Nghiên cứu một số tính chất của vật liệu polyme compozit PA11/bột tre có sử dụng chất tương hợp PVA

Nguyễn Vũ Giang*, **Mai Đức Huynh, Trần Hữu Trung, Đỗ Quang Thẩm**

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

Ngày nhận bài 1/6/2017; ngày chuyển phản biện 5/6/2017; ngày nhận phản biện 6/7/2017; ngày chấp nhận đăng 26/7/2017

Tóm tắt:

Vật liệu polyme compozit trên nền polyamit 11 (PA11) và bột tre (BT) được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy trên thiết bị trộn nội Haake. Để nâng cao khả năng kết dính giữa các thành phần compozit, polyvinyl ancol (PVA) với các hàm lượng khác nhau được đưa vào compozit theo 2 phương pháp: Phối trộn nóng chảy trực tiếp cùng với các thành phần compozit và xử lý bề mặt BT trong dung dịch có mặt PVA trước khi phối trộn nóng chảy. Khảo sát độ bền kéo của vật liệu compozit đối với 2 phương pháp chế tạo cho thấy, các mẫu compozit có BT được xử lý trước với PVA cho độ bền kéo cao hơn so với các mẫu phối trộn nóng chảy. Kết quả thu được tại tỷ lệ PA11/BT (60/40) có mặt 10%kl PVA chế tạo theo phương pháp này cho độ bền kéo đứt đạt giá trị cao nhất (41,5 MPa). Tại tỷ lệ này, độ dãn dài khi đứt của vật liệu cũng đạt giá trị cao nhất là 6,9%. Nhờ khả năng phân tán và kết dính của PVA với các thành phần compozit tốt, nên vật liệu compozit theo phương pháp này có độ ngấm nước trong 24 h thấp hơn so với phương pháp trộn nóng chảy trực tiếp. Kết quả này cũng phù hợp khi quan sát bề mặt phá vỡ cấu trúc của vật liệu bằng ảnh SEM.

Từ khóa: *Bột tre, compozit nhựa gỗ, polyamit 11, PVA.*

Chỉ số phân loại: *2.5*

Mở đầu

Trong những năm gần đây, nhu cầu trang trí nội - ngoại thất liên quan đến vật liệu compozit nhựa gỗ trong kiến trúc và xây dựng ngày càng gia tăng nhờ khả năng tạo ra sự khác biệt và tính thẩm mỹ cao. Điều này có được là do vật liệu sở hữu các tính chất giống gỗ, thân thiện môi trường, khả năng định hình đa dạng, tuổi thọ cao… Làm nên các tính chất độc đáo của vật liệu compozit nhựa gỗ là sự kết hợp các ưu điểm của nhựa nền và các chất độn như: Bột gỗ, BT, các sợi thực vật tự nhiên và các sợi xenlulozo… Những loại sợi này đều có tính chất cơ học tốt và có tỷ khối thấp, do vậy chúng được cho là giải pháp “xanh” trong việc thay thế các sợi truyền thống như sợi thủy tinh, các chất độn vô cơ... [1, 2]. Trong các loại sợi thực vật, sợi tre thể hiện nhiều ưu điểm hơn cả nhờ tính chất cơ học cao và đa dạng, có thể cung cấp cho các ngành công nghiệp với số lượng lớn, giá thành rẻ [3].

PA11 là dòng nhựa polyme sinh học, bán tinh thể có nhiệt độ nóng chảy khoảng 190^{0}C và có tính chất cơ học vượt trội so với một số nhựa nền phổ biến hiện nay như PP, PE hay PVC [4]. PA11 có độ phân cực tương đối cao nhờ nhóm amin và nhóm hydroxyl trong phân tử nên có thể tương hợp với BT để tạo thành vật liệu compozit có độ bền cơ học cao [5, 6]. Tuy nhiên, vật liệu PA có nhược điểm là độ cứng lớn và khó gia công. Do vậy, một số nghiên cứu đã đề cập tới việc sử dụng chất tương hợp đóng vai trò hỗ trợ gia công cho PA11. Trong đó, PVA sở hữu mật độ nhóm hydroxyl cao, có tính linh động cao nên thích hợp làm chất tương hợp cho nền PA11 với BT. Tác giả Stoyko Fakirov [7] đã chế tạo thành công hỗn hợp PA và PVA với thành phần PVA có thể đạt tới 60% khối lượng. Tuy nhiên, các nghiên cứu sử dụng blend PA/PVA đóng vai trò làm nhựa nền cho vật liệu compozit còn nhiều hạn chế, chưa được đề cập. Do đó, việc nghiên cứu sử dụng PVA như một chất tương hợp cho vật liệu compozit PA11/BT sẽ nâng cao đáng kể khả năng tương tác và bám dính giữa nhựa nền và BT, làm cải thiện đáng kể tính chất cơ học. Điều này có được nhờ cấu trúc của PVA có mật độ nhóm hydroxyl cao nên dễ tương hợp với BT. Bên cạnh đó, các nhóm này cũng có thể kết hợp với nhóm hydroxyl hoặc amin trong PA11. Nhờ sự tương tác giữa các thành phần PA11, PVA và BT, vật liệu compozit này sẽ thể hiện được các tính chất cơ học nổi trội so với vật liệu compozit nhựa gỗ thông thường khác.

