

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ SỢI ĐAY BẰNG DUNG DỊCH KIỀM SỬ DỤNG LÀM CHẤT GIA CƯỜNG CHO POLYAMIDE 11

Đến tòa soạn 23-03-2021

**Phạm Quốc Tuấn, Đỗ Văn Công, Nguyễn Vũ Giang, Trần Hữu Trung,
Đỗ Quang Thắm, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Thị Thái**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phạm Quốc Tuấn, Mai Văn Tiến

Khoa Môi trường, Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Nguyễn Thị Hương

Khoa Hóa học, Đại học Công nghiệp Hà Nội

SUMMARY

STUDY ON TREATMENT OF JUTE FIBRES BYALKALINE SOLUTION USING AS A REINFORCING FILLER FOR POLYAMIDE 11

Green materials from natural fibres and natural originated polymers have been attracting much attention due to they are environmentally friendly and their many advantages. Jute is one of the most popular and widely applied natural fibres in many fields, including in the manufacture of composite materials with the role as a reinforcement. Inorder to improve the interactions and adhesion with polymer matrices, the surface treatment and modification of jute fibres are extremely necessary. In this study, jute fibres are treated by alkaline solution under high temperature to accelerate the reaction rate. After being treated, the cellulose content grew up, tensile strength and Young's modulus of the jute fibres increases 58 %. Besides, the alkaline treatment made the surface of jute fibres become rougher and enhanced their thermal stability. Preliminary investigation in mechanical properties showed that the jute fibre treatment increased considerably tensile strength, Young's modulus and hardness of polyamide 11/jute composite,

Keywords: jute fibres, alkaline treatment, polyamide 11, composites.

1. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, nhằm giải quyết vấn nạn ô nhiễm môi trường do rác thải nhựa gây ra, việc nghiên cứu và sử dụng các vật liệu có nguồn gốc tự nhiên nhận được sự quan tâm rất lớn của các nhà khoa học. Trong số các vật liệu này, sợi tự nhiên và nhựa có nguồn gốc tự nhiên đang trở thành những vật liệu xanh đầy hấp dẫn không chỉ bởi thân thiện với môi trường mà còn bởi những tính chất ưu việt của chúng. Sợi đay là một trong số các sợi tự nhiên được sử dụng nhiều nhất từ trước đến nay với

nhiều ưu điểm nổi bật như độ bền kéo đứt cao, giãn ít, cách nhiệt, cách âm, cách điện tốt; không bị mài mòn, đặc biệt giá thành rất rẻ và có khối lượng riêng nhỏ nên độ bền riêng và độ cứng cao hơn sợi thủy tinh và một số sợi tự nhiên khác [1]. Nhiều nghiên cứu trong và ngoài nước đã chỉ ra sợi đay có thể dùng để gia cường cho nhiều loại polyme khác nhau như polypropylen [2], polyetylen [3], poly(axit lactic) [4], polystyren [5], epoxy [6]... Một trong những trở ngại khi sử dụng sợi đay gia cường cho các polyme là sự tương thích giữa 2

thành phần nền và sợi cũng như một số nhược điểm của sợi như khả năng hấp thụ ẩm gây trương nở sợi; chống cháy kém, dễ bị phân hủy khi ở nhiệt độ cao. Trong đó, khả năng tương tác, tương thích và bám dính giữa sợi và nền polyme đóng vai trò quan trọng, quyết định đến tính chất của vật liệu composite. Phụ thuộc vào từng nền polyme mà sợi đay được xử lý hay biến tính bề mặt bằng các tác nhân khác nhau nhằm tăng sự tương tác và cải thiện tính chất của vật liệu thu được.

Xử lý sợi đay có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, chủ yếu là các phương pháp vật lý và hóa học. Các phương pháp xử lý sợi đay bằng vật lý thường dùng là xử lý plasma và xử lý điện hoa. Trong khi xử lý bằng hóa học thường dùng các chất có khả năng gây thủy phân như NaOH, HCl hoặc các chất có khả năng oxy hóa nhằm làm giảm hàm lượng các thành phần vô định hình như hemicellulose, lignin... giúp tăng hàm lượng cellulose, tăng khả năng tương thích và bám dính giữa sợi và polyme nền. Trong số các phương pháp này, xử lý bằng dung dịch kiềm được sử dụng phổ biến hơn cả. Saha và cộng sự đã chỉ ra rằng xử lý sợi đay bằng dung dịch NaOH 4% ở nhiệt độ phòng làm tăng 50% độ bền kéo đứt và 54% độ đàn hồi khi đứt của sợi [7]. Trong khi kết quả nghiên cứu của Nguyễn Minh Hải và cộng sự đã chỉ ra rằng xử lý sợi đay bằng dung dịch NaOH 2% trong 24 giờ có thể cải thiện 40% độ bền kéo đứt, 9% Young mô đun cho composite polypropylen/sợi đay so với composite sử dụng sợi đay chưa được xử lý [2].

