá trị sẽ tăng dần lần lượt là giới hạn đàn hồi, giới hạn chảy và giới hạn bền. Khi xác định các giới hạn này người ta dùng khái niệm ứng suất quy ước tải trọng

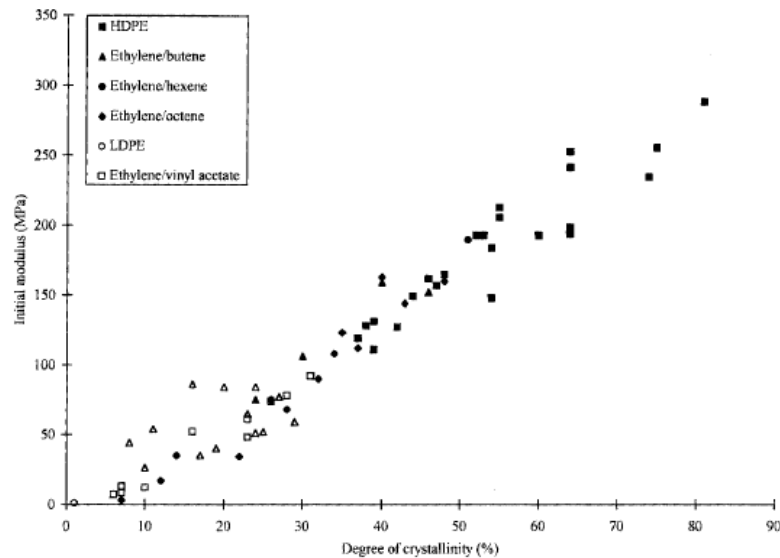
chia cho diện tích mặt cắt ngang ban đầu. Tải trọng được vẽ với % biến dạng của mẫu so với chiều dài ban đầu.

\*) **Biến dạng của PE:** Đường cong ứng suất biến dạng của PE (hình 10(a)). Hình dạng của mẫu thay đổi trong quá trình kéo được minh họa phía trên của đường cong. Vùng I biến dạng thuận thuy thuận nghịch (đàn hồi và đàn hồi trễ tuyến tính) do biến dạng các miền vô định hình giữa các spherulit và giữa các tấm tinh thể trong từng spherulit. Khi các mạch nối giữa các tấm tinh thể giãn dài, các rãnh xuất hiện, các tấm tinh thể bắt đầu trượt và quay thì biến dạng không thuận nghịch xuất hiện. Qua giới hạn chảy ứng suất sẽ giảm do có co thắt cục bộ và chúng tỏ các spherulit đã được giãn dài (vùng II). Từ các tấm tinh thể tách ra các mảnh nhỏ định hướng theo ngoại lực và liên kết với nhau bằng các phân tử nối mạch, giữa chúng là các miền không gian trống rỗng ở hình 10 (b). Biến dạng tiếp theo buộc các mảnh tinh thể đã định hướng phải trượt nhưng chúng bị ràng buộc bởi liên kết với các phân tử nối mạch, do đó xuất hiện hoá bền (hình 10 (a), vùng III).

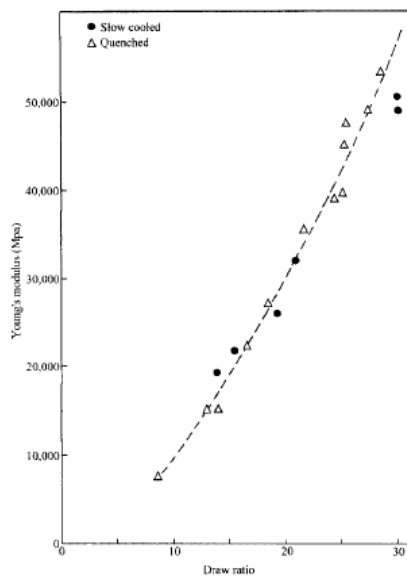


**Hình 10.** Biến dạng PE (a) Đường cong ứng suất biến dạng ba vùng (I biến dạng miền vô định hình, II biến dạng – giãn dài của spherulit, III biến dạng của tấm tinh thể); (b) sơ đồ cấu trúc của một spherulit khi biến dạng

\*) **Môđun đàn hồi:** Khi chịu tải, vật liệu sinh ra một phản lực cân bằng với ngoại lực. Vật liệu PE chịu biến dạng thuận nghịch không tuân theo định luật Hooke. Đường cong môđun đàn hồi - độ kết tinh của một số loại PE khác nhau ở hình 11.



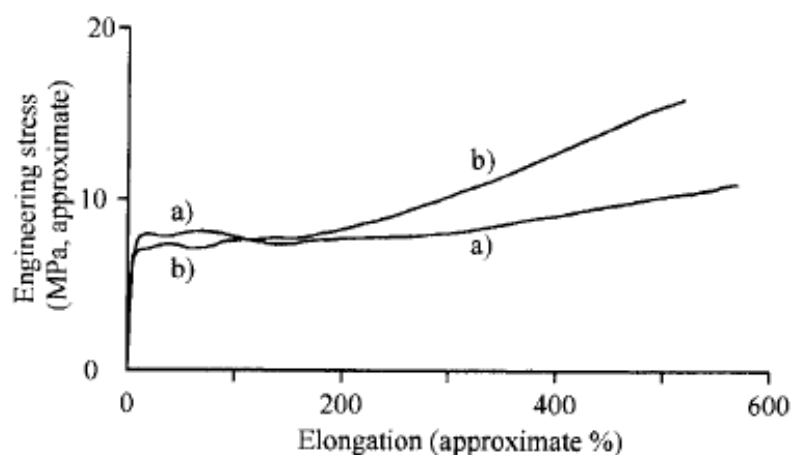
**Hình 11.** Môđun là hàm của độ kết tinh của các mẫu PE



**Hình 12:** Sự phụ thuộc của Môđun Young vào sự định hướng (mẫu HDPE)

Các thí nghiệm kéo HDPE ở trạng thái rắn với tỷ lệ kéo (là tỷ số của độ dài mẫu đã biến dạng với độ dài ban đầu) thay đổi chứng tỏ sự phụ thuộc lớn của mô đun đàn hồi vào định hướng phân tử hình 12. ở trạng thái dung dịch hoặc keo sự định hướng có thể tăng khi mô đun đàn hồi tăng.

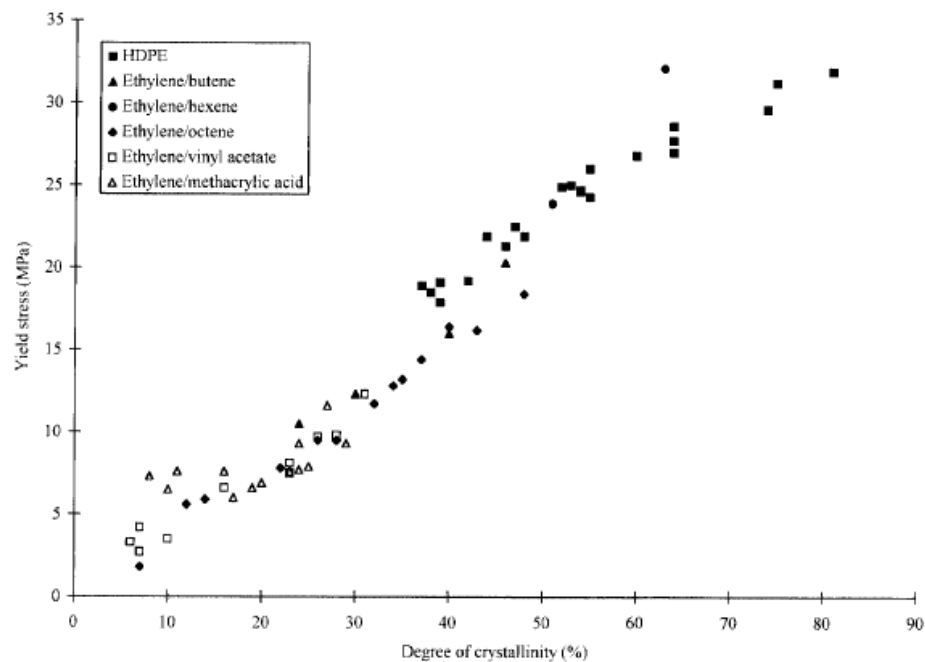
**\*) Hiện tượng chảy:** Chảy xảy ra trong mẫu PE khi chuyển từ biến dạng đồng nhất sang biến dạng không đồng nhất. Tới điểm chảy mẫu bắt đầu chảy tức là tiếp tục biến dạng với ứng suất không đổi ứng với đoạn nằm ngang trên đoạn biểu đồ kéo. Trong mẫu với mức độ tinh thể nhiều hơn 40%, điểm chảy là điểm lớn nhất đầu tiên trong đường cong tải trọng-độ giãn dài. Các mẫu có độ tinh thể thấp hơn không thể hiện rõ điểm chảy. Trong những trường hợp như vậy giá trị ứng suất chảy có thể đánh giá bằng ngoại suy đường cong từ trước và sau của đường cong đầu tiên và lấy điểm giao nhau là điểm chảy tương đương. Trong các mẫu LDPE và LLDPE có 2 điểm max. Trong trường hợp khác một điểm max như thấy ở hình 13.



**Hình 13 Đường cong tải ứng suất kỹ thuật- độ giãn dài (a) LDPE làm lạnh nhanh; (b) Etylen vinyl acetat đồng polymer làm nguội nhanh**

**\*) Giới hạn chảy:** Là ứng suất quy ước mà ở đó mẫu bắt đầu chảy. Trong thực tế tiết diện thực của mẫu ở điểm chảy khó đo được nên lấy diện tích của mẫu chưa biến dạng. ứng suất chảy là hàm của độ kết tinh (theo tỉ trọng) đối với các mẫu khác nhau.

**\*) Giới hạn bền:** Giới hạn bền của mẫu là ứng suất qui ước tương ứng với lực kéo lớn nhất mà mẫu chịu được trước khi đứt. Giới hạn bền được tính là tải trọng tác dụng lớn nhất trên mẫu khi đứt chia cho diện tích tiết diện ngang. Giới hạn bền thực của mẫu phụ thuộc vào tỷ lệ kéo đứt của mẫu dẫn đến làm giảm diện tích tiết diện ngang của mẫu. Đối với các mẫu tỷ trọng cao giới hạn bền gần như tỷ lệ với khối lượng phân tử của nó (hình 15). Sự biến dạng của mẫu ở điểm kéo đứt liên quan đến sự định hướng ban đầu. Phân tử có mức độ tinh thể cao dễ dàng cho quá trình kéo. Đặc điểm là sự trượt của các chuỗi này qua các chuỗi khác trong quá trình tinh thể hóa làm ngăn cản quá trình kéo. Có hai trở ngại cho việc di chuyển của chuỗi là mạch phức tạp và có nhánh. Vì vậy, khối lượng phân tử của nhựa PE mạch thẳng và các mẫu nhánh có tỷ lệ kéo đứt thấp hơn so với các mẫu có khối lượng phân tử thấp và không phân nhánh.



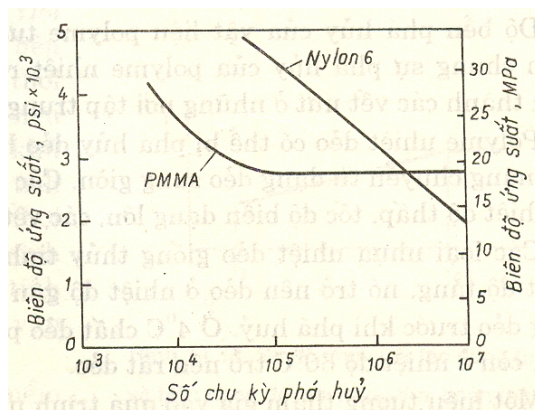
**Hình 15** Giới hạn bền thực là hàm của khối lượng phân tử của các mẫu PE mạch thẳng.

**\*) Độ dai va đập:** Khả năng chịu tác dụng va đập của vật liệu polyme có liên quan đến một số ứng dụng. Cũng như kim loại, polyme có thể bị phá hủy dẻo hoặc giòn trong điều kiện tác dụng của lực va đập, phụ thuộc vào nhiệt độ, kích thước mẫu, tốc độ biến dạng, cách tác dụng lực. Polyme tinh thể và vô định hình

giòn ở nhiệt độ thấp và cả hai có độ dai va đập tương đối thấp. Chúng có sự chuyển tiếp từ dẻo sang giòn ở khoảng nhiệt độ tương đối hẹp. Tất nhiên, độ dai va đập giảm dần ở nhiệt độ cao hơn vì polyme bắt đầu mềm. Thông thường độ dai va đập cao ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ chuyển tiếp dẻo-giòn thấp hơn ở nhiệt độ phòng.

**\*) Độ bền mỏi:**

Polyme có thể bị phá huỷ do mỏi khi lực tác dụng theo chu kỳ. Cũng như kim loại, mỏi xảy ra ở ứng suất tương đối thấp so với giới hạn bền kéo. Thử nghiệm mỏi của vật liệu polyme không phổ cập như vật liệu kim loại. Tuy nhiên, hiện tượng mỏi của cả hai loại gần giống nhau và đường biểu diễn có cùng dạng (hình 17). Một số polyme có giới hạn mỏi, đó là trị số ứng suất mà ở đó ứng suất phá huỷ trở nên độc lập với số chu kỳ tác dụng lực, một số khác lại không có giới hạn này. Độ bền và giới hạn mỏi của vật liệu polyme nhỏ hơn của kim loại nhiều.



