

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME PHÂN HỦY SINH HỌC TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYLACTIC AXIT GIA CƯỜNG BẰNG SỢI NỨA (*NEOHOUSAEUA DULLOOA*)

## PHẦN I - ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐẾN TÍNH CHẤT SỢI NỨA DÙNG ĐỂ CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME PHÂN HỦY SINH HỌC

Đến Tòa soạn 12-5-2008

TRẦN VĂN DIỆU, ĐOÀN THỊ YẾN OANH, NGUYỄN PHẠM DUY LINH, LÊ ĐỨC LƯỢNG

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Trường ĐHBK Hà Nội

### SUMMARY

*Neohouzeaua dullooa* fibers were prepared by mechanical method. Its composition and morphology of fibers were studied. The analytical result shown most of hemicelluloses and lignin were removed. FTIR spectroscopy shows that strong sharp peak in the untreated bamboo spectrum at about  $1736\text{ cm}^{-1}$  corresponding to carbonyl group (C=O), but this peak disappeared in alkaline treated bamboo spectrum. Bamboo fiber reinforced polylactic acid composites have been prepared by 40% fiber contents. The mechanical properties of composite were also tested.

### I - MỞ ĐẦU

Ngày nay vật liệu polyme phân hủy sinh học ngày càng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu vì chúng không gây ra tác động xấu với môi trường sinh thái. Tuy nhiên, hầu hết các vật liệu polyme phân hủy sinh học được chế tạo từ nhựa nền và chất gia cường có khả năng phân hủy sinh học thường có giá thành đắt hơn vật liệu plastic truyền thống. Trong những năm gần đây, nguồn sợi tự nhiên đã được nhiều nhà khoa học chú ý đến do cây cho sợi phát triển nhanh và có khả năng tái tạo. Tre nứa có độ bền riêng lớn, nhất là theo chiều dọc sợi và tỉ trọng nhỏ nên còn được gọi là "sợi thủy tinh tự nhiên" [1-3]. Nhưng trên thực tế việc sử dụng sợi tre nứa làm vật liệu gia cường vẫn còn gặp khó khăn như độ hút ẩm lớn, liên kết sợi nhựa phụ thuộc nhiều vào tính chất bề mặt sợi...[4,5,7,8]. Chính vì vậy, việc chế tạo sợi, biến tính sợi và ứng dụng làm chất gia cường cho vật liệu polyme phân hủy sinh học là những hướng nghiên cứu

đang được quan tâm. Để khắc phục những nhược điểm nêu trên và tăng cường khả năng liên kết giữa nhựa nền và sợi gia cường, đã tiến hành đánh giá ảnh hưởng của phương pháp xử lý đến tính chất sợi nứa dùng để chế tạo vật liệu polyme phân hủy sinh học.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Nguyên liệu

- Nhựa polylactic axit của hãng Nature Works @ PLLA polymer 2002 D (Mỹ), sản phẩm ở dạng hạt của Nature Works LLC, tỷ trọng  $1,24\text{ g/cm}^3$ , nhiệt độ nóng chảy  $160-180^\circ\text{C}$ .

- Nứa tươi của tỉnh Thanh Hóa, có hàm lượng phân tro 2,61%;

- NaOH kỹ thuật (Trung Quốc).

#### 2. Phương pháp gia công

a) Phương pháp chế tạo sợi nứa

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Tính chất của sợi nứa

##### a) Xác định hàm ẩm của sợi nứa

Hàm ẩm của sợi nứa chế tạo theo các phương pháp nêu trên có ký hiệu SN0, SN1, SN2 và SN3 trình bày ở bảng 1.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, loại sợi SN1 sau khi xử lý bằng dung dịch kiềm 0,1N, 72 giờ ở nhiệt độ phòng có độ hút ẩm cao nhất. Có thể sau khi xử lý đã loại bớt một phần tạp chất trên bề mặt sợi và số lượng nhóm -OH trên bề mặt cao hơn so với ba loại sợi nêu trên nên khả năng hút ẩm lớn hơn.

Bảng 1: Hàm ẩm của sợi nứa trước và sau khi xử lý kiềm

Loại sợi	Hàm ẩm, %
SN0	11,1181
SN1	18,3964
SN2	14,5297
SN3	11,8947

##### b) Xác định độ bền kéo của sợi

Đã khảo sát bốn loại sợi nứa SN0, SN1, SN2 và SN3 mỗi loại 50 mẫu đo. Kết quả trình bày trên hình 1.