Mặc dù đã có nhiều nghiên cứu xử lý và biến tính sợi đay để dùng làm gia cường cho các composite trên cơ sở nền polyme. Tuy nhiên đến nay, các công trình nghiên cứu sử dụng sợi đay làm gia cường cho polyamide 11 (PA11) chưa được nghiên cứu. Đây là polyamide có nguồn gốc từ dầu cây thầu dầu với nhiều ưu điểm tốt như bền thời tiết; có khả năng kháng UV, kháng hóa chất tốt, đặc biệt với các hydrocacbon; dễ dàng chế tạo bằng các

phương pháp truyền thống như đùn, ép, thổi khuôn; chịu mài mòn tốt và chống rạn nứt [8]. Việc sử dụng sợi đay làm gia cường cho polyme này hứa hẹn cải thiện khả năng va đập, chống mài mòn và hạ thấp giá thành của vật liệu. Trong nghiên cứu này, sợi đay được xử lý bằng dung dịch kiềm ở nhiệt độ cao nhằm rút ngắn thời gian cũng như tăng hiệu quả xử lý sợi. Bên cạnh đó, dựa trên kết quả khảo sát sơ bộ tính chất cơ học của composite PA11/sợi đay có thể đánh giá hiệu quả của việc xử lý sợi cũng như định hướng các nghiên cứu tiếp theo trong xử lý và sử dụng các tác nhân biến tính nhằm cải thiện tính chất của vật liệu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Sợi đay được thu hoạch tại xã Nam Thắng, huyện Tiền Hải, tỉnh Thái Bình. Thân đay được ngâm trong nước 15 ngày, sau đó được giữ, rửa để tách lấy sợi, cuối cùng được phơi khô ngoài tự nhiên. Nhựa polyamide 11 (PA11) là sản phẩm thương mại của tập đoàn Arkema Rilsan chi nhánh tại Trung Quốc (Arkema China), tên thương mại BESNO TL, có chỉ số chảy theo thể tích (MVR) 1,0 cm³/10 phút (ở 235 °C, tải trọng 2,16kg), nhiệt độ chảy mềm 189 °C, khối lượng riêng 1,02 g/cm³ và độ hút ẩm 0,3%. Ngoài ra, NaOH dạng rắn (độ tinh khiết 98%), dung dịch HCl 37,5%, dung dịch NaClO 8% là các hóa chất xuất xứ từ Trung Quốc được sử dụng trong nghiên cứu.

2.2. Xử lý sợi đay bằng dung dịch NaOH

Sợi đay ban đầu (u-jute) được tách thành các sợi đơn bằng chải lược trước khi được sấy trong tủ sấy ở 90 °C trong 2 giờ. Sau đó, chúng được ngâm vào trong dung dịch NaOH trong các điều kiện khác nhau về nồng độ dung dịch, nhiệt độ và thời gian. Tốc độ khuấy được giữ không đổi và liên tục với tốc độ 100 vòng/phút bằng máy khuấy cơ. Sau khi ngâm, sợi được vớt ra và rửa sạch nhiều lần, lần lượt dưới vòi nước sạch và nước cất đến khi đạt môi trường trung tính (pH = 7). Sợi đay tiếp tục được ngâm trong nước cất thêm 24 giờ nữa để các

dung dịch NaOH len lõi sâu bên trong thớ sợi được nhả hết ra ngoài, sau đó được rửa và để khô ngoài tự nhiên trước khi được sấy khô trong tủ sấy ở 105 °C đến khối lượng không đổi, thu được sợi được xử lý (t-jute).