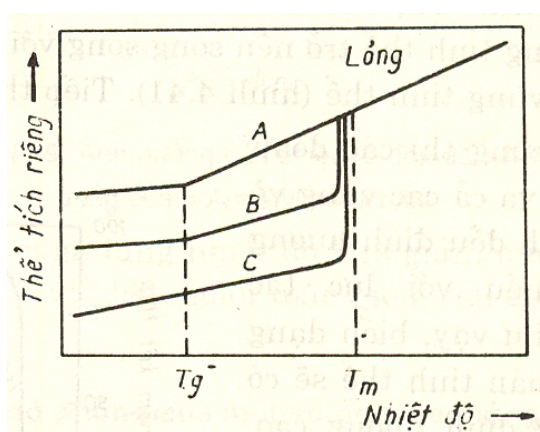
**Hình 17. Đường cong mỏi (biên độ ứng suất và số chu kỳ phá huỷ) cho polymethylmetacrylat (PMMA) có giới hạn mỏi.**

**\*) Độ bền xé:** Các tính chất này đôi khi có ảnh hưởng đến việc lựa chọn polyme trong một số ứng dụng đặc biệt. Độ bền xé rách là một tính chất quan trọng của một số loại chất dẻo. Nhất là loại dùng ở dạng màng mỏng như bao bì. Độ bền xé rách là năng lượng cần thiết để xé rách một mẫu có kích thước chuẩn. Độ bền kéo và xé rách có liên quan với nhau.

**\*) Nhiệt chảy và hiện tượng thủy tinh hoá**

Nhiệt độ nóng chảy và thủy tinh hoá của polyme được xác định tương tự như của vật liệu gốm, dựa theo đường biến thiên của khối lượng riêng theo nhiệt

độ (hình 18). Đường cong A và C là của polyme vô định hình và tinh thể, chúng gần giống với của vật liệu gốm. Đối với vật liệu tinh thể có sự thay đổi đột ngột của khối lượng riêng ở nhiệt độ nóng chảy  $T_m$ . Đối với vật liệu hoàn toàn vô định hình không có sự thay đổi đột ngột của khối lượng riêng nhưng khi làm nguội tiếp, góc nghiêng của đường biểu diễn giảm một ít sau nhiệt độ thủy tinh hoá  $T_g$ . Dưới  $T_g$  vật liệu được xem như vật rắn vô định hình, trên  $T_g$  là vật liệu rắn dạng cao su và trên nữa là lỏng nhớt. Polyme bán tinh thể có đường biểu diễn giữa 2 đường trên (đường B). Nhìn chung  $T_g$  có giá trị bằng  $2/3 T_m$



**Hình 18.** Sự thay đổi của thể tích riêng theo nhiệt độ khi làm nguội  
*Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ thủy tinh hoá của polyme*

Khi polyme nóng chảy, cấu trúc trật tự của pha rắn chuyển sang cấu trúc không trật tự của pha lỏng nhớt. Ở nhiệt độ thấp, các nguyên tử dao động với biên độ nhỏ và tương đối độc lập nhau, kết quả là có lực liên kết bậc 2 hay liên kết không hoá trị giữa các mạch cạnh nhau. Tuy nhiên khi nhiệt độ tăng, biên độ dao động tăng dần đến mức các mạch có thể chuyển động ngang. Ở nhiệt độ nóng chảy, chuyển động này mạnh đến mức phá vỡ liên kết bậc 2 và cấu trúc trở nên mất trật tự. Nhiệt độ nóng chảy của polyme tinh thể và bán tinh thể phụ thuộc vào những yếu tố cấu trúc có ảnh hưởng đến khả năng tạo liên kết bậc 2 (liên kết Van der Waals hay liên kết hydro). Nhiệt độ nóng chảy của một số polyme được trình bày như sau:

**Bảng 3.** Nhiệt độ thủy tinh hoá và nóng chảy của một số polyme thông dụng

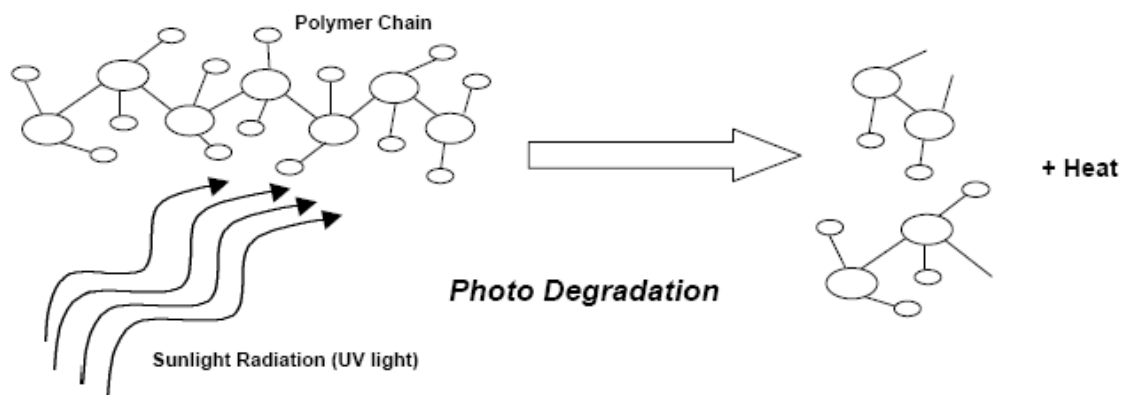


<b>Vật liệu</b>	<b>Nhiệt độ thủy tinh hoá, °C</b>	<b>Nhiệt độ nóng chảy, °C</b>
Polyetylen (tỷ trọng thấp)	-110	115
Polyetylen (tỷ trọng cao)	-90	135
Polyvinylclorit	105	212
Polytetrafloetylen	-90	327
Polypropylen	-20	175
Nylon 6,6	57	265
Polyeste (PET)	73	265
Polycacbonat	150	

Khối lượng riêng của polyme không cao lắm, đây là một lợi thế để chế tạo các chi tiết nhẹ, hoặc khi không cần độ bền cơ học cao. Tính nhẹ của polyme là một trong những yếu tố làm loại vật liệu này được ứng dụng rộng rãi. Tỷ lệ giới hạn bền kéo/khối lượng riêng (còn gọi là giới hạn bền riêng) của một số loại polyme còn cao hơn so với kim loại. Khối lượng riêng nhỏ của polyme là do các nguyên tử trong mạch chính chủ yếu là các bon và hydro có khối lượng nguyên tử nhỏ. Nếu polyme kết tinh, khối lượng riêng sẽ lớn hơn do có cấu trúc sát chặt hơn.

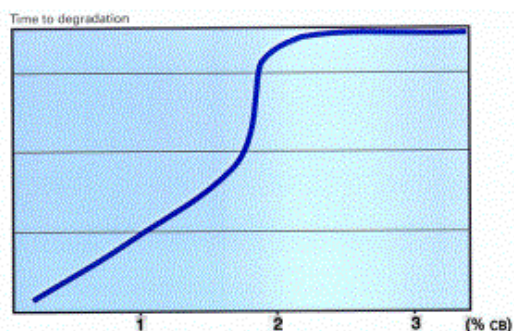
### **1.7. Vai trò của các bon trong nhựa HDPE**

HDPE được vận chuyển và để ngoài không khí trong thời gian dài trước khi lắp đặt. Có nhiều ống được lắp đặt trên mặt đất dưới ánh sáng mặt trời. Các tia cực tím của ánh sáng mặt trời làm phá vỡ chuỗi phân tử của PE và tạo các gốc tự do trong thời gian dài và dẫn đến các ống polyetylen mất tính dẻo (hình 19)

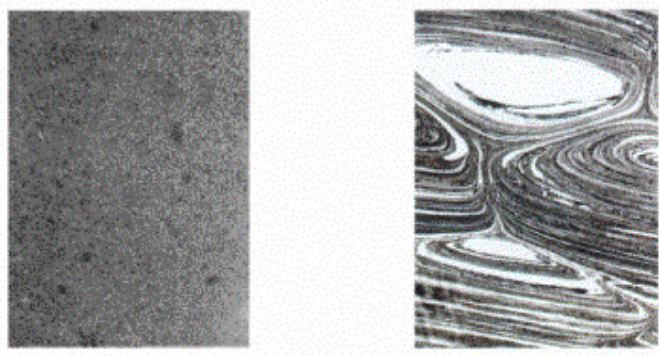


**Hình 19.** Thoái biến của polyme dưới ánh sáng mặt trời

Các bon là chất ổn định chống tia cực tím tốt nhất và kinh tế nhất. Đo thời gian thoái biến của ống nhựa HDPE người ta thấy rằng thêm hàm lượng các bon đến 2% làm giảm thời gian thoái biến (hình 19). Nếu %C tăng thêm nó sẽ có vai trò như chất phụ gia vô cơ và làm cho HDPE giòn. Vì vậy từ 1.2-2,5%C là hàm lượng tối ưu nhất. Hình 19 cho thấy sự khuyếch tán của các bon trong HDPE



**Hình 20.** Đường cong sự phụ thuộc của thời gian thoái biến vào hàm lượng các bon



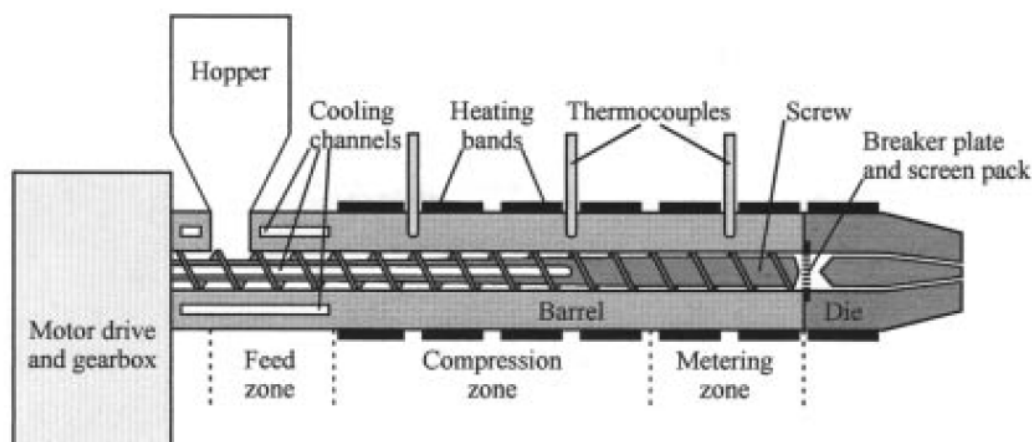
**Hình 21.** Sự phân tán của các bon 64X (a) phân tán đồng đều ; (b) phân tán không đều

## 1.8. Các phương pháp chế tạo nhựa HDPE

### \* Đúc đùn:

Chức năng của máy đúc đùn là nung nóng, nấu chảy, trộn và vận chuyển vật liệu đến khuôn tạo thành ống. Bộ phận cơ bản của một máy đúc đùn trục vít đơn (hình 23). Các hạt PE (được trộn với các chất phụ gia, chất chống oxi hoá, tạo màu ...) được đưa vào bộ phận nạp liệu. Vùng này được làm lạnh để tránh việc nóng chảy sớm của polyme tạo thành khối bám vào cuống bộ phận nạp liệu, trục vít quay sẽ đẩy nhựa hướng về vùng ép. ở đây nhựa được nấu chảy do kết hợp trượt cơ học và nhiệt từ thân máy. Trục vít ở vùng này thường được làm mát để dễ dàng vận chuyển polyme nấu chảy dính vào thành máy.

Phần cuối của thân máy là vùng định lượng, nhựa đã trộn đều được đùn ra ngoài. Một đĩa kim loại đục lỗ để hạn chế lượng nhựa ép ra khuôn và làm tăng áp suất trong thân máy bảo đảm trộn được tốt. Đi kèm đĩa kim loại là bộ màn chắn gồm các đĩa lưới kim loại dùng để lọc và loại bỏ các tạp chất.