Do vậy trong nghiên cứu này, chúng tôi đã lựa chọn chế tạo vật liệu compozit trên nền PA11 và BT thân thiện với môi trường có sử dụng chất tương hợp PVA. Trên cơ

**Tác giả liên hệ: Email: vugiang.lit@gmail.com*

A study on properties of PA11/bamboo flour composites using PVA compatibilizer

Vu Giang Nguyen*, **Duc Huynh Mai, Huu Trung Tran, Quang Tham Do**

Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 1 June 2017; accepted 26 July 2017

Abstract:

Polymer composites based on polyamide 11 (PA11) and bamboo flour (BF) were prepared by a melt mixing method on Haake equipment. In order to improve the adhesion between components of the composites, polyvinyl alcohol (PVA) at different concentrations was added into the composites by the two following methods: PVA, PA11, and BF were mixed together in the melting state (abbreviated as the melting method); and BF was treated by PVA in a ethanol solution before added into the composites (the modifying method). The result of tensile test showed that the tensile strength (TS) of composites produced by the modifying method is higher than that of other composites fabricated by the melting method. At the ratio of PA11/BF (60/40) and PVA concentration of 10 wt.%, the TS value reached the highest peak at 41.5 MPa. Besides, the elongation at break of the composites is 6.9%. The composites prepared by the modifying method had lower water uptake for 24 h than that of the melting method. It means that PVA played a more effective role in the modifying method in comparsion with the melting method. The result was also relevant with the observation of the fracture surface of composites by SEM images.

Keywords: *Bamboo flour, polyamide 11, PVA compatibilizer, wood plastic composite.*

Classification number: *2.5*

sở đánh giá mối tương quan giữa tính chất cơ học, độ hấp thụ nước và thành phần vật liệu (BT và PVA) để tìm ra tỷ lệ tối ưu trong việc chế tạo vật liệu compozit. Nghiên cứu này đã sử dụng một số phương pháp chế tạo khác nhau để tìm ra giải pháp tối ưu trong việc cải thiện tính chất của vật liệu.

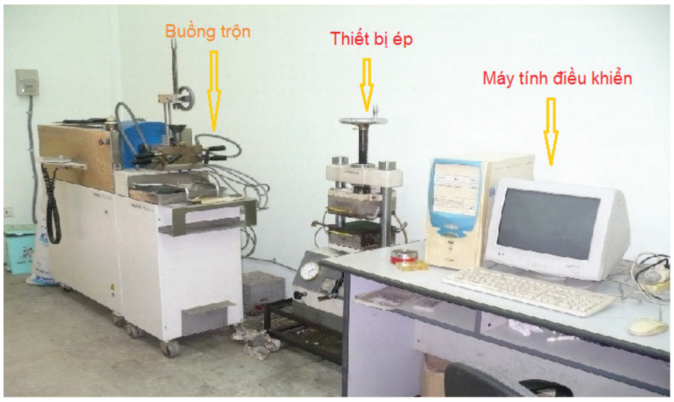
Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Nhựa PA11 (hãng Arkema, Pháp) nhiệt độ nóng chảy là 188^{0}C, khối lượng riêng: 1,02 g/cm^3. BT có kích thước lọt sàng 100 mesh (150 mm), khối lượng riêng 1,1 g/cm^3, độ ẩm nhỏ hơn 8%, được cung cấp bởi Công ty TNHH chế biến gỗ VNDD Việt Nam. PVA của hãng Sigma-Aldrich (Mỹ), có trọng lượng phân tử từ 31.000 đến 50.000 đvC.