2.3. Xác định hàm lượng cellulose

Cân một lượng chính xác 1-2 gam sợi đay khô cho vào bình tam giác 500 mL, đưa vào bình 200 mL dung dịch NaOH 0,5% và lắp ống sinh hàn đun hồi lưu trong 30 phút kể từ lúc sôi. Lọc chất rắn qua giấy lọc và rửa chất rắn thu được với dung dịch NaOH nóng. Tiếp tục cho chất rắn thu được tác dụng với 10 mL HCl 10%, sau đó nhỏ từng giọt cho đến hết 10 mL dung dịch NaClO trong điều kiện khuấy đều. Sau phản ứng, để yên hỗn hợp trong 5 phút rồi lọc qua giấy lọc để thu chất rắn. Cho chất rắn tiếp tục tác dụng với NaOH 0,5% ở nhiệt độ 40 °C. Để yên vài phút và lọc chất rắn. Làm lặp lại 2 lần nữa để thu được cellulose trắng. Sau cùng, rửa sạch cellulose thu được bằng nước sôi. Sấy khô và cân trọng lượng cellulose thu được [10]. Hàm lượng cellulose trong sợi đay X(%) được tính theo công thức sau:

$$X(\%) = \frac{a \times 100}{m}$$

Trong đó: a và m lần lượt là khối lượng cellulose thu được (g) và khối lượng mẫu sợi đay (g)

2.4. Chế tạo vật liệu composite PA/sợi đay

Hạt nhựa PA11 và sợi đay (ban đầu và sau khi được xử lý) theo tỷ lệ 80/20 được trộn với nhau ở trạng thái nóng chảy trên máy trộn nội Haake ở nhiệt độ 205 °C, tốc độ trộn 50 vòng/phút và trộn trong 7 phút.

Sau khi trộn, hỗn hợp nóng chảy được lấy ra khỏi buồng trộn và nhanh chóng ép thành tấm phẳng trên thiết bị ép thủy lực Tokyoseiki đã được gia nhiệt trước ở 200 °C, áp lực 75 MPa trong khuôn ép dày 2 mm. Mẫu chế tạo được được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ để mẫu ổn định trước khi được phân tích các tính chất đặc trưng.

2.5. Các phương pháp phân tích, đánh giá

- *Tính chất cơ học*: Độ bền kéo đứt, độ giãn dài và mô đun đàn hồi Young của sợi đay và composite PA11/sợi đay được xác định bằng máy đo cơ tính đa năng Zwick Z2.5 theo tiêu chuẩn ASTM DIN 53503, sử dụng tốc độ kéo 50 mm/phút đối với các mẫu composite và 5 mm/phút đối với các sợi đay đơn. Kết quả đo cơ tính của các composite là trung bình của ít nhất 3 mẫu đo, trong khi đối với sợi đay là kết quả trung bình của ít nhất 10 sợi đay đơn.

- *Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)*:

Các mẫu sợi đay trước và sau khi được xử lý được ép viên với KBr và được chụp phổ FTIR trên máy NEXUS 670 với số lần quét 8, độ phân giải 8 cm⁻¹ và được chụp trong dải số sóng từ 400 cm⁻¹ đến 4000 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng.

- *Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử (SEM)*:

Ảnh SEM của sợi đay và vật liệu composite được chụp bằng thiết bị JSM- 6510LV. Bề mặt sợi và bề mặt đứt gãy khi bị kéo đứt của mẫu composite được phủ bạc trước khi chụp.

- *Phương pháp phân tích nhiệt-khối lượng (TGA)*:

Các mẫu sợi đay và vật liệu composite được đo trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TG209F1 trong môi trường không khí, đo từ nhiệt độ phòng tới 800 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

Tất cả các thí nghiệm đều được thực hiện và đo trên các thiết bị của Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện xử lý sợi đay bằng dung dịch NaOH

Quá trình xử lý sợi đay bằng dung dịch NaOH chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố, trong đó nồng độ dung dịch, nhiệt độ, thời gian xử lý là 3 yếu tố quan trọng nhất. Bảng 1 thể hiện kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH đến mất khối lượng, hàm lượng cellulose và các tính chất cơ học của sợi đay, trong đó, nhiệt độ và thời gian xử lý được giữ cố định lần lượt ở 70 °C và 4 giờ.

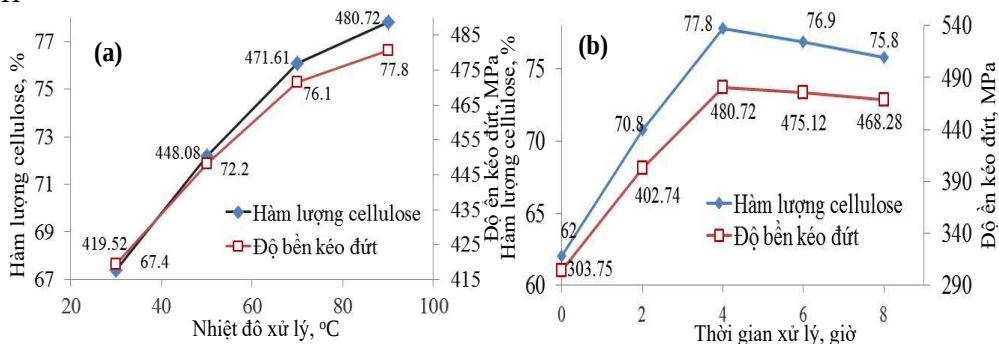
Bảng 1. Mất khối lượng, hàm lượng cellulose và tính chất kéo đứt của sợi dây theo nồng độ dung dịch NaOH dùng để xử lý (ở 70 °C trong 4 giờ)