**Hình 23.** Sơ đồ hoạt động máy đúc đùn trục vít đơn

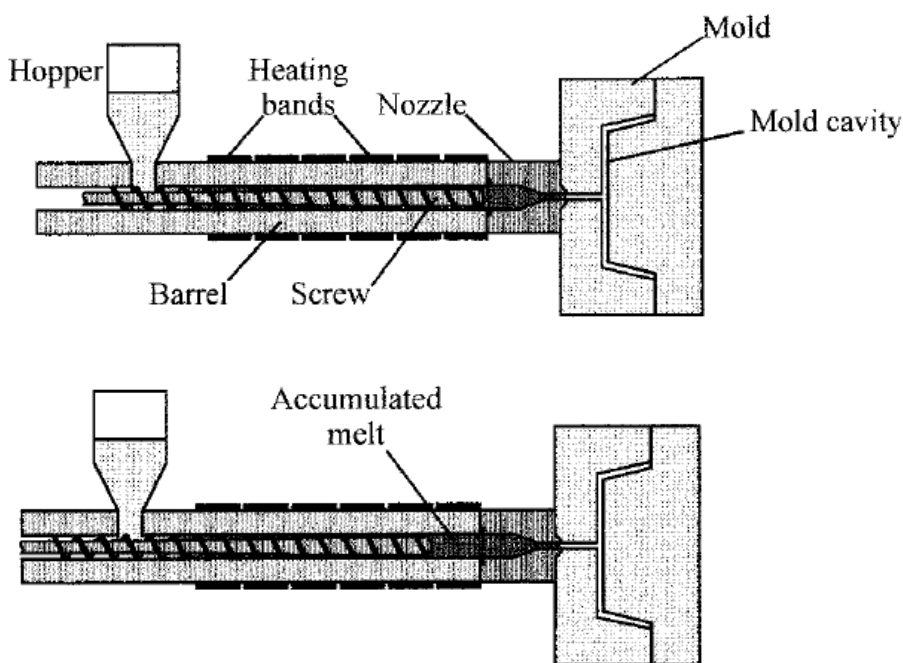
### \*Đúc phun:

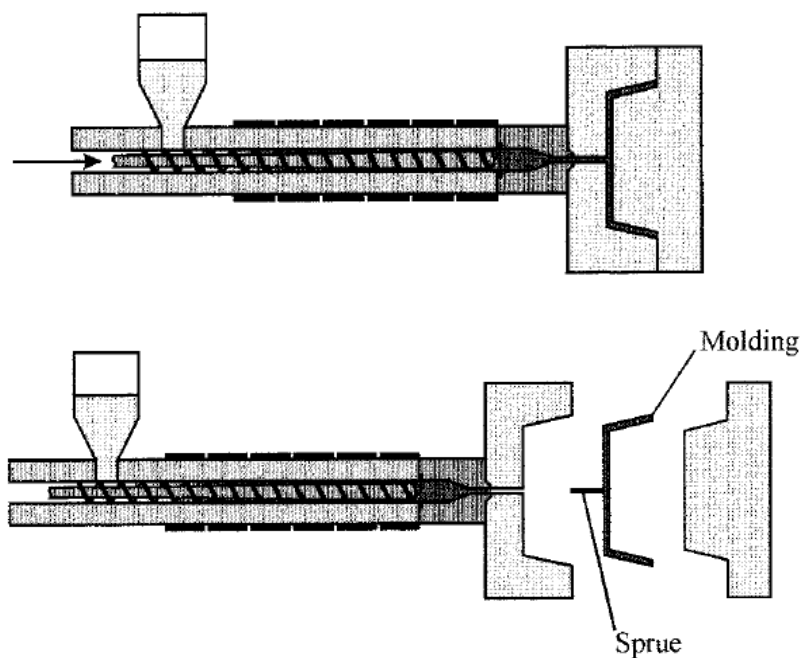
Qui trình: Thiết bị cơ bản được sử dụng trong đúc phun được mô tả như hình vẽ 24. Máy đùn trục vít đẩy được sử dụng làm nóng chảy và đồng nhất nhựa. Nhựa được đẩy lên phía đầu trục vít. Khi lượng nhựa nấu chảy đủ trục vít sẽ ngừng quay và đẩy về phía trước, phun polymer vào khuôn đóng. Khi khuôn đầy

áp suất được duy trì khi nhựa làm lạnh và hoá rắn làm giảm thiểu độ co ngót của của sản phẩm. Sau khi polymer hoá rắn, khuôn mở và vật đúc được lấy ra.

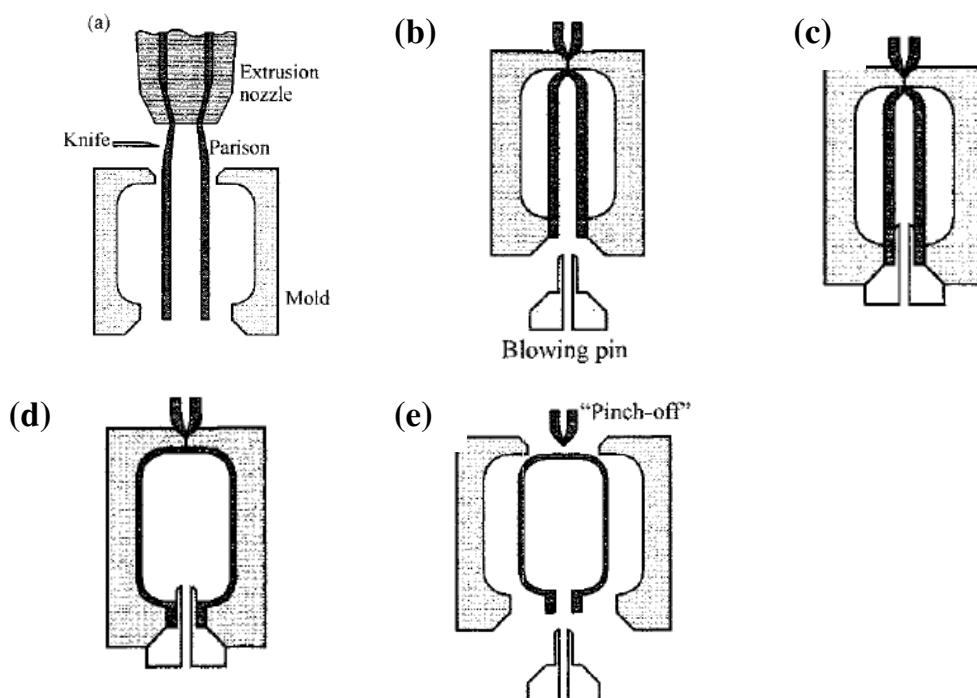
**\*Đúc thổi:**

Đúc thổi là một quá trình linh hoạt được sử dụng để tạo ra các đồ vật khác nhau bằng cách thổi một ống polyme bên trong một khuôn rỗng. Có 2 phương pháp chính là đúc thổi đùn và đúc thổi phun. Phương pháp đầu được sử dụng để đúc PE tạo ra chai, thùng ống, thùng đựng hoá chất và đồ chơi. Các bước chính của đúc thổi đùn được minh hoạ trong hình 24. Bước đầu tiên là một ống polyme nóng chảy với chiều dài định trước từ một máy đùn ép, đưa một khuôn đúc bao quanh ống nhựa này, đóng khuôn và đưa kim thổi và khí được thổi vào ống này cho đến khi ống có hình dạng của khuôn. Khuôn được đóng cho đến khi polyme đã hoá rắn, sau đó thì mở để lấy vật đúc. ở bước cuối cùng các phần nhựa thừa được lấy ra khỏi vật đúc bằng máy hoặc bằng thủ công.





**Hình 24.** Qui trình cơ bản của đúc phun (a) Máy đùn trực vít (b) nhựa nóng chảy ở đầu trực vít; (c) phun và làm lạnh từ thể nấu chảy; (d) Mở khuôn và lấy vật đúc



**Hình 25.** Các bước của đúc thổi (a) ống nhựa nóng chảy ngay khi vừa lấy ra khỏi máy đùn đưa vào khuôn thổi; (b) đóng khuôn; (c) đưa kim thổi vào; (d) thổi và làm nguội; (e) lấy vật đúc ra khỏi khuôn

## CHƯƠNG 2 : THỰC NGHIỆM

### 2.1. Quy trình xác định tỷ trọng, khối lượng riêng của mẫu nhựa HDPE

*Thiết bị sử dụng:* Cân XT 220A- Presia, độ nhạy  $10^{-4}$ , Máy ép mẫu nóng

*Quy trình tiến hành:* Cắt mẫu 3 mẫu có kích thước thích hợp để tạo ra kẽ hở giữa mẫu thử và cốc (Khối lượng khoảng 1-5 g là thích hợp). Cân mẫu thử được treo bằng sợi dây có đường kính 0.125 mm hoặc nhỏ hơn. Ngâm mẫu thử, còn treo sợi dây vào trong chất lỏng chứa trong cốc. Nhiệt độ ngâm chất lỏng khoảng  $23 - 27^{\circ}\text{C}$ . Khử bọt khí bám dính bằng một sợi dây thép nhỏ. Nên đánh dấu mức ngâm nước. Xác định khối lượng riêng của chất lỏng ngâm nếu không phải là nước. Tính toán khối lượng riêng  $\rho_{s.t}$  của mẫu thử, dùng phương trình:

$$\rho_{s.t} = \frac{m_{s.A} \times \rho_{iL}}{m_{s.A} - m_{s.iL}}$$

Trong đó:

$m_{s.A}$ : Là khối lượng riêng của mẫu thử trong không khí, tính bằng gam

$m_{s.iL}$ : Là khối lượng biểu kiến của mẫu thử trong chất lỏng, tính bằng gam

$\rho_{iL}$ : Là khối lượng riêng của chất lỏng ngâm, tính bằng  $\text{g/cm}^3$

### 2.2. Quy trình xác định độ phân tán các bon đen trong mẫu nhựa HDPE bằng hiển vi quang học

*Thiết bị sử dụng:* Kính hiển vi kim tương **Axioplan II** (hình 26), máy ép mẫu nóng.

*Quy trình tiến hành:* Cắt 06 mẫu có khối lượng khoảng 0.2 mg. Đặt 6 mẫu đó trong một bản ép và ép đều mẫu từ 1-2 phút với lực ép khoảng 10 kN và nhiệt độ khoảng  $170-210^{\circ}\text{C}$ , sao cho mỗi mẫu sau khi ép còn lại độ dày từ 20-30  $\mu\text{m}$ . Lấy mẫu ra khỏi thiết bị ép.

*Chụp ảnh kim tương:* Đặt mẫu lên một tấm kính và phủ một tấm kính nữa lên trên. Có thể thêm một lượng nhỏ dầu Castor lên mẫu để đạt được độ quan sát rõ ràng. Kiểm tra từng mẫu ở độ phóng đại 100 lần bằng phương pháp ánh sáng

truyền qua, sử dụng một lỗ có đường kính 0.7 mm. Sau đấy so sánh ảnh của mẫu chụp được với ảnh đưa ra trong tiêu chuẩn từ 1-7 và kết luận tương ứng với hình nào trong số các hình trên.



Hình 26 Kính hiển vi kim tương Axioplan II

### **2.3. Quy trình xác định độ phân tán các bon trên hiển vi điện tử quét (HVĐTQ)**

Quy trình chuẩn bị mẫu cho HVĐTQ tương tự như cho hiển vi quang học. Mẫu được chụp ở điện áp thấp tránh làm nóng chảy mẫu khi chùm điện tử va chạm vào bề mặt mẫu. Mẫu được cắt mỏng, mài phẳng chiều dày khoảng 100 $\mu$ m, cắt mẫu có đường kính 3mm. Dùng máy mài lõm với chiều dày chỗ lõm khoảng 5  $\mu$ m. Mẫu sau khi được chuẩn bị được đưa vào máy HVĐTQ ở hình 27



**Hình 27: Máy HVĐTQ**

## 2.4. Xác định giới hạn bền kéo mẫu nhựa HDPE

*Thiết bị sử dụng:* Máy thử kéo, nén H011 của hãng Matest – Italia (Hình 28)

*Quy trình tiến hành:* Mẫu được cắt bằng phương pháp theo đúng tiêu chuẩn. Sau đó được mài các cạnh để đạt tiết diện đồng đều.



**Hình 28:** Máy thử kéo, nén H011 của hãng Matest – Italia

## 2.5. Quy trình quét pha bằng thiết bị nhiễu xạ tia X

*Thiết bị sử dụng:* Thiết bị nhiễu xạ tia X D6 advance

Mẫu nhựa HDPE được quét pha bằng nhiễu xạ tia X tại phòng thí nghiệm vật liệu tính năng kỹ thuật cao. Một số thông số của máy:

Bước sóng  $K\alpha$  của Cu :  $\lambda = 1,5406\text{\AA}$

Khoảng quét  $2\theta = 10$  đến  $90^\circ$

Bước quét = 0,05

*Quy trình tiến hành:*

## 2.6. Đo độ cứng

*Thiết bị sử dụng:* Độ cứng được đo bằng phương pháp đo độ cứng Shore

A. Sử dụng máy đo độ cứng TECLOCK của Nhật

*Quy trình tiến hành:*

- + Cắt mẫu và mài thô trên máy mài hai đá để tạo độ phẳng ban đầu.
- + Mài giấy nhám theo các cấp: 100 → 240 → 400 → 600 → 1000.
- + Rửa sạch mẫu đưa vào máy đo độ cứng

## 2.7. Quy trình phân tích nhiệt DTA

*Thiết bị sử dụng:* Thiết bị phân tích nhiệt DTA-DSC Setram

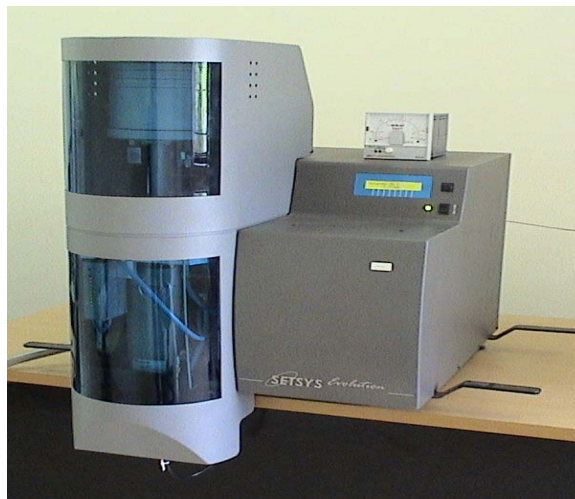
*Quy trình tiến hành:*

Quy trình này đưa ra các yêu cầu, cách thức phân tích nhiệt vi sai, nhiệt lượng kế vi phân và sự thay đổi khối lượng mẫu trong quá trình phân tích.