Từ hình 1 nhận thấy, độ bền của sợi SN1 và SN2 lớn hơn loại SN0 lần lượt là 30,74% và 18,37%. Đó là sau khi sợi được xử lý kiềm thì một phần lignin và hemixenlulo bị tách ra, do đó các sợi dễ dàng định hướng theo hướng kéo và sự phân bố tải trọng trong bó sợi tốt hơn nên độ bền kéo của loại sợi SN1 lớn hơn loại chưa được xử lý kiềm. Sợi SN3 có độ bền kéo thấp hơn so với SN0, có thể do điều kiện tách sợi chưa đạt tối ưu. Từ kết quả này, đã lựa chọn loại SN0 và SN1 để so sánh và làm các thí nghiệm tiếp theo.

Xác suất tích tụ độ bền kéo của hai loại sợi nứa SN0 và SN1 được trình bày trên hình 2. Từ hình 2 nhận thấy, đối với loại sợi SN0, độ bền kéo tập trung trong khoảng từ 100 đến 300 MPa

Nứa tươi được cắt và chẻ thành thanh dài, được cán trên máy cán hai trục và cào tách có ký hiệu SN0. Sợi xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1 N, trong 72 giờ ở nhiệt độ phòng có ký hiệu SN1 [5, 6]; sợi nứa xử lý bằng dung dịch NaOH 1 N, ở nhiệt độ 90°C trong 2 giờ có ký hiệu SN2 và sợi nứa tách nõ bằng hơi nước có ký hiệu SN3 [7]. Sợi nứa sau khi xử lý trong dung dịch NaOH được rửa sạch bằng nước, phơi và sấy khô, sau đó ép thành các tấm mat để chế tạo vật liệu compozit.

##### b) Phương pháp chế tạo vật liệu compozit

Vật liệu compozit được ép nóng trong khuôn trên máy ép Gotech 30 tấn (Đài Loan) ở nhiệt độ 170°C, áp lực 50 kG/cm<sup>2</sup> trong 25 phút.

#### 3. Các phương pháp xác định tính chất

##### a) Tính chất của sợi

- Độ bền kéo của sợi nứa xác định trên máy kéo sợi LLoyd, 0,5 KN (Anh), tốc độ kéo 5 mm/phút.

- Độ bền bám dính của sợi và nhựa xác định trên máy LLoyd 0,5 KN (Anh), tốc độ kéo 2 mm/phút.

- Đường kính sợi xác định bằng kính hiển vi quang học với độ phóng đại 1000 lần.

- Thành phần hoá học bề mặt sợi nghiên cứu thông qua phân tích phổ hồng ngoại IR trên máy Tensor 27 của hãng Bruker (Mỹ) với độ phân giải 4 cm<sup>-1</sup>.

##### b) Tính chất của vật liệu compozit

- Độ bền kéo xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1 trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ). Tốc độ kéo 5 mm/phút ở 25°C, độ ẩm 75%.

- Độ bền uốn xác định theo tiêu chuẩn ISO 178-1993 trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ). Tốc độ uốn 5 mm/phút ở 25°C, độ ẩm 75%.

- Độ bền va đập xác định theo tiêu chuẩn ISO 179-1993 trên máy Radmanna ITR-2000 (Úc).

- Cấu trúc hình thái của sợi và vật liệu xác định bằng phương pháp chụp ảnh trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JMS 6360 LV (Nhật Bản).