Nồng độ dung dịch NaOH (%)	Mất khối lượng (%)	Hàm lượng cellulose (%)	Độ bền kéo đứt, σ (MPa)	Độ giãn dài khi đứt, ϵ (%)	Young mô đun, E_Y (GPa)
0	0	62,0	303,75	1,19	12,32
1	6,66	65,1	382,28	1,22	16,97
3	11,27	71,3	451,20	1,24	18,13
5	16,60	76,1	471,61	1,29	19,28
7	18,22	76,0	469,95	1,26	19,16
10	20,17	74,3	442,81	1,17	17,90
15	21,62	72,0	412,70	1,14	17,51
20	23,97	69,5	391,16	1,02	16,80

Có thể nhận thấy khi tăng nồng độ dung dịch NaOH, mất khối lượng của sợi dây tăng. Ở nồng độ dung dịch NaOH 20 %, khối lượng sợi dây mất nhiều nhất là 23,97 %. Điều này được giải thích do khi tăng hàm lượng NaOH, khả năng phân hủy và hòa tan của hemicellulose, lignin và các thành phần tạp chất có trong sợi dây tăng [7]. Mặc dù tăng nồng độ dung dịch NaOH làm sợi dây bị mất khối lượng nhiều hơn, tuy nhiên, yếu tố được lưu ý nhiều hơn trong chế tạo vật liệu composite trên cơ sở sợi tự nhiên là hàm lượng cellulose có trong sợi. Hàm lượng cellulose trong sợi dây có xu hướng tăng khá nhanh khi tăng nồng độ dung dịch NaOH và đạt giá trị lớn nhất 76,1% ở nồng độ dung dịch 5%, sau đó giảm dần ở các nồng độ dung dịch lớn hơn. Đó là do trong môi trường kiềm loãng, quá trình xử lý sợi dây đã phân hủy và hòa tan dần các thành phần không bền với kiềm như hemicellulose, lignin, các axit béo và các tạp chất khác có trong sợi dây nhưng không làm phân hủy và hòa tan cellulose. Vì thế, hàm lượng cellulose trong sợi tăng lên. Tuy nhiên, khi nồng độ dung dịch NaOH quá 5%, có thể xảy ra quá trình phân

hủy và hòa tan một phần cellulose có trong sợi, do đó làm giảm hàm lượng cellulose có trong sợi.

Cellulose là thành phần tạo kết cấu cho sợi, do vậy ảnh hưởng rất lớn đến tính chất cơ học của sợi. Trong các thông số liên quan đến tính chất kéo đứt (độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và Young mô đun) của sợi, độ giãn dài khi đứt của sợi khá nhỏ nên sự thay đổi của nó không nhiều khi thay đổi nồng độ dung dịch NaOH. Ngược lại, độ bền kéo đứt và Young mô đun của sợi thay đổi nhanh theo nồng độ dung dịch và tỷ lệ với hàm lượng cellulose có trong sợi. Khi tăng nồng độ dung dịch đến 5%, hàm lượng cellulose trong sợi tăng, độ bền kéo đứt và Young mô đun cũng tăng và đạt giá trị lớn nhất với giá trị lần lượt là 470,61 MPa và 19,28 GPa (tương ứng tăng 54,9 và 56,5%) khi sử dụng dung dịch NaOH 5%. Tuy nhiên, tiếp tục tăng nồng độ dung dịch này quá 5%, hàm lượng cellulose trong sợi giảm, độ bền kéo đứt và Young mô đun cũng có xu hướng giảm. Dung dịch NaOH 5% phù hợp nhất để dùng xử lý sợi dây.