Quy trình này áp dụng để tiến hành phân tích nhiệt vi sai, nhiệt lượng kế vi phân và sự thay đổi khối lượng mẫu trong quá trình phân tích tại phòng thí nghiệm.

Mẫu phân tích có thể ở dạng khối hoặc bột với khối lượng lớn nhất là 40 mg, đưa vào thiết bị và được hút chân không đảm bảo tránh ôxy hoá.



**Hình 29:** Thiết bị phân tích chuyển biến pha của vật liệu

## **2.8. Các quy trình khác:**

Xác định biến đổi hình dạng trong điều kiện nhiệt độ

Khảo sát ảnh hưởng phân tán các bon tới thời gian sử dụng

Phù hợp với các tiêu chuẩn kiểm tra tại Phòng thí nghiệm vật liệu.

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Xác định tỷ trọng, khối lượng riêng của mẫu nhựa HDPE

**Bảng 4:** Tỷ trọng của mẫu nhựa M1 đến M9

STT	Loại nhựa	Tỷ trọng lý thuyết (g/cm <sup>3</sup> )	Tỷ trọng thực tế (g/cm <sup>3</sup> )
M1	Trắng	0,94-0,97	0,921
M2	Trắng		0,921
M3	Trắng		0,922
M4	Trắng		0,9230
M5	Đen		0,890
M6	Đen		0,910
M7	Đen		0,905
M8	Đen		0,912
M9	Đen		0,890

Nhận xét: Bảng 4 kết quả đo tỷ trọng của 9 mẫu nhựa HDPE loại đen và trắng cho thấy tỷ trọng của mẫu thí nghiệm M1 đến M9 đều thấp hơn so với giá trị lý thuyết do chế độ sản xuất các loại nhựa khác nhau nên có sự chênh lệch về tỷ trọng do sự kết tinh khác nhau.

Mẫu nhựa trắng có tỷ trọng cao hơn do HDPE trắng có cấu trúc tinh thể tương đối lớn là (95%) và vô định hình (5%). Mẫu nhựa HDPE đen có một hàm lượng nhỏ nano các bon phân tán trên nền nhựa theo các nghiên cứu tiếp theo, do đó giảm tỷ trọng cấu trúc tinh thể trong vật liệu, thể hiện rõ trong các nghiên cứu giảm độ nhiễu xạ tia X, do đó làm giảm độ cứng.

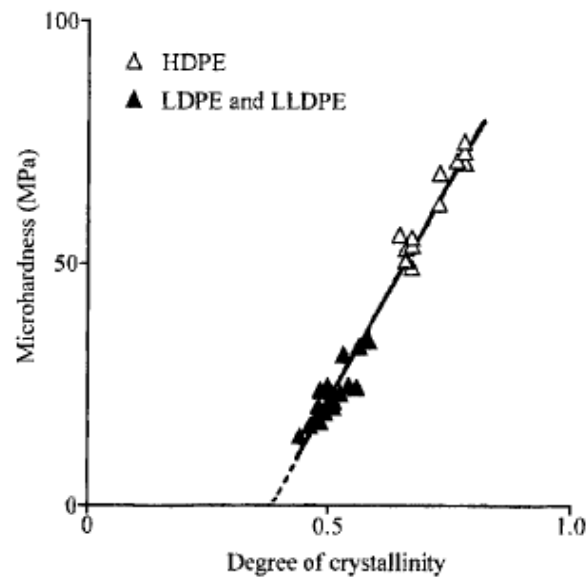
### 3.2. Xác định độ cứng

**Bảng 10:** Kết quả đo độ cứng các mẫu từ M1 đến M9

STT	Độ cứng Shore A (Kết quả trung bình)
-----	---

M1	93
M2	95
M3	96
M4	95
M5	90
M6	91
M7	92
M8	91
M9	91

**Nhận xét:** Độ cứng tế vi của mẫu có liên quan đến giới hạn chảy, độ bền và mô đun đàn hồi. Trong các mẫu HDPE độ cứng phụ thuộc vào độ tinh thể, thực vậy mối liên hệ này được minh họa trong hình 16 và được chứng minh bằng các thực nghiệm, độ cứng của mẫu tăng lên với độ tăng của độ kết tinh.

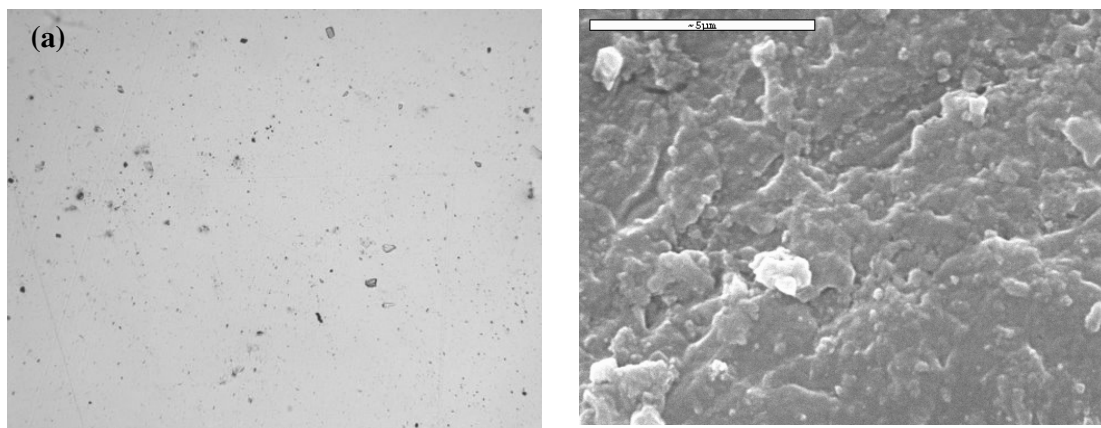


**Hình 16:** Độ cứng tế vi là hàm của độ tinh thể đối với các mẫu HDPE, LDPE và LLDPE.

### 3.3. Xác định độ phân tán các bon bằng hiển vi quang học - HVQH) và ảnh hiển vi điện tử quét (HVĐTQ)

Để xác định sự phân hình thái học bề mặt và sự phân tán các bon trong nhựa HDPE, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh kim tương (hiển vi quang học - HVQH) và ảnh hiển vi điện tử quét (HVĐTQ) cho 4 mẫu nhựa trắng ký hiệu M1, M2, M3, M4 và 5 mẫu nhựa đen ký hiệu từ M5, M6, M7, M8, M9

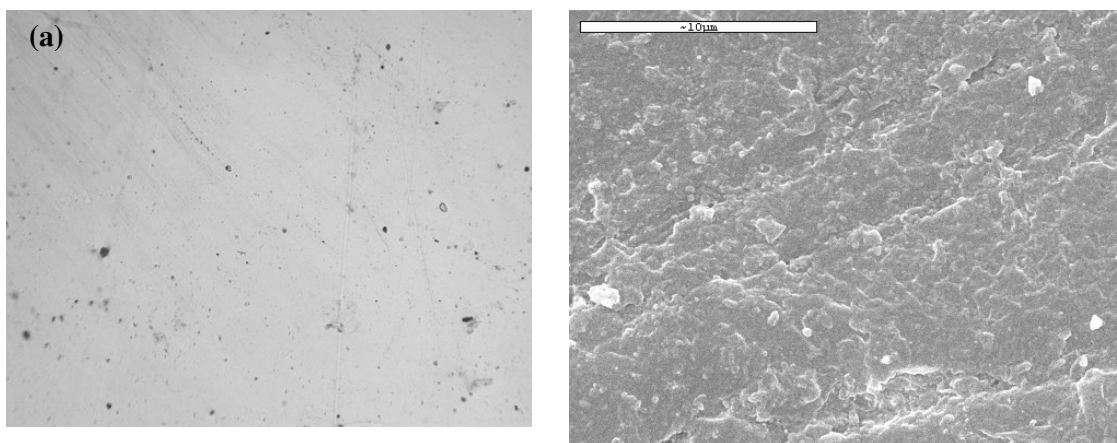
Đối với mẫu nhựa trắng M1 ảnh kim tương cho thấy tạp chất lẫn trên bề mặt nhựa (Hình 29 a) khi chụp ở độ phóng đại cao hơn bằng hiển vi điện tử quét (hình 29b) ta thấy rõ hơn trong nhựa M1 chỉ có một pha duy nhất là Polyethylen- $(C_2H_4)_n$  (Kết quả phân tích XRD)



Hình 29 (a) ảnh HVQH 1000X và (b) ảnh HVĐTQ mẫu nhựa trắng HDPE M1

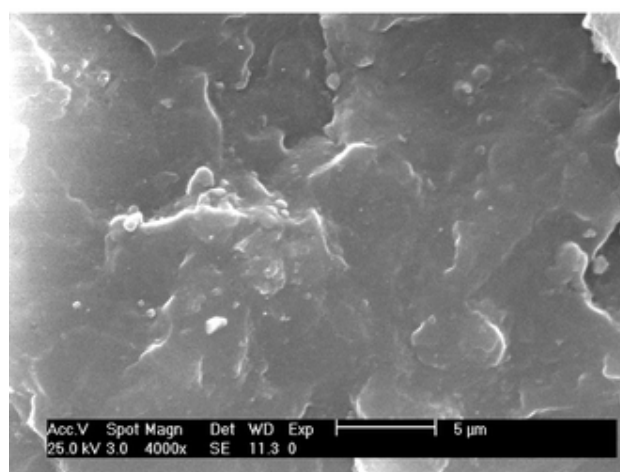
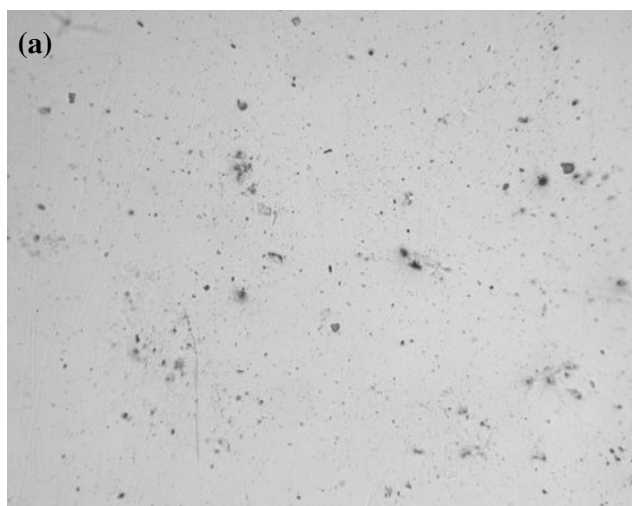
Tiến hành chụp các mẫu nhựa trắng M2, M3 và M4 bằng hiển vi quang học cho thấy dưới độ phóng đại 1000X ảnh kim tương cho hình thái bề mặt tương tự như ảnh HVQH của M1. Ảnh HVĐTQ của M2, M3 và M4 (hình 30-32) cũng cho cấu trúc tương tự như ảnh M1.