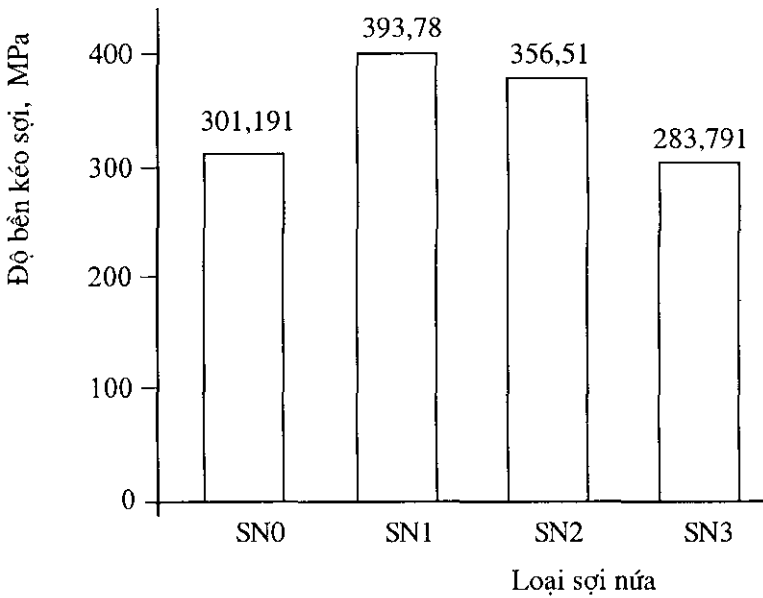
còn đối với sợi SN1, độ bền kéo phân bố trong khoảng rộng hơn từ 100 đến 400 MPa.

c) Cấu trúc bề mặt sợi nứa trước và sau khi xử lý kiềm

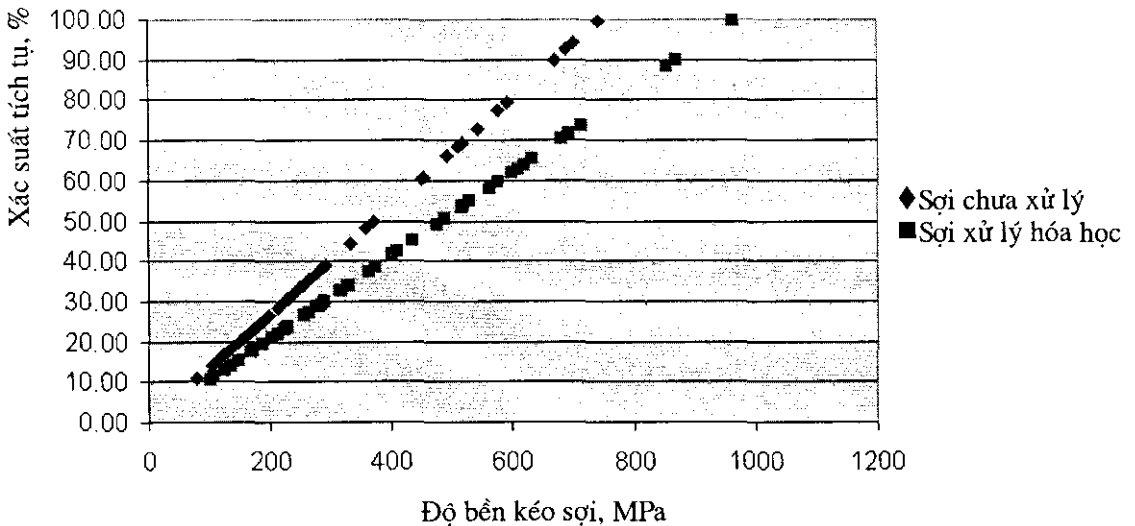
Bề mặt sợi nứa trước và sau khi xử lý kiềm trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 cho thấy, sợi nứa loại SN1 sau khi

xử lý kiềm có bề mặt đồng nhất hơn so với các loại còn lại chúng tỏ trong quá trình xử lý đã loại bỏ được một phần lớn lignin và hemixenlulo và các tạp chất khác trên bề mặt sợi do đó làm thay đổi đáng kể không những cấu trúc bề mặt sợi mà còn cả thành phần hoá học của sợi. Kết quả này có thể làm sợi có thể thấm nhựa tốt hơn và tăng khả năng bám dính giữa sợi và nhựa.



Hình 1: Độ bền kéo trung bình của 4 loại sợi nứa

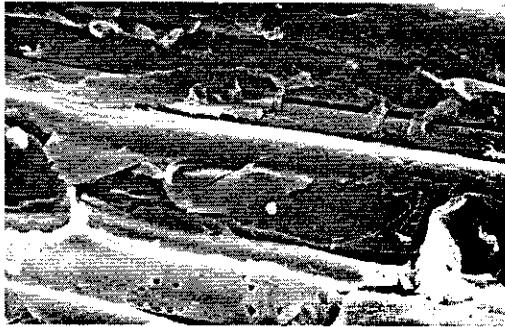


Hình 2: Xác suất tích tụ độ bền kéo của sợi SN0 và SN1

Sự thay đổi thành phần bề mặt sợi nứa được thể hiện rất rõ qua phân tích phổ hồng ngoại. Kết quả phân tích được trình bày ở hình 4.