Hình 1. Hàm lượng cellulose và độ bền kéo đứt của sợi dây theo nhiệt độ (a) và thời gian xử lý (b)

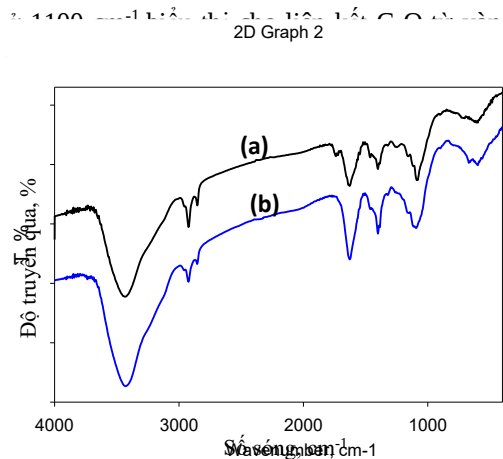
Tiếp tục khảo sát sự thay đổi hàm lượng cellulose có trong sợi theo nhiệt độ và thời gian xử lý bằng dung dịch NaOH 5%, hình 1a cho thấy khi cố định thời gian xử lý 4 giờ và tăng dần nhiệt độ xử lý từ 30 °C đến 90 °C, hàm lượng cellulose có trong sợi và độ bền kéo của sợi tăng lên khá nhanh và đạt giá trị lớn nhất tương ứng 77,8% và 480,61 MPa ở 90 °C. Hàm lượng cellulose trong sợi tăng nhanh khi nhiệt độ tăng do quá trình xử lý ở nhiệt độ cao đã tăng tốc độ phản ứng thủy phân, phân hủy và hòa tan các thành phần không bền với kiềm như hemicellulose, lignin, các axit béo và các tạp chất khác có trong sợi dây nhưng không làm phân hủy và hòa tan cellulose. Tuy nhiên, quá trình xử lý không thể tiếp tục tăng nhiệt độ cao hơn do ở nhiệt độ này, nước bay hơi khá mạnh, ảnh hưởng đến nồng độ thực tế của dung dịch cũng như khó thao tác kỹ thuật. Hơn nữa, quan sát trên đồ thị cho thấy khi tăng nhiệt độ từ 70 lên 90 °C, tốc độ tăng hàm lượng cellulose cũng như độ bền kéo đứt có xu hướng chậm hơn. Do đó, 90 °C được xem là nhiệt độ thích hợp nhất để xử lý sợi dây và được sử dụng làm thông số cố định để khảo sát ảnh hưởng của thời gian xử lý sợi dây. Hình 1b cho thấy khi tăng thời gian xử lý từ 0 đến 4 giờ, hàm lượng cellulose và độ bền kéo đứt của sợi dây tăng nhanh và đạt lớn nhất ở 4 giờ với giá trị lần lượt là 77,8% và 480,72 MPa (tăng 58,3% so với sợi dây ban đầu). Khi kéo dài thời gian xử lý quá 4 giờ, độ bền kéo đứt và Young mô đun có sự giảm nhẹ. Nguyên nhân có lẽ do thời gian quá lâu ở điều kiện nhiệt độ cao, quá trình xử lý kiềm có thể gây ra sự phân hủy và hòa tan một phần cellulose cũng như có thể phá vỡ một phần cấu trúc sợi, khiến cho hàm lượng cellulose và độ bền kéo đứt của sợi giảm. Từ các kết quả thu được cho thấy điều kiện thích hợp của quá trình xử lý sợi dây bằng dung dịch NaOH là nồng độ dung dịch 5%, nhiệt độ xử lý ở 90 °C trong 4 giờ.

3.2. Sự thay đổi các đặc trưng tính chất của sợi dây trước và sau khi được xử lý

a) Phổ FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR của sợi dây trước và sau khi được xử lý bằng dung dịch NaOH 5% được

thể hiện trên hình 2. Có thể nhận thấy sự xuất hiện các pic dao động của các nhóm chức đặc trưng có trong sợi dây trên phổ FTIR như nhóm hydroxyl (-OH) có liên kết hydro xuất hiện ở dải từ 3000 - 3600 cm^{-1} ; pic tại 2925 cm^{-1} và 2850 cm^{-1} liên quan đến dao động duỗi của liên kết C-H trong các nhóm methyl và methylen. Pic hấp thụ ở 1736 cm^{-1} đặc trưng cho dao động duỗi của liên kết C=O trong hemicellulose cũng như trong nhóm cacboxyl và este của các tạp chất axit hữu cơ, chất béo. Các pic giữa 1630 và 1400 cm^{-1} liên quan đến dao động biến dạng của các nhóm C-OH, C-H và C-O-C của cellulose và hemicellulose. Pic hấp thụ ở 1244 cm^{-1} biểu thị cho liên kết C-O trong các nhóm acetyl của hemicellulose và pic