Chế tạo vật liệu compozit PA11/BT

Phương pháp trộn nóng chảy trực tiếp: Hỗn hợp PA11/BT (theo các tỷ lệ 70/30, 60/40, 50/50) và PVA (chiếm tổng khối lượng mẫu lần lượt là 5, 10, 15%) được cân chính xác và được tính toán để đảm bảo hệ số điền đầy của mẫu trong buồng trộn của thiết bị trộn nội Haake (hình 1) là 0,75. Mẫu compozit PA11/PVA/BT được gia công với chế độ như sau: 200^{0}C; tốc độ trục quay 50 vòng/phút, với thời gian là 5 phút trên thiết bị trộn nóng chảy Haake. Sau đó, mẫu ở trạng thái nóng chảy được lấy ra chuyển sang máy ép thủy lực TOKYOSEIKY ép thành dạng tấm phẳng với nhiệt độ ép 220^{0}C và lực ép 20 MPa. Các mẫu được làm nguội ở nhiệt độ phòng và để ổn định ít nhất 1 ngày trước khi khảo sát tính chất của vật liệu.



Hình 1. Máy trộn nội Haake.

Phương pháp biến tính: Ban đầu, cân một lượng PVA chính xác hòa tan trong 200 ml nước cất có hỗ trợ khuấy từ trong 1 h ở 70^{0}C, tốc độ 500 vòng/phút. BT được phân tán vào dung dịch trên (để đảm bảo hàm lượng PVA chiếm 5, 10, 15%kl của mẫu compozit) khuấy từ tiếp tục trong

45 phút đến khi tạo thành hỗn hợp đều của BT và PVA. Hỗn hợp thu được đem sấy đến khi loại bỏ hết nước để thu được hỗn hợp BT và PVA.

Tiếp theo, hỗn hợp PA và BT được biến tính bởi PVA (được tính toán theo đúng tỷ lệ phương pháp trộn nóng chảy) được trộn nóng chảy trên thiết bị trộn nội Haake với điều kiện gia công tương tự như phương pháp trộn trực tiếp.

Phương pháp nghiên cứu

Các tính chất cơ học như độ bền kéo đứt, độ dãn dài khi đứt được xác định bằng máy kéo đứt đa năng Zwick Z2.5 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D638, tốc độ kéo 5 mm/phút ở nhiệt độ phòng. Mỗi loại mẫu được đo 3 lần để lấy giá trị trung bình.

Hình thái cấu trúc bề mặt vật liệu compozit nhựa gỗ được xác định trên kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), với độ phóng đại có thể lên tới 500.000 lần, tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Độ ngấm nước được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D570, mẫu được ngâm trong nước với thời gian là 24 h. Sau đó mẫu được lấy ra, lau khô và xác định khối lượng. Hàm lượng nước hấp thụ của vật liệu (%kl) được tính toán theo công thức: $m\% = 100*(m_n - m_0)/m_0$ (%). Trong đó: m_0, m_n là khối lượng mẫu ban đầu và sau khi ngâm.

Kết quả và thảo luận

Độ bền kéo của vật liệu compozit PA/PVA/BT

Độ bền kéo đứt (Rb): Độ bền kéo đứt của các mẫu compozit PA11/BT có và không có PVA được trình bày ở bảng 1. Mẫu PA11 ban đầu có độ bền kéo đứt là 37,5 MPa. Khi phối trộn với BT, giá trị độ bền kéo đứt giảm nhẹ. Với hàm lượng BT đưa vào là 30%, độ bền kéo đứt ban đầu là 35,6 MPa, khi tăng hàm lượng lên 40% thì độ bền kéo đứt tăng lên 39,1 MPa. Tuy vậy, khi tiếp tục tăng lượng BT lên 50% thì độ bền kéo đứt lại bị giảm. Điều đó cho thấy hàm lượng 40%kl BT đạt trạng thái phân tán tốt nhất. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước, khi sử dụng BT biến tính bởi TEOS gia cường đã cải thiện đáng kể độ bền kéo cho nền PA11 [8]. Khi sử dụng chất tương hợp PVA, độ bền kéo đứt của các mẫu compozit tăng dần và đạt giá trị lớn nhất tại 10%kl PVA. Điều này chứng tỏ PVA có khả năng cải thiện sự phân tán BT trên nền PA11, góp phần làm tăng độ bền kéo. Khi hàm lượng PVA vượt quá 10%, PVA làm tăng sự phân tách pha của vật liệu và làm giảm kết dính của PA với BT của vật liệu. Điều này dẫn đến độ bền kéo đứt giảm nhanh ngay cả khi sử dụng PVA cho cả 2 phương pháp biến tính hoặc trộn nóng chảy.

Bảng 1. Độ bền kéo đứt (MPa).