Đối với mẫu nhựa HDPE đen M5 ảnh kim tương ở hình 33 (a) cho thấy ngoài nền nhựa còn có các hạt các bon đen phân tán trên bề mặt nhựa. Dùng hiển vi điện tử truyền qua (HVĐTQT) cho thấy các hạt các bon không phân tán đều, có hiện tượng chất đồng như hình 33 (b)

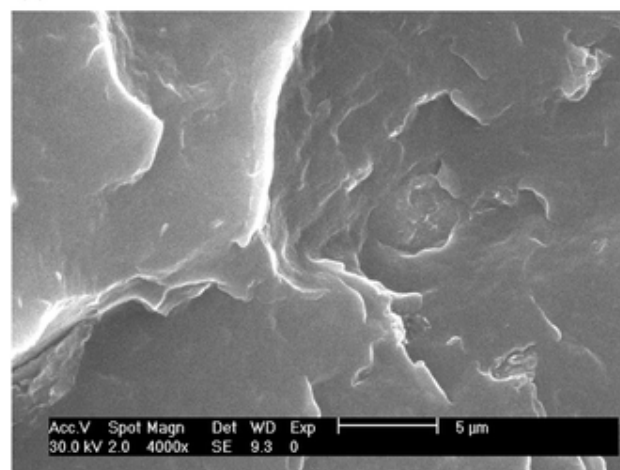


Hình 30 (a) ảnh HVQH 1000X và (b) ảnh HVĐTQ mẫu nhựa trắng M2

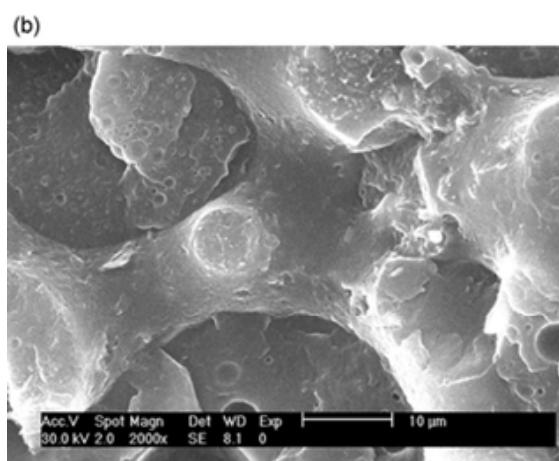
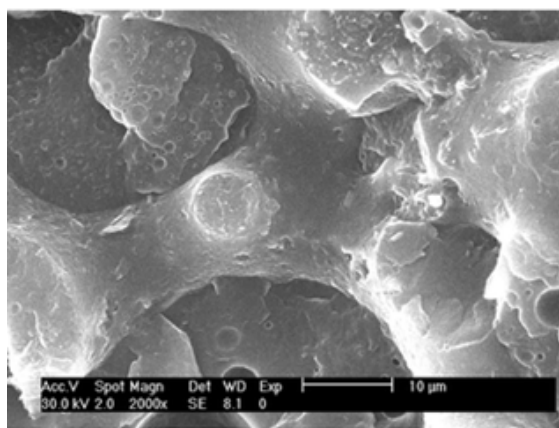
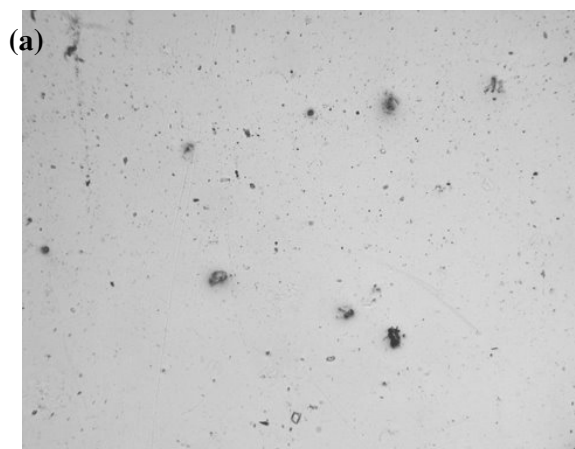
Hiện tượng tương tự có thể thấy được ở mẫu nhựa đen M6 ở hình 34 (a-b). Trong quá trình sản xuất việc đưa các bon vào nhựa phân tán không đồng đều dẫn đến sự tích tụ một lượng các bon trong nhựa làm giảm hiệu quả chống tia cực tím, việc ảnh hưởng này được nêu ở các nghiên cứu tiếp theo. Sự tích tụ lượng các bon ở một số vị trí như vậy làm nhựa bị giòn và sẽ làm giảm tuổi thọ. Trong mẫu M7 và M8 (hình 35,36) sự phân tán các bon đen trong nhựa tốt hơn. Có thể nhìn thấy rõ các hạt các bon đen trong ảnh HVĐTQ (hình 36-b) và nền nhựa màu trắng như chỉ theo mũi tên trong hình. Ảnh HVĐTQ của mẫu M9 cho thấy các hạt nano các bon phân tán đều trên nền nhựa HDPE. Trong tất cả các mẫu nhựa đen ta thấy sự phân tán các hạt các bon đen ở mẫu M9 là đồng đều nhất.



(b)

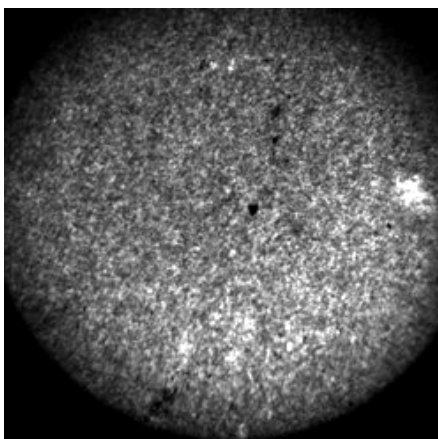


Hình 31 (a) ảnh HVQH và (b) ảnh HVĐTQ mẫu nhựa trắng M3

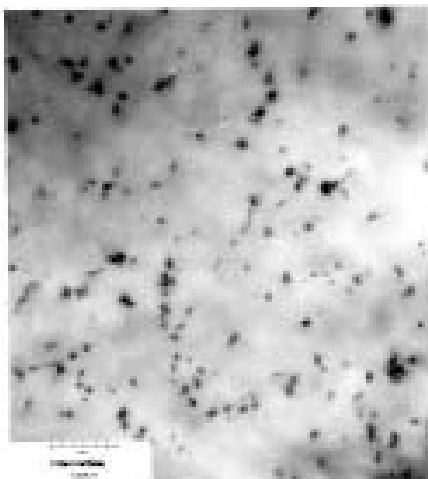
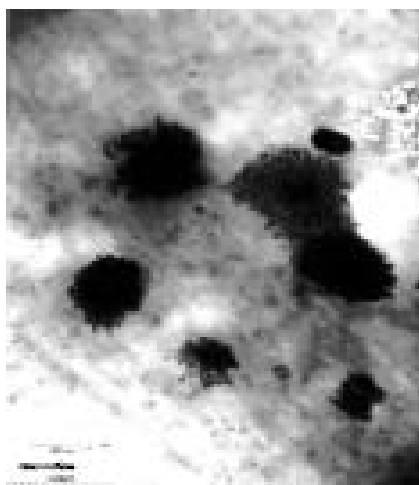


**Hình 32** (a) ảnh HVQH và (b) ảnh HVĐTQ mẫu nhựa trắng M4

(a)

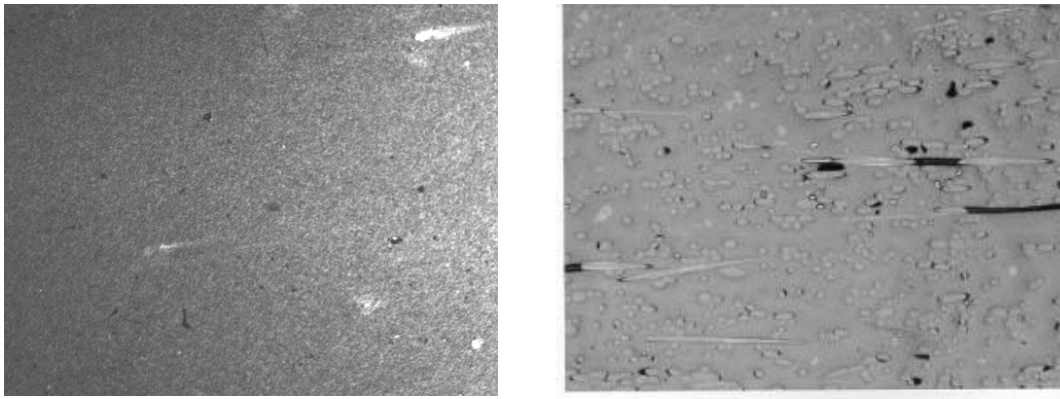


(b)

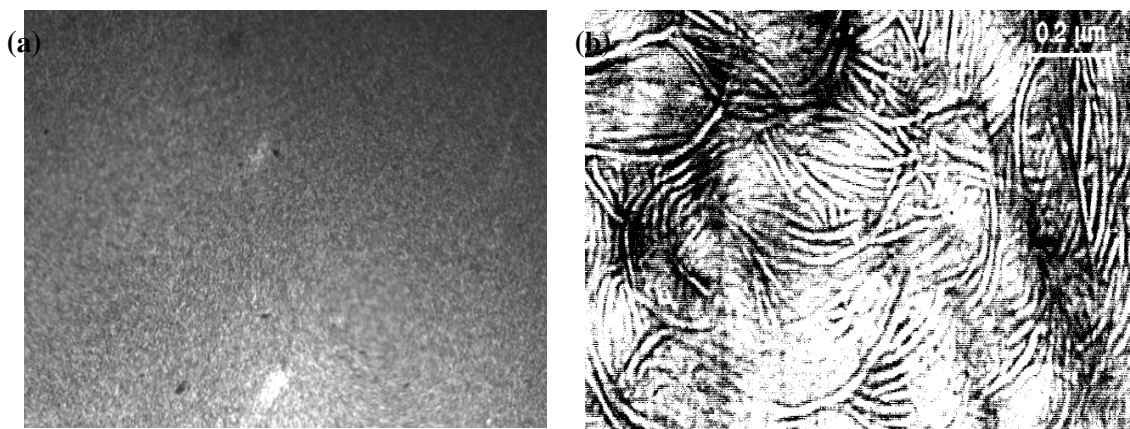


Hình 33 (a) ảnh HVQH và (b) ảnh HVĐTTQ mẫu nhựa đen M5

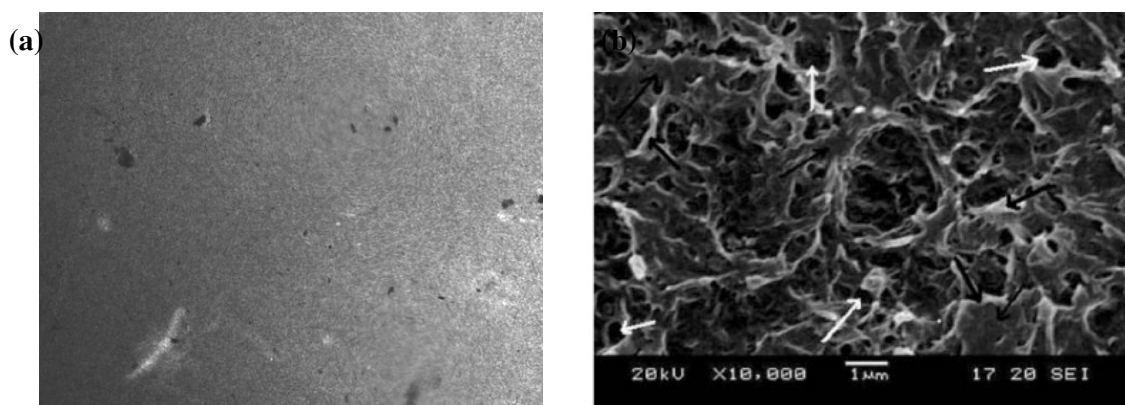




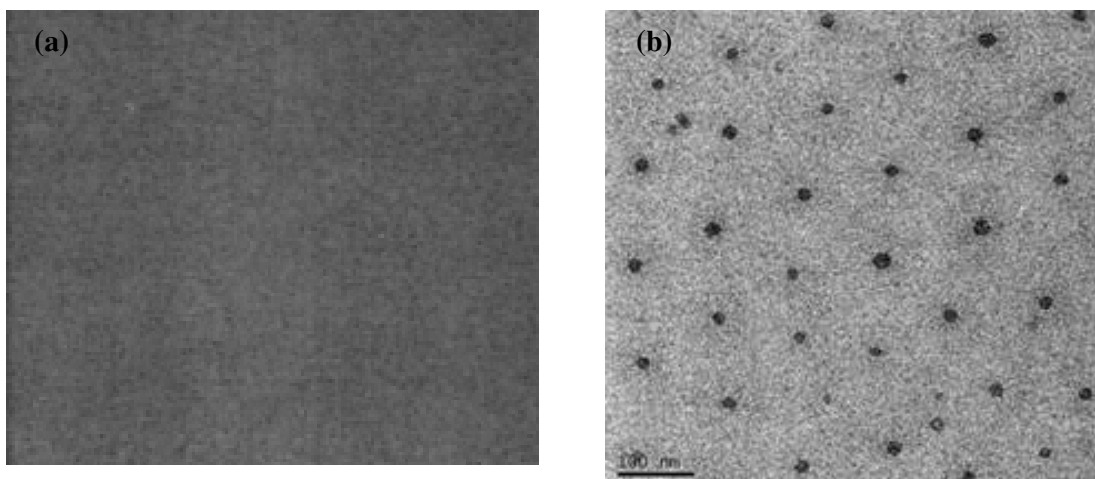
Hình 34 (a) ảnh HVQH và (b) ảnh HVĐTQ mẫu nhựa đen M6