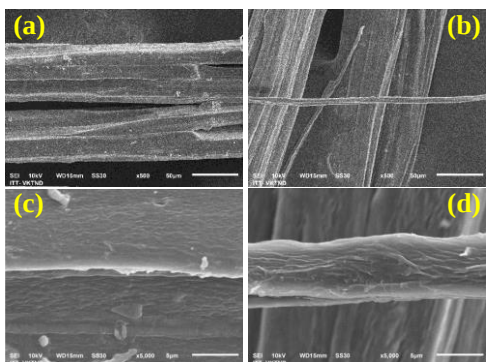


Hình 2. Phổ FTIR của sợi dây ban đầu (u-jute, a) và sợi dây được xử lý bằng dung dịch kiềm (t-jute, b)

Sau khi được xử lý bằng dung dịch NaOH, cường độ pic hấp thụ của nhóm hydroxyl (-OH) giảm do quá trình phản ứng và thủy phân các chất kém bền như axit béo, hemicellulose, lignin trong sợi dây [10]. Cường độ của các pic ở 1630 và 1400 cm^{-1} cũng giảm đi sau khi sợi dây được xử lý. Bên cạnh đó, các pic hấp thụ ở 1736, 1244 và 1100 cm^{-1} được thấy ở phổ FTIR của sợi dây ban đầu nhưng gần như không còn xuất hiện ở sợi dây sau khi được xử lý. Những thay đổi này liên quan đến việc tách loại hemicellulose và lignin vì chúng bị phản ứng tạo thành các sản phẩm được hòa tan một phần ở nồng độ kiềm thấp trong quá trình xử lý sợi.

b) Ảnh SEM

Sự thay đổi hình thái cấu trúc của sợi dây sau khi được xử lý bằng dung dịch kiềm có thể quan sát được trên các ảnh SEM chụp trên bề mặt sợi. Hình 3a cho thấy trước khi được xử lý, sợi dây là các bó vi sợi dính liền nhau với kích thước khoảng 50-70 μm , có những cấu trúc như dạng hạt bám dính trên bề mặt sợi. Sau khi được xử lý bằng dung dịch NaOH, một số vi sợi được tách ra với kích thước khá nhỏ, chỉ khoảng 7-10 μm nằm bên cạnh các bó vi sợi chưa được tách (hình 3b). Bên cạnh đó, các cấu trúc dạng hạt trên bề mặt sợi không còn được nhìn thấy. Điều này cho thấy các tạp chất như các chất khoáng, axit béo, sáp... bám dính trên bề mặt sợi đã được loại bỏ. Mặt khác, các thành phần vô định hình có tác dụng kết dính các vi sợi cellulose với nhau như hemicellulose, lignin đã bị thủy phân, dẫn đến phá vỡ cấu trúc dính kết và làm cho các vi sợi tách ra khỏi bó sợi. Ngoài ra, quan sát ở độ phóng đại 5000 lần cho thấy bề mặt sợi dây trước khi xử lý khá phẳng, có những gân sóng rất nhẹ nhưng qua quá trình xử lý, gân sóng trên bề mặt sợi trở nên lớn hơn nhiều, các thớ sợi được phân chia rõ hơn (hình 3d). Nói cách khác, sau khi được xử lý bằng dung dịch NaOH, bề mặt sợi dây nhám hơn. Điều này sẽ giúp tăng khả năng tiếp xúc và bám dính giữa sợi và nhựa nền polyme trong quá trình chế tạo vật liệu composite.

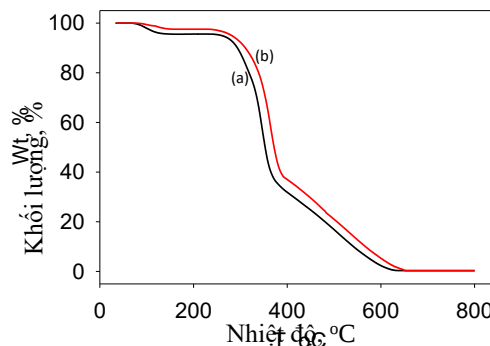


Hình 3. Ảnh SEM bề mặt sợi dây ban đầu (a,c) và sợi dây đã được xử lý kiềm (b,d) ở độ phóng đại 500 lần (a,b) và 5000 lần (c,d).

c) TGA

Sợi dây cũng như các sợi tự nhiên khác khá nhạy cảm với nhiệt độ, dễ bị phân hủy khi ở

nhệt độ cao, do đó ảnh hưởng đến quá trình chế tạo và tính chất của vật liệu polyme composite. Độ bền nhiệt của sợi được đánh giá thông qua phân tích mất khối lượng theo nhiệt