Tỷ lệ khối lượng PA/BT	0%kl PVA	5%kl PVA		10%kl PVA		15%kl PVA	
	Trộn nóng chảy trực tiếp	*Trộn nóng chảy trực tiếp*	*Phương pháp biến tính*	*Trộn nóng chảy trực tiếp*	*Phương pháp biến tính*	*Trộn nóng chảy trực tiếp*	*Phương pháp biến tính*
70/30	35,6	35,8	36,1	36,3	37,7	34,7	34,9
60/40	39,1	39,6	40,5	40,6	41,5	39,9	40,8
50/50	36,5	37,4	37,6	38,2	39,6	37,3	37,5

So sánh giữa phương pháp trộn nóng chảy trực tiếp và phương pháp biến tính (như đã mô tả trong phần thực nghiệm), độ bền kéo đứt của các mẫu compozit sử dụng BT biến tính cao hơn. Đặc biệt, tại tỷ lệ PA/BT (60/40) có biến tính bởi 10%kl PVA, độ bền kéo đứt đạt giá trị lớn nhất là 41,5 Mpa, cao hơn so với mẫu trộn nóng chảy trực tiếp (40,6 MPa). Sự gia tăng này được hiểu là do trong dung dịch khả năng phân tán và bám dính của PVA lên BT đều hơn so với phương pháp nóng chảy. Do vậy hiệu quả gia cường cho BT tốt hơn so với phương pháp trộn nóng chảy.

Độ dãn dài khi đứt (Rm): Kết quả thí nghiệm về độ dãn dài khi đứt của vật liệu compozit được trình bày ở bảng 2. Từ số liệu thu được cho thấy, khi tăng hàm lượng BT độ dãn dài khi đứt giảm dần. Mẫu PA11 có độ dãn dài khi đứt là 35,9%. Khi hàm lượng BT là 50%kl, giá trị này còn 5,2%. Sự suy giảm độ bền kéo đứt là do tính đồng nhất của nhựa nền giảm khi có mặt BT. Tuy nhiên, độ dãn dài khi đứt có sự gia tăng nhẹ khi xuất hiện PVA. Các mẫu sử dụng BT biến tính có độ dãn dài khi đứt cao hơn so với mẫu chế tạo bằng phương pháp trực tiếp. Tương tự như với độ bền kéo đứt, mẫu sử dụng 10%kl PVA tại tỷ lệ PA/BT (60/40) có độ dãn dài khi đứt đạt kết quả cao nhất là 6,9%. Kết quả này phản ánh khả năng phân tán và kết dính của chất độn trong nền PA dưới sự hỗ trợ của PVA tạo ra vật liệu compozit có tính đồng nhất cao hơn so với mẫu trộn nóng chảy trực tiếp và mẫu không sử dụng PVA.

Bảng 2. Độ dãn dài khi đứt (%).

Tỷ lệ PA/ BT	0%kl PVA	5%kl PVA		10%kl PVA		15%kl PVA	
	Trộn nóng chảy trực tiếp	*Trộn nóng chảy trực tiếp*	*Phương pháp biến tính*	*Trộn nóng chảy trực tiếp*	*Phương pháp biến tính*	*Trộn nóng chảy trực tiếp*	*Phương pháp biến tính*
70/30	5,8	6,2	6,6	6,8	6,9	6,3	6,4
60/40	5,6	6,0	6,4	6,5	6,9	6,2	6,3
50/50	5,2	5,4	6,4	6,4	6,5	6,1	6,2

Độ ngấm nước

Do bản chất của PA và BT đều có tính phân cực, nên khả năng ngấm nước của vật liệu compozit này cao hơn so với nhựa nhiệt dẻo thông thường. Kết quả khảo sát khả năng ngấm nước của vật liệu polymer compozit PA11/BT trong 24 h được chỉ ra trong bảng 3.

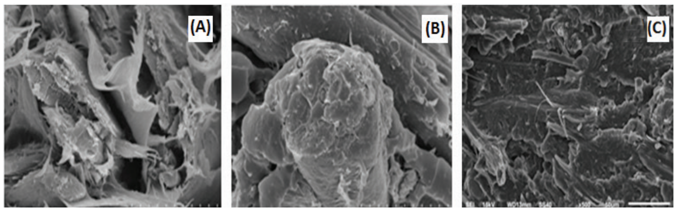
Bảng 3. Độ ngấm nước (%kl) trong 24 h của vật liệu polyme compozit PA11/BT được chế tạo theo 2 phương pháp khác nhau.