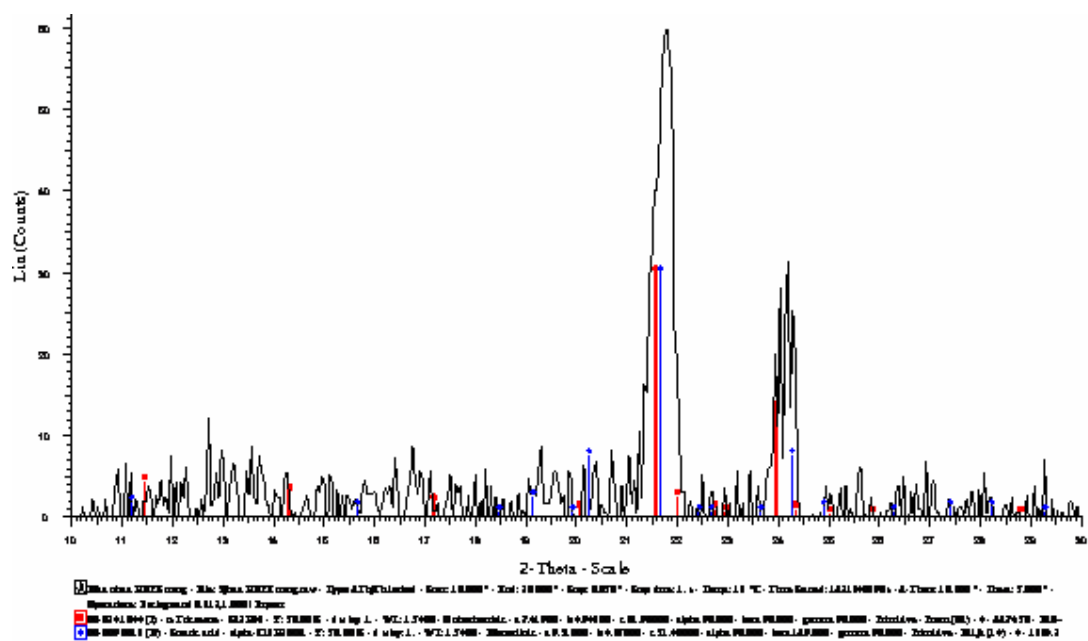
Hình 35 (a) ảnh HVQH và (b) ảnh hiển vi lực nguyên tử mẫu nhựa đen M7 có cấu trúc sợi

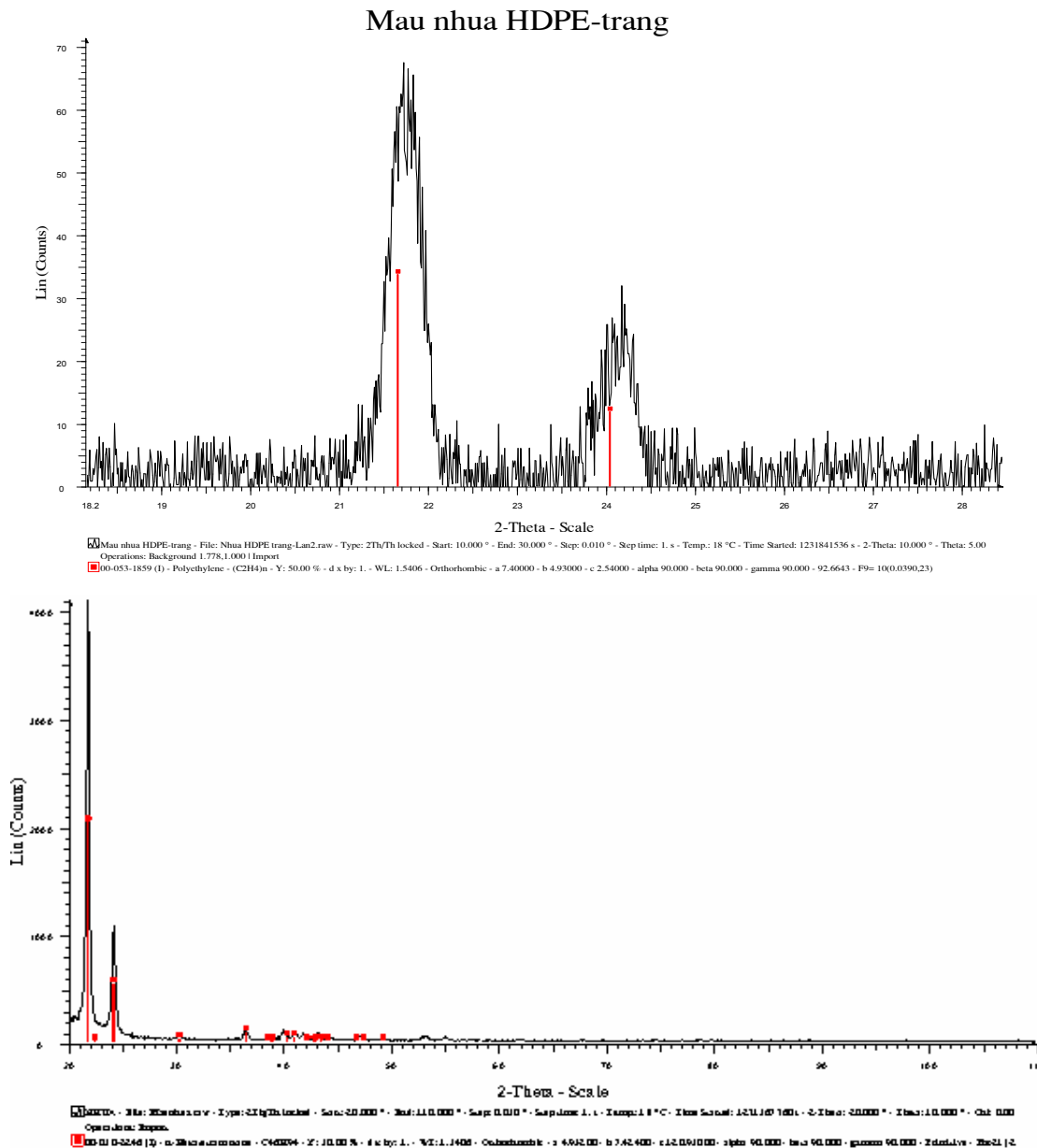


Hình 36 (a) ảnh HVQH và (b) ảnh HVĐTQ mẫu nhựa đen M8



### 3.4. Xác định cấu trúc và hàm lượng tinh thể trong các mẫu HDPE

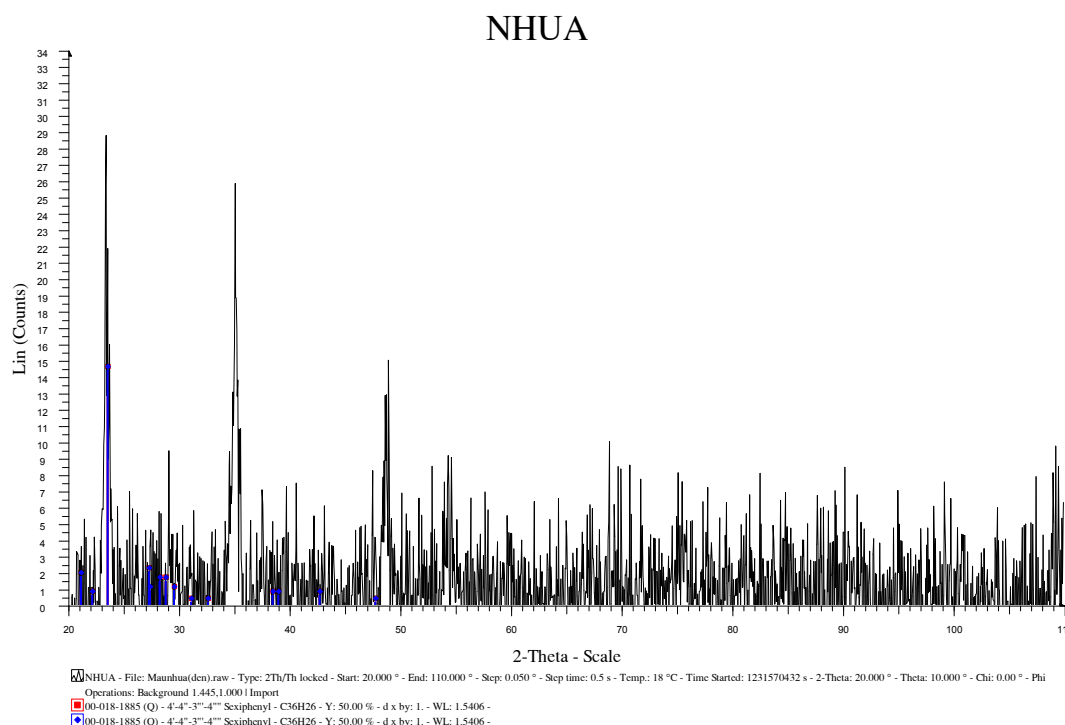




**Hình 38:** Giải đồ XRD của mẫu nhựa trắng M2, M3, M4

**Nhân xét:** Xác định cấu trúc của nhựa HDPE trắng và đen chúng tôi tiến hành quét nhiễu xạ tia X các mẫu nhựa HDPE trắng và đen từ M1 đến M9 như sau:

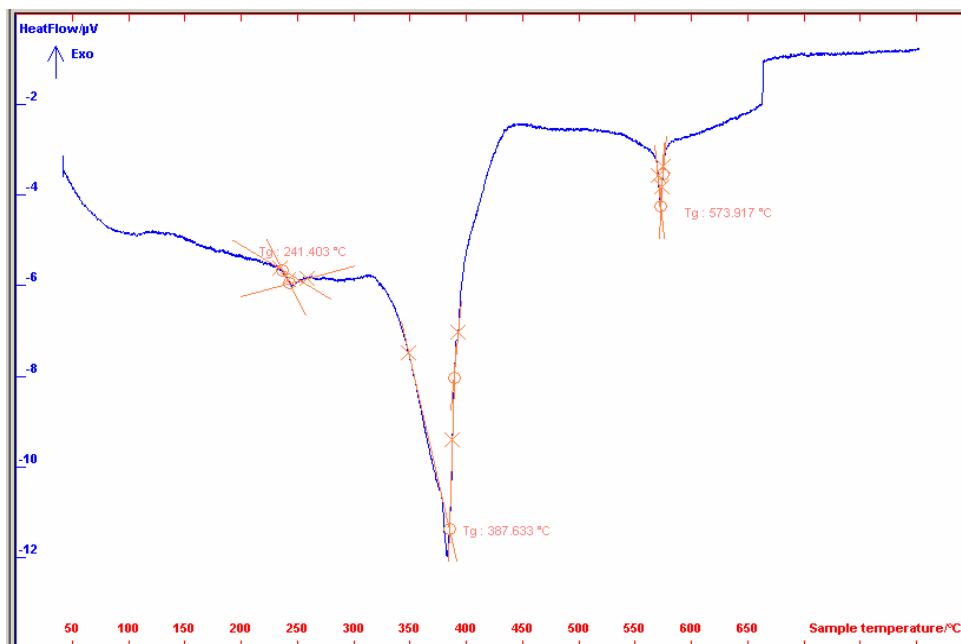
Ba mẫu nhựa trắng M2, M3, M4 (hình 38) và mẫu nhựa đen M9 (Hình 39). Đối với mẫu M3, M4 có hai peak nhiễu xạ ở 20,5 và 24. Có sự chồng peak của peak ở góc  $2\theta=20^\circ$  do HDPE trắng có cấu trúc tinh thể tương đối lớn là (95%) và vô định hình (5%) và tồn tại ở 1 pha duy nhất là Polyethylen- ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>



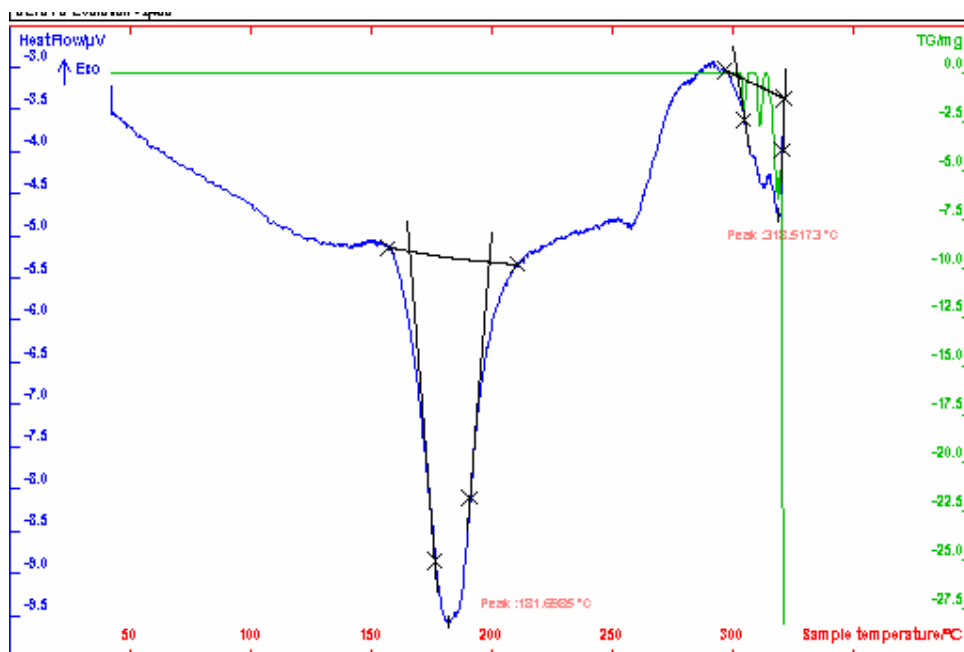
**Hình 39: Giản đồ XRD của mẫu nhựa trắng M9**

**Nhân xét:** Ba mẫu nhựa đen M5, M6, M9 (Hình 39) tương đối giống nhau, ngoài pha Polyethylen- ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>, còn tồn tại thêm Sciphenyl  $C_{36}H_{26}$ , và phần vô định hình không thể xác định được cấu trúc pha.