Hình 4. Biểu đồ TGA của sợi dây ban đầu (a) và sợi dây đã được xử lý (b)

Hình 4 biểu diễn giản đồ TGA của sợi dây ban đầu và sợi dây đã được xử lý bằng dung dịch kiềm. Cả hai giản đồ có hình dạng tương tự nhau và đều có 3 giai đoạn mất khối lượng khá rõ. Giai đoạn đầu từ 80–120 $^{\circ}\text{C}$, mất khối lượng là do lượng ẩm được hấp phụ trong sợi bay hơi. Giai đoạn 2 từ 230–350 $^{\circ}\text{C}$, đây là giai đoạn mất khối lượng chính của sợi (khoảng 60% khối lượng) do các thành phần cơ bản như hemicellulose, lignin và một phần cellulose bị phân hủy. Giai đoạn 3 từ 350 $^{\circ}\text{C}$ trở đi, đây là giai đoạn phân hủy ổn định khi cellulose có trong sợi đã bắt đầu phân hủy [11]. Biểu đồ TGA của sợi dây sau khi được xử lý bằng dung dịch kiềm nằm trên so với giản đồ TGA của sợi dây ban đầu, nghĩa là khối lượng của sợi đã được xử lý mất ít hơn so với sợi chưa được xử lý. Các đặc trưng TG ở bảng 2 chỉ ra mất khối lượng của sợi đã được xử lý ở giai đoạn đầu là 2,47%, ít hơn so với 4,45% của sợi dây ban đầu, cho thấy sợi dây đã được xử lý hấp phụ ẩm ít hơn. Nhiệt độ mất khối lượng cực đại ở 2 giai đoạn sau của sợi ban đầu thấp hơn so với của sợi đã được xử lý, nghĩa là sợi đã được xử lý phân hủy ở nhiệt độ cao hơn, chúng có khả năng bền nhiệt hơn. Mặt khác, khối lượng bị mất ở giai đoạn 2 của sợi ban đầu nhiều hơn so với của sợi đã được xử lý. Điều này cho thấy sợi dây ban đầu chứa hàm lượng lớn hơn các thành phần dễ bị phân hủy nhiệt như

hemicellulose, lignin và tạp chất khác như các axit hữu cơ, sáp, chất béo... Sau khi sợi được xử lý, hàm lượng các thành phần và tạp chất này đã được tách loại một phần hoặc hoàn toàn ra khỏi sợi nhờ phản ứng với dung dịch kiềm nên mất khối lượng ở giai đoạn 2 của sợi trở nên ít hơn. Các thành phần được tách loại nói trên là các thành phần có khả năng hấp phụ ẩm mạnh. Đó cũng là lí do giải thích cho mất khối lượng ở giai đoạn đầu (do thoát hơi nước) của sợi đã được xử lý ít hơn so với sợi ban đầu. Như vậy, nhờ được xử lý, sợi đay trở nên bền nhiệt hơn. Điều này rất có ý nghĩa trong chế tạo vật liệu polyme composite ở trạng thái nóng chảy, đặc biệt trong trường hợp vật liệu nền là các polyme có nhiệt độ chảy mềm và nhiệt độ gia công tương đối cao như PA11.

Bảng 2. Các đặc trưng TGA của sợi đay ban đầu và sợi đay được xử lý bằng dung dịch kiềm

Mẫu	Mất khối lượng giai đoạn 1, %	Mất khối lượng giai đoạn 2, %	Nhiệt độ mất khối lượng cực đại của giai đoạn 2, °C	Mất khối lượng giai đoạn 3, %	Nhiệt độ mất khối lượng cực đại của giai đoạn 3, °C
Đay ban đầu	4,45	64,84	342,54	30,35	501,60
Đay được xử lý	2,47	59,37	361,43	37,91	510,35

3.3. Ảnh hưởng của xử lý sợi đay đến tính chất cơ học của composite polyamide 11/sợi đay