Từ hình 4 nhận thấy, sự tồn tại đỉnh hấp thụ

1736  $\text{cm}^{-1}$  rõ nét trên phổ hồng ngoại của sợi nứa chưa xử lý, đỉnh hấp thụ này đặc trưng cho liên kết C=O của hemixenlulo và lignin nhưng nó đã không xuất hiện trong phổ hấp thụ của sợi đã xử lý SN1.



Sợi nứa chưa xử lý



Sợi nứa xử lý kiềm 0,1N, 72 giờ

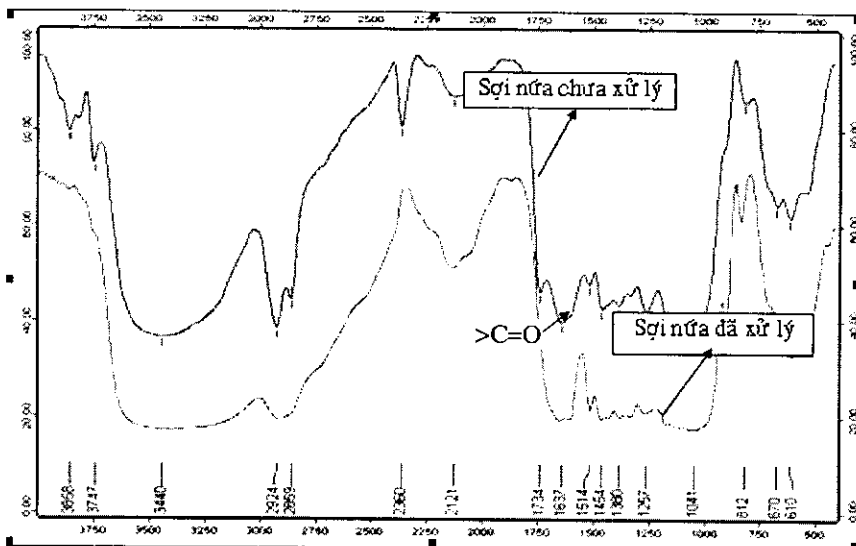


Sợi nứa tách nổ hơi nước



Sợi nứa xử lý kiềm nóng 1N, 90°C, 2 giờ

Hình 3: Ảnh SEM của bề mặt sợi nứa trước và sau khi xử lý kiềm



Hình 4: Phổ IR của sợi nứa SN0 và SN1

*d) Độ bám dính giữa nhựa polylactic axit (PLA) và sợi nứa*

Độ bám dính giữa sợi nứa và nhựa PLA thể hiện ở độ bền trượt trình bày ở bảng 2.

Kết quả bảng 2 cho thấy, loại sợi SN1 có độ bám dính tốt hơn so với các loại sợi còn lại và cao hơn 57,3% so với SN0.

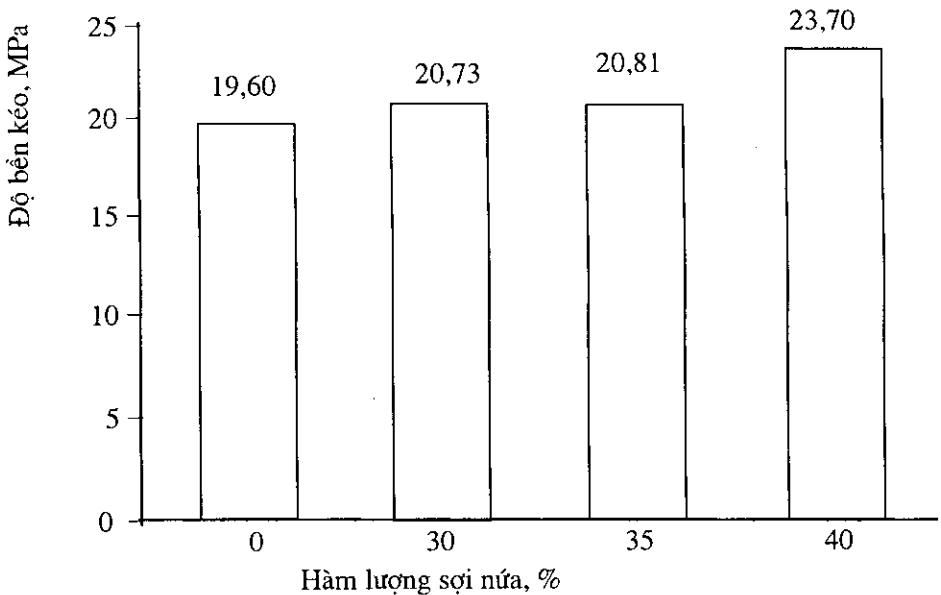
**2. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ sợi/nhựa đến tính chất của vật liệu compozit**