### 3.5. Xác định chuyển biến pha theo nhiệt độ



**Hình 40:** Đường cong phân tích nhiệt mẫu nhựa HDPE trắng M4



**Hình 41:** Đường cong phân tích nhiệt mẫu nhựa HDPE đen M9

Nhận xét: Phân tích nhiệt các mẫu nhựa từ M1 đến M9, 02 mẫu đại diện theo giản đồ (hình 40) (hình 41) cho kết quả khác nhau. Mẫu nhựa trắng M4 có 2 peak toả nhiệt ở nhiệt độ 387 và 573 $^{\circ}C$ , chuyển pha thủy tinh ở nhiệt độ thấp

240°C. Trong khi đối với mẫu nhựa đen M9 có 2 peak toả nhiệt ở nhiệt độ 181 và 313°C. Không nhìn thấy rõ chuyển pha thủy tinh.

### 3.6. Xác định tốc độ chảy lỏng của các mẫu HDPE

Đối với nhựa trắng chỉ số chảy có giá trị khoảng 14g/phút thấp hơn so với nhựa đen vào khoảng 21g/phút (bảng 5)

**Bảng 5 :** Chỉ số chảy lỏng của các nhựa M1 đến M9.

STT	Đơn vị	Giá trị
M1	(g/10phút)	14,3
M2	(g/10phút)	14,2
M3	(g/10phút)	14,4
M4	(g/10phút)	14,3
M5	(g/10phút)	18,5
M6	(g/10phút)	19,8
M7	(g/10phút)	20,5
M8	(g/10phút)	21,1
M9	(g/10phút)	21,3

### 3.7. Xác định tốc độ ăn mòn trong các môi trường

**Bảng 6:** Kết quả ăn mòn của các mẫu nhựa trắng M1 đến M4

STT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp thử	Đơn vị	Kết quả
1	Độ ăn mòn của axit hữu cơ ở nồng độ 5%	Ngâm trong dung dịch axit axêtic 5% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01
2	Độ ăn mòn của axit hữu cơ ở nồng độ 10%	Ngâm trong dung dịch axit axêtic 10% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01
3	Độ ăn mòn của Bazơ hữu cơ ở nồng độ 5%	Ngâm trong dung dịch Trimetylamin 5% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01

4	Độ ăn mòn của Bazơ hữu cơ ở nồng độ 10%	Ngâm trong dung dịch Trimetylamin 10% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01
---	---	--	---	-------

**Bảng 7 : Kết quả ăn mòn của các mẫu nhựa đen từ M5 đến M9**

STT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp thử	Đơn vị	Kết quả
1	Độ ăn mòn của axit hữu cơ ở nồng độ 5%	Ngâm trong dung dịch axit axêtic 5% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01
2	Độ ăn mòn của axit hữu cơ ở nồng độ 10%	Ngâm trong dung dịch axit axêtic 10% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01
3	Độ ăn mòn của Bazơ hữu cơ ở nồng độ 5%	Ngâm trong dung dịch Trimetylamin 5% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01
4	Độ ăn mòn của Bazơ hữu cơ ở nồng độ 10%	Ngâm trong dung dịch Trimetylamin 10% ở 60 <sup>0</sup> C trong 48 h	%	<0.01

**Nhân xét** : Kiểm tra độ ăn mòn của các mẫu nhựa trong các môi trường khác nhau với mẫu M1 đến M9 (bảng 6) và M9 (bảng 7) ta thấy nói chung các mẫu nhựa HDPE khá bền với các môi trường axit axetic và trong dung dịch Trimetylamin.

### **3.8. Xác định hàm lượng các bon đen trong các mẫu nhựa HDPE**

Phân tích hàm lượng các bon trong nhựa HDPE (>1%) (bảng 8) cho kết quả gần tương tự như các công trình đã từng công bố (từ 1-2,5%).

**Bảng 8 : Hàm lượng các bon đen trong nhựa trắng và đen M1 đến M9**

STT	Hàm lượng các bon đen, %			
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Kết quả trung bình

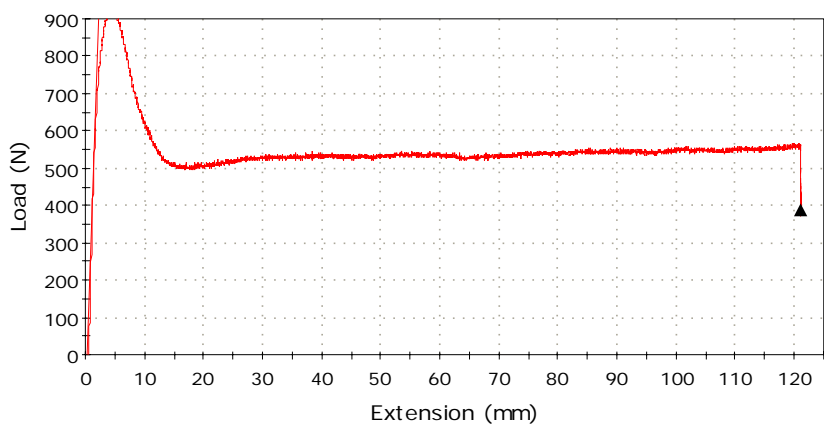
M1	1.05	1.15	1.13	1.110
M2	1.17	1.19	1.08	1.147
M3	1.07	1.10	1.11	1.093
M4	1.13	1.065	1.108	1.101
M5	2,01	1,98	1,96	1,983
M6	1,91	1,94	1,93	1,926
M7	1,88	1,86	1,84	1,86
M8	1,86	1,87	1,88	1,87
M9	1,97	1,96	1,98	1,97

### 3.9. Xác định giới hạn bền

Xác định giới hạn bền kéo của mẫu nhựa từ M3 đến M9 cho thấy giá trị như trong bảng 9. Giới hạn bền kéo và độ cứng của M9 cho kết quả thấp hơn so với các mẫu khác.

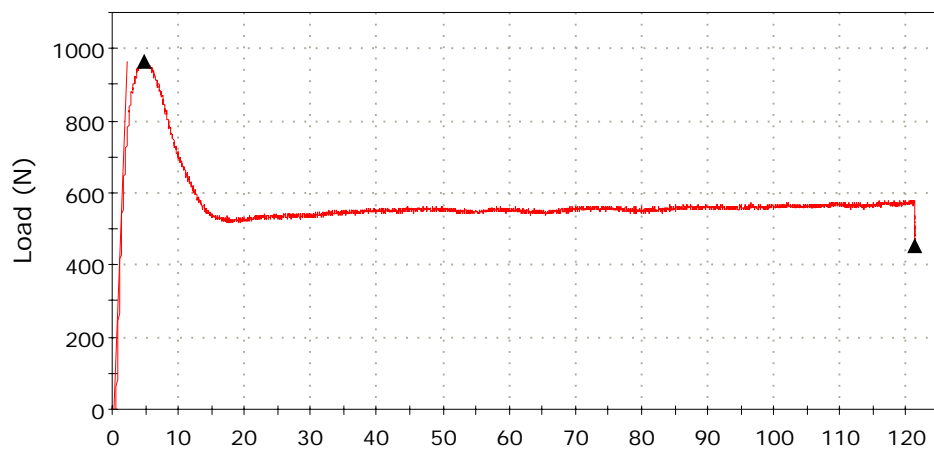
**Bảng 9 : Giới hạn bền kéo của M3 đến M9**

Giới hạn bền kéo (Mpa)				
M3	M4	M7	M8	M9
26,49	27,23	24,89	25,07	25,02

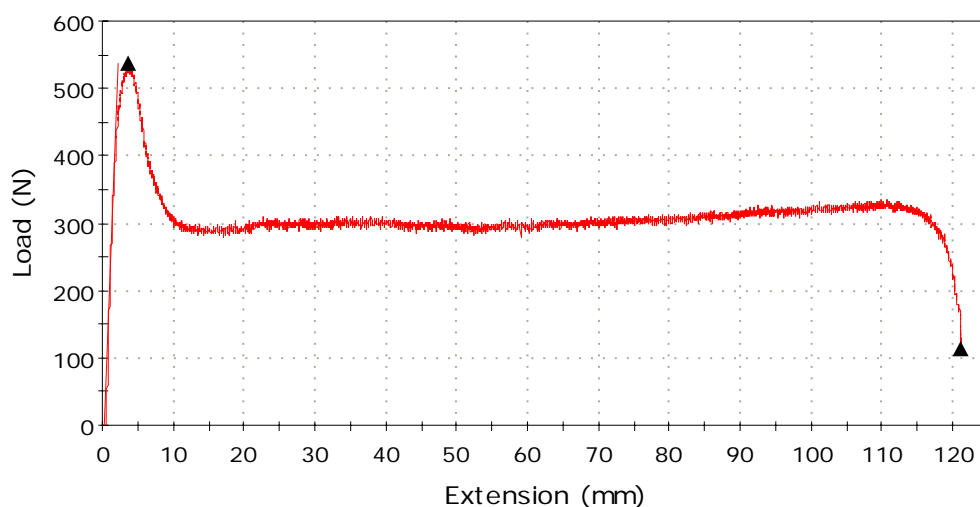


**Hình 42: Giới hạn bền kéo của M3**

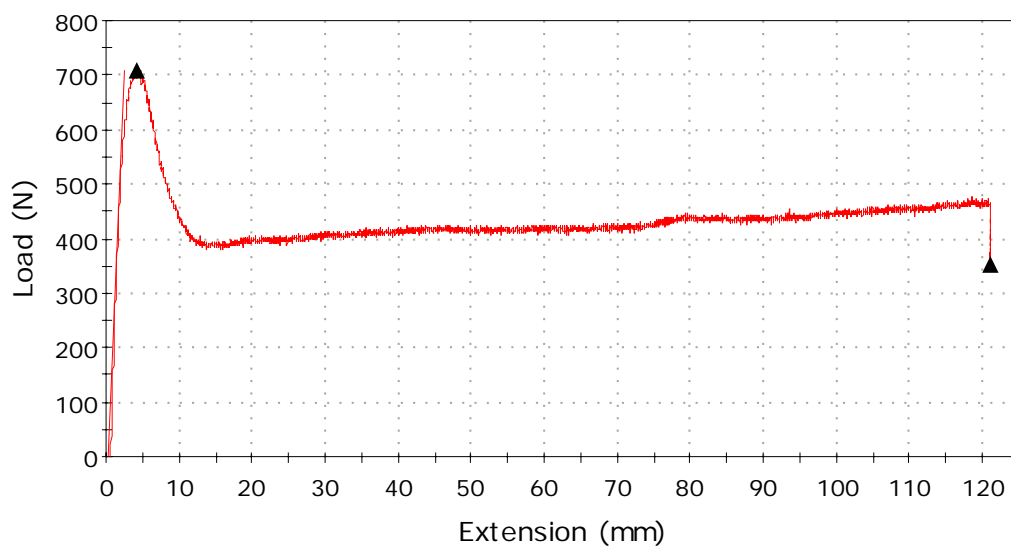




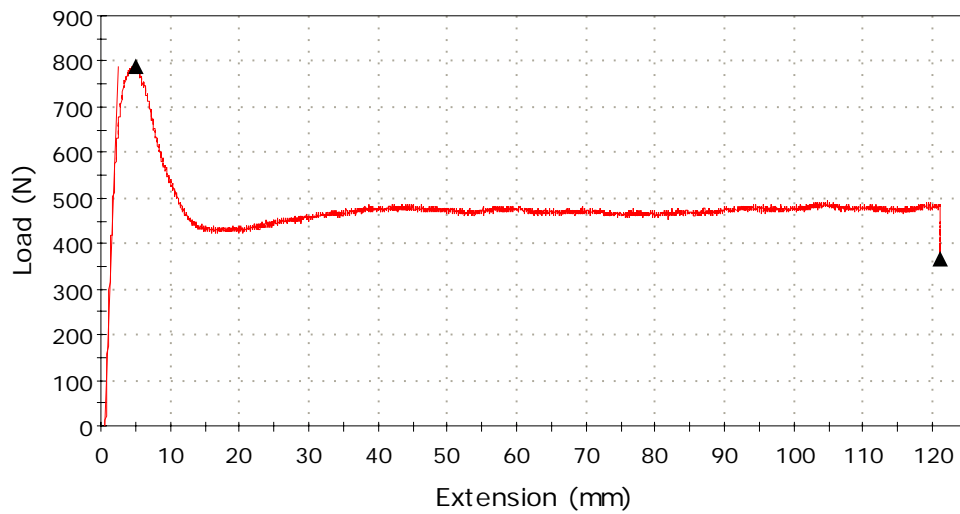
**Hình 43:** Giới hạn bền kéo của M4



**Hình 44:** Giới hạn bền kéo của M7



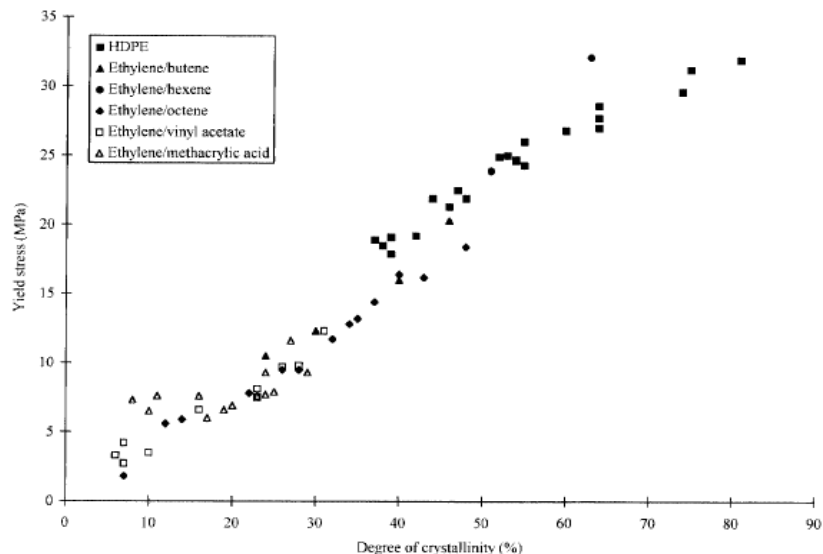
**Hình 45:** Giới hạn bền kéo của M8



**Hình 46: Giới hạn bền kéo của M9**

Trên thực tế qua giản đồ rất khó xác định điểm chảy và tiết diện mẫu tại điểm chảy. Chỉ xác định được giới hạn bền của mẫu, các mẫu HDPE với mức độ kết tinh xu hướng cao có giới hạn bền cao hơn các mẫu phân nhánh có cùng độ kết tinh. Giới hạn bền lớn nhất (~33MPa) có thể đạt được đối với mẫu có độ tinh thể xấp xỉ 95%. Trên mức kết tinh này các mẫu sẽ bị giòn hơn. Thực tế thử nghiệm đối với 9 mẫu nhựa trên thị trường không có mẫu nào đạt tới giới hạn bền như các lý thuyết đã được công bố.