Các tính chất cơ học được khảo sát của PA11 và các composite PA11/sợi đay gồm độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và Young mô đun được thể hiện ở bảng 3. Có thể nhận thấy, đưa sợi đay vào PA11 đều giảm độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt nhưng tăng Young mô đun của vật liệu. Đó là do khi đưa sợi đay vào PA11 khiến nhựa nền bị phân cách bởi các sợi đay và mất đi tính liên tục, do đó ứng suất lực kéo tác động vào vật liệu bị dồn vào vùng biên bề mặt liên pha giữa sợi-nhựa và dễ gây đứt

gãy vật liệu tại vị trí này. Tuy nhiên, khi thêm sợi đay, Young mô đun của composite tăng gấp đôi so với PA11. Điều này do đay có cấu trúc sợi, nó đóng vai trò như thành phần tạo khung cấu trúc, giúp cho vật liệu vững chắc và cứng hơn. So với composite sử dụng sợi đay ban đầu, sử dụng sợi đã được xử lý làm tăng 18% giá trị độ bền kéo và Young mô đun của vật liệu. Điều này là do quá trình xử lý sợi bằng dung dịch NaOH đã giảm hàm lượng các hợp chất vô định hình và ưa nước mạnh có trong sợi như hemicellulose, lignin; đồng thời tăng hàm lượng cellulose. Bên cạnh đó, kích thước của sợi nhỏ hơn và bề mặt sợi nhám hơn sau xử lý đã giúp cho sự phân tán, tương thích và tương tác giữa sợi đay và nhựa PA11 được tốt hơn, từ đó cải thiện các tính chất cơ học của vật liệu.

Bảng 3. Tính chất cơ học của PA11, composite PA11/sợi đay ban đầu (Comp-U) và composite PA11/sợi đay đã được xử lý (Comp-T)

Mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Mô đun Young (GPa)
PA11	31,67 ± 1,42	15,4 ± 1,6	0,850 ± 0,042
Comp-U	23,79 ± 0,98	6,5 ± 0,8	1,527 ± 0,105
Comp-T	28,62 ± 1,16	8,4 ± 1,2	1,807 ± 0,114

4. KẾT LUẬN

Sợi đay đã được xử lý thành công bằng dung dịch NaOH 5% ở 90 °C trong 4 giờ. Việc xử lý bằng dung dịch kiềm làm tăng hàm lượng cellulose, nhờ đó tăng 58% độ bền kéo đứt và Young mô đun, đồng thời cải thiện độ bền nhiệt của sợi. Bên cạnh đó, sau khi được xử lý, một số vi sợi đã được tách ra khỏi bó sợi và độ nhám của bề mặt sợi tăng lên. Khảo sát sơ bộ cho thấy quá trình xử lý sợi đay cải thiện 18% độ bền kéo đứt và Young mô đun cho vật liệu composite PA11/sợi đay, tạo tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm cải thiện thêm các tính chất của vật liệu này trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.02-2018.20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. K. Mohanty, M. Misra and G. Hinrichsen, Biofibers, “Biodegradable polymers and biocomposites”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 276, 1-24 (2000).
2. N. M. Hai, B. S. Kim and S. Lee, “Effect of NaOH Treatments on Jute and Coir Fiber PP Composites”, *Journal Advanced Composite Materials*, 18(3), 197-208 (2009).
3. S. Sapieha, P. Allard, and Y. H. Zang, “Dicumyl Peroxide-Modified Cellulose/LLDPE Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 2039-2048 (1990).
4. N. Gibeop, D.W. Lee, C.Venkata Prasad, F. Toru, B. S. Kim and J. I. Song, “Effect of plasma treatment on mechanical properties of jute fiber/poly (lactic acid) biodegradable composites”, *Journal Advanced Composite Materials*, 22(6), 389-399 (2013).
5. D..Plackett, K. Jankova, H. Egsgaard, S. Hvilsted, “Modification of jute fibers with polystyrene via atom transfer radical polymerization”, *Biomacromolecules*. 6(5), 2474-84 (2005).
6. M. R. Hossain, M. A. Islam, A. V. Vuurea, and I. Verpoest, “Effect of Fiber Orientation on the Tensile Properties of Jute EpoxyLaminated Composite”, *Journal of Science Research*, 5(1), 43-54 (2013)
7. P. Saha, S. Manna, S. R. Chowdhury, R. Sen, D. Roy, B. Adhikari, “Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment”, *Bioresource Technology*, 101, 3182–3187 (2010).
8. T. Liu, K. P. Lim, W. C. Tjiu, K.P. Pramoda, Z. K. Chen, “Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites”, *Polymer*, 44, 3529–3535 (2003).
9. J. X Sun. and R. C. Sun, “Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse”, *Journal Polymer Degradation and Stability*, 84(2), 331-339 (2004).
10. L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, “Chemical modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization”, *Journal of Applied Polyme Science*, 84, 2222-2234 (2002)
11. S. Shahinur, M. Hasan, Q. Ahsan and J. Haider, “Effect of Chemical Treatment on Thermal Properties of Jute Fiber Used in Polymer Composites”, *Journal of Composite Science*, 4, 132-144 (2020).