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ giữa sợi/nhựa đến tính chất của vật liệu compozit, hàm lượng mat nứa thay đổi từ 30 đến

40% khối lượng. Độ bền kéo, uốn và độ va đập của các mẫu vật liệu trình bày trên hình 5, 6 và 7.

*Bảng 2: Độ bám dính trung bình giữa sợi nứa và nhựa PLA*

Loại sợi	Độ bền trượt, MPa
SN0	2,11
SN1	3,32
SN2	2,98
SN3	3,07



*Hình 5: Độ bền kéo của vật liệu compozit PLA-sợi nứa*

Từ các hình 5 và 6 cho thấy, khi tăng hàm lượng sợi nứa thì độ bền của vật liệu compozit tăng và đạt giá trị cao nhất ở 40%. Đó có thể là do hàm lượng mat nứa tăng làm khả năng tiếp nhận ứng suất nội của vật liệu tăng theo. Như vậy, về lý thuyết còn có khả năng tăng hàm lượng sợi nứa trong vật liệu compozit. Tuy nhiên, ở hàm lượng sợi nứa tăng đến 50% thì vật liệu compozit nhận được không đồng nhất do PLA có tính chảy kém.

**IV - KẾT LUẬN**

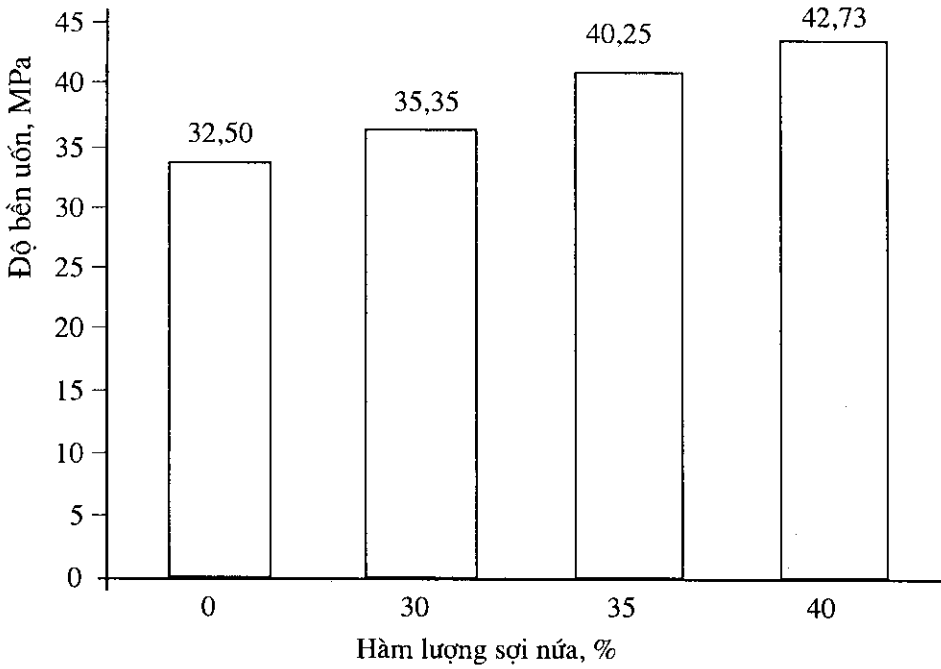
1. Đã tiến hành xử lý sợi nứa theo một số

phương pháp: xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong 72 giờ ở nhiệt độ phòng (SN1) và sợi nứa xử lý bằng NaOH 1 N, 2 giờ ở nhiệt độ 90°C (SN2). Kết quả cho thấy, loại sợi SN1 có độ bền kéo 393,78 MPa, tăng 30,7% so với sợi chưa xử lý.