Kết hợp với nghiên cứu xác định hàm lượng tinh thể trong mẫu, việc nghiên cứu giới hạn bền hoàn toàn tỷ lệ thuận với hàm lượng tinh thể tồn tại trong mẫu.



**Hình 47:** Đường cong giới hạn bền phụ thuộc vào độ kết tinh (theo tỷ trọng)  
đối với các mẫu HDPE khác nhau

### 3.10. Xác định biến đổi hình dạng trong điều kiện nhiệt độ

**Bảng 11:** Sự biến đổi hình dạng các mẫu từ M1-M9 khi cùng thử ở nhiệt độ  
100<sup>0</sup>C trong 1 giờ như sau:

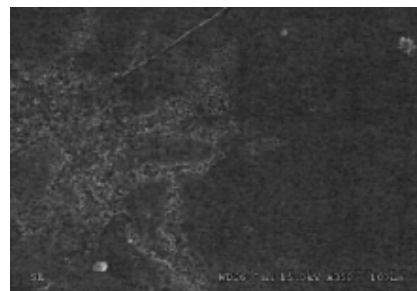
M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M9
0,02	0,022	0,012	0,021	0,023	0,015	0,013	0,019

### 3.11. Khảo sát ảnh hưởng phân tán các bon tới thời gian sử dụng

#### 3.11.1. Mẫu nghiên cứu chưa qua sử dụng



**Hình 48:** Nhựa tấm HDPE, độ phân tán tương đối đồng đều sau 1 năm ngoài môi trường

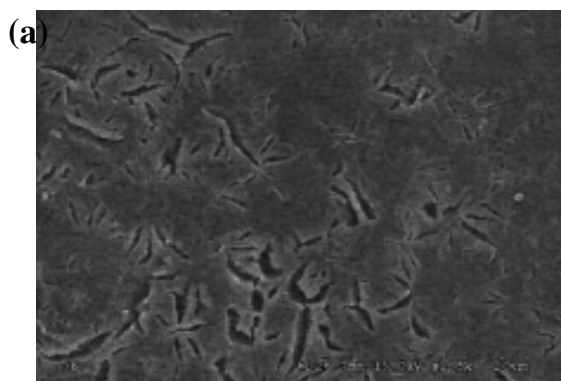


**Hình 49:** Nhựa tấm HDPE phân tán không đều sau 1 năm ngoài môi trường

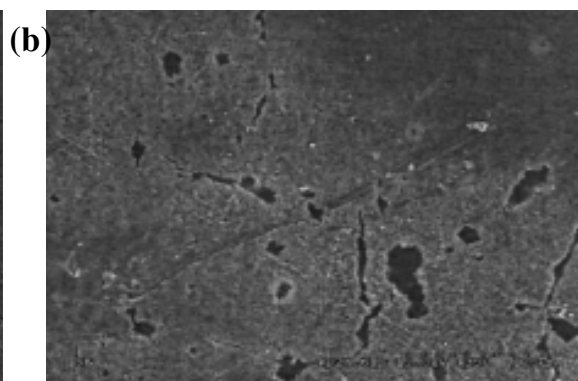
Xem xét cấu trúc vi mô của mẫu nhựa tấm HDPE sau 1 năm để ngoài môi trường, dưới các tác động của các điều kiện môi trường ta thấy đối với mẫu nhựa phân tán các bon đồng đều không có dấu hiệu bị lão hóa do tác dụng của tia cực tím (hình 48). Đối với mẫu nhựa các bon phân tán không đều sau 1 năm ngoài môi trường đã xuất hiện vết rạn trên bề mặt nhựa (hình 49). (Mẫu sử dụng được mua trên thị trường và nghiên cứu trong phòng thí nghiệm).

#### 3.11.2. Mẫu nghiên cứu đã qua sử dụng tại Công trình:

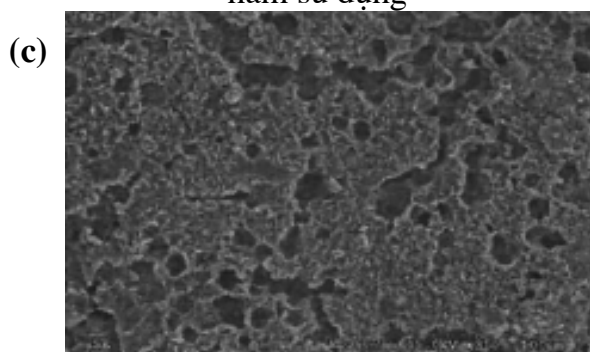
- Mẫu do Công ty Cổ phần Cầu 11 Thăng Long cung cấp và đã được sử dụng tại Công trình Cầu đường bộ Bắc Giang sau 5, 6 năm sử dụng và Dự án cầu Kim Thành –Lào Cai sau 3, 4 năm sử dụng.



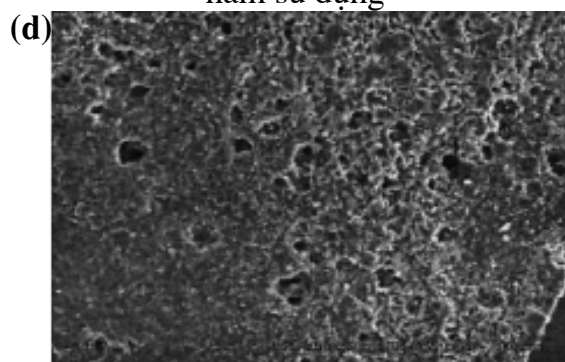
Mẫu HDPE phân tán đồng đều sau 3 năm sử dụng



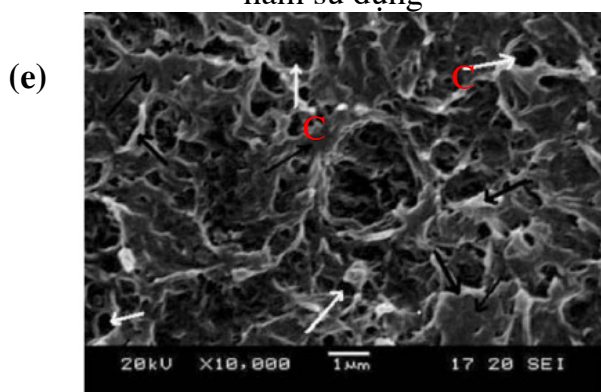
Mẫu HDPE phân tán không đều sau 3 năm sử dụng



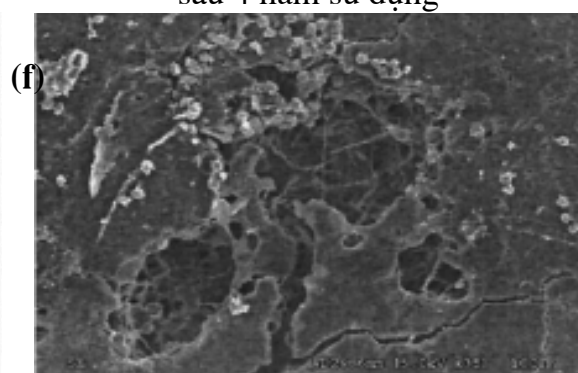
Nhựa HDPE phân tán đồng đều sau 4 năm sử dụng



Nhựa HDPE phân tán không đồng đều sau 4 năm sử dụng



Mẫu HDPE phân tán đồng đều sau 6 năm sử dụng



Mẫu HDPE phân tán không đồng đều sau 6 năm sử dụng

**Hình 50** Cấu trúc vi mô nhựa HDPE (a) (b) 3 năm; (c) (d) 4 năm; (e) (f) sau 6 năm sử dụng

Nhận xét : Hình 50 cho thấy cấu trúc vi mô của mẫu nhựa tấm HDPE sau 2, 3, 4, 5 và 6 năm sử dụng (hình 50(a-e)). Các vết rạn của mẫu nhựa HDPE phân tán các bon không đồng đều rộng hơn sau 3 năm sử dụng và tạo thành lỗ nhỏ trên bề mặt nhựa sau 4 năm sử dụng. Số lượng lỗ rỗng tăng dần sau 4, 5 năm sử dụng. Vết nứt dài xuất hiện sau 6 năm sử dụng. Đối với mẫu nhựa tấm khoảng

2% các bon phân tán đồng đều không thấy hiện tượng vết nứt trong mẫu sau 6 năm sử dụng ngoài trời (hình 50 c).

## CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN

Đề tài tập trung nghiên cứu bám sát nội dung đã đăng ký, tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của độ phân tán các bon trên nền nhựa HDPE, bên cạnh đó còn nghiên cứu cấu trúc pha và hàm lượng tinh thể trong các mẫu HDPE ảnh hưởng đến các tính chất cơ lý của vật liệu.

Độ phân tán các hạt các bon đen trên nền nhựa ảnh hưởng tới tuổi thọ của vật liệu, tại các mẫu có độ phân tán các bon không đồng đều xuất hiện các vết rạn sau hơn 3 năm sử dụng và tạo thành lỗ nhỏ trên bề mặt sau 4 năm sử dụng. Số lượng lỗ rỗ tăng dần sau 4, 5 năm sử dụng. Vết nứt dài xuất hiện sau 6 năm sử dụng.

Sử dụng các mẫu đã qua sử dụng, các kết quả nghiên cứu của đề tài cho thấy, các loại HDPE có độ phân tán các bon trên nền nhựa ảnh hưởng tới tuổi thọ của vật liệu. Tại các mẫu có độ phân tán các bon không đồng đều xuất hiện các vết rạn sau hơn 3 năm sử dụng và tạo thành các lỗ nhỏ trên bề mặt sau 4 năm sử dụng. Số lượng lỗ rỗ tăng dần sau 4,5 năm sử dụng. Vết nứt dài xuất hiện sau 6 năm sử dụng.

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy các mẫu HDPE với mức độ kết tinh xu hướng cao có giới hạn bền cao hơn các mẫu có độ kết tinh thấp. Về lý thuyết, giới hạn bền lớn nhất có thể đạt tới xấp xỉ 33 Mpa đối với mẫu có độ tinh thể xấp xỉ 95%. Nhưng trên thực tế nghiên cứu các mẫu HDPE trên thị trường thì không có mẫu nào đạt được giới hạn bền như lý thuyết.

Bên cạnh đó trong các mẫu HDPE độ cứng phụ thuộc vào độ tinh thể, độ cứng của mẫu tăng lên với độ tăng của độ kết tinh đã được chứng minh bằng các kết quả thực nghiệm.

## **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

### **TIẾNG VIỆT**

- 1- Hoá hữu cơ - Nguyễn Văn Khiêm , ĐHTH Hà Nội
- 2- Tuyển tập các công trình hội nghị khoa học và công nghệ hoá hữu cơ- Nhiều tác giả- Tạp chí Khoa học công nghệ
- 3- Hoá hữu cơ hiện đại – Hồ Viết Quý- Đại học sư phạm Hà Nội
- 4- Cơ sở lý thuyết hoá học – Lê Minh Đức – Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật 2003

### **TIẾNG ANH**

- 1- ASTM D6693-04, standard Test method for dertermining Tensile Properties of Nonreinforced Polyethylence
- 2- ASTM 3350, standard specification for polyethylence, plastic
- 3- ASTM 1603 standard test method for carbon black content
- 4- ASTM 3895 standard test method for carbon induction time of polyethylen by differential scaning calorimetry
- 5- ASTM 1505, standard test method for density of plastic by the density gradient technique
- 6- AS 1049, standard for distribution of carbon black contrent of polyethylen