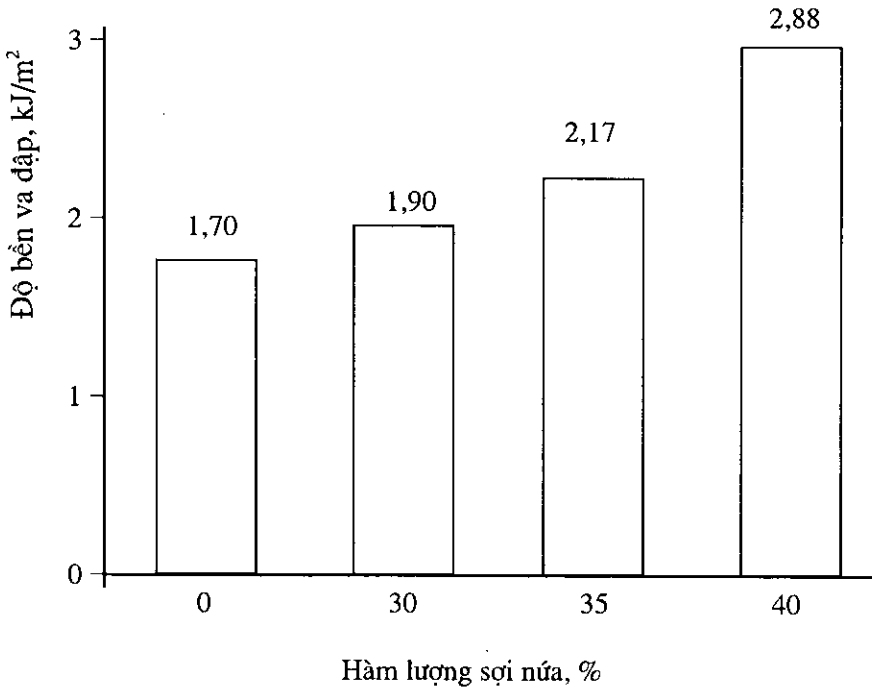
2. Đã chế tạo vật liệu compozit bằng cách sắp xếp xen kẽ các tấm nhựa PLA và mat nứa, ép ở nhiệt độ 170°C, lực ép 50 KG/cm<sup>2</sup>, thời gian ép 25 phút.

3. Đã khảo sát ảnh hưởng hàm lượng của sợi nứa đến tính chất cơ học của vật liệu PC. Với hàm lượng sợi 40%, vật liệu compozit có độ bền

kéo 23,70 MPa, độ bền uốn 42,73 MPa và độ bền va đập 2,88 kJ/m<sup>2</sup>.



Hình 6: Độ bền uốn của vật liệu composit PLA-sợi nứa



Hình 7: Độ bền va đập của vật liệu composit PLA-sợi nứa

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Vĩnh Diệu, Trần Trung Lê. Môi trường trong gia công chất dẻo và composit, Nxb. Bách khoa-Hà Nội (2006).
2. Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Thị Thuý. Tạp chí Hóa học, T. 45, số 5A, 100 - 103 (2007).
3. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Tuyết Mai, Trần Hải Ninh. Tạp chí Hóa học, T. 45, số 5A, 170 - 175 (2007).
4. Abhijit P. Deshpande, M. Bhaskar Rao, C. Lakshmana Rao. Extraction of Bamboo Fibers and their Use as Reinforcement in Polymeric Composite. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 76, 83 - 92 (2000).
5. Nguyễn Thị Thuý. Luận văn cao học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2006).
6. Ryoko Tokoro, Kazuya Okubo, Toru Fujii, and Tran Vinh Dieu. Appropriate bamboo fiber shape to improve mechanical properties of polylactic acid under dry and high humidity condition. *Proceedings of 4<sup>th</sup> International Workshop on Green Composites*. September 14 - 15 (2006), Tokyo Japan, 17 - 22.
7. Kyoko Tokoro. Graduation Student thesis. Appropriate bamboo fiber shape to improve mechanicals properties of polylactic acid, Japan (2006).
8. Tran Vinh Dieu, Bui Chuong, Nguyen Huy Tung, Phan Thi Minh Ngoc, Nguyen Pham Duy Linh, Pham Gia Huan, Nguyen Thi Thuy, Tran Kim Dung, Tran Hai Ninh. Research and application of bamboo and jute fibers reinforced polymer composites in Vietnam. *Memorial Symposium for R&D centre of Bamboo Resources at Doshisha University, Japan* (2008).