Tỷ lệ PA/BT	Phương pháp trực tiếp				Phương pháp biến tính			
	0%kl PVA	*5%kl PVA*	*10%kl PVA*	*15%kl PVA*	*0%kl PVA*	*5%kl PVA*	*10%kl PVA*	*15%kl PVA*
70/30	1,43	1,55	1,61	1,65	1,43	1,50	1,56	1,60
60/40	2,32	2,43	2,84	2,93	2,32	2,38	2,80	2,85
50/50	2,63	2,51	2,58	3,01	2,63	2,42	2,82	2,95

Kết quả cho thấy, khả năng hấp thụ nước của vật liệu polymer compozit tăng theo hàm lượng BT và theo thời gian. Tại 24 h đầu tiên, mẫu compozit PA/BT (70/30) có hàm lượng nước là 1,43%, giá trị này tăng lên 2,63% khi tỷ lệ PA/BT là 50%kl. Điều này là do BT có nhiều mao quản rỗng nên nước dễ dàng xâm nhập vào trong vật liệu. Đối với các mẫu phối trộn nóng chảy trực tiếp có mặt PVA, hàm lượng nước bị hấp thu có xu hướng tăng nhẹ theo hàm lượng PVA và đạt giá trị lớn nhất tại hàm lượng PVA là 15%kl. Ví dụ, tại tỷ lệ PA/BT là 60/40, mẫu compozit không sử dụng PVA có hàm lượng nước hấp thu là 2,32%, giá trị này tăng dần từ 2,43% lên tới 2,93% tương ứng với hàm lượng PVA từ 5%kl lên 15%kl. Các mẫu compozit sử dụng phương pháp biến tính BT cũng cho thấy hàm lượng nước hấp thụ có xu hướng tương tự. Tuy vậy, các giá trị này nhỏ hơn so với phương pháp trộn nóng chảy trực tiếp, điều này là nhờ khả năng phân tán đều của BT đã xử lý trong nền PA11.

Hình thái cấu trúc của mẫu PA/BT

Hình thái cấu trúc của bề mặt mẫu sau phá vỡ được khảo sát bằng phương pháp FESEM được giới thiệu trên hình 2(A) bộc lộ sự kết dính giữa BT và nhựa nền kém, trên bề mặt xuất hiện nhiều vết nứt và lỗ trống, bên cạnh đó trên bề mặt phân tách pha giữa chất độn và nền là khá rõ. Do đó các ứng suất tập trung tại các khuyết tật gây ra sự suy giảm tính chất cơ học của mẫu compozit PA/BT.



Hình 2. Ảnh cấu trúc bề mặt của các mẫu: (A). Compozit PA/BT, **(B).** PA/PVA/BT, **(C).** PA/BT biến tính PVA.

Từ hình 2(B) có thể thấy, khi có mặt PVA, tương tác của BT với nhựa nền PA được cải thiện, giới hạn pha trở nên không rõ ràng. Điều này là nhờ PVA có khả năng tương thích với nhựa nền PA và BT tốt, cải thiện khả năng kết dính giữa các cấu phần của vật liệu. Sau khi compozit bị phá vỡ bởi lực tác động mạnh, các lớp nhựa PA11 vẫn bao phủ xung quanh sợi gỗ.

Việc xử lý BT bởi PVA trong dung dịch dẫn tới bề mặt BT đã được bao phủ một lớp PVA. Các lớp này đã cải thiện đáng kể khả năng kết dính giữa các thành phần. Tại bề mặt pha cho thấy, có sự đồng nhất pha giữa pha nền và BT như trên hình 2(C). Điều này giải thích tại sao các tính chất của các mẫu compozit PA/BT biến tính cao hơn so với các mẫu còn lại và độ ngấm nước của mẫu giảm.

Kết luận

Từ kết quả thu được cho thấy, các mẫu compozit được chế tạo từ BT biến tính PVA trong dung dịch có độ bền kéo và độ dãn dài khi đứt cao hơn so với các mẫu compozit sử dụng phương pháp phối trộn nóng chảy trực tiếp và đạt giá trị lớn nhất là 41,5 MPa và 6,9% tại tỷ lệ PA11/BT 60/40 sử dụng 10%kl PVA. Độ ngấm nước của vật liệu compozit tăng khi sử dụng PVA, tuy nhiên điều này cũng được hạn chế một phần nhờ phương pháp xử lý bề mặt BT với PVA trước khi trộn nóng chảy với PVA. Nghiên cứu cấu trúc bề mặt của vật liệu compozit bằng phương pháp SEM đã chỉ ra, nhờ có mặt PVA đã cải thiện khả năng tương hợp giữa PA11 với BT. Điều này giải thích cho sự gia tăng giá trị độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và hạn chế sự hấp thụ nước vào trong mẫu. Hiệu quả này còn được thể hiện rõ hơn khi sử dụng phương pháp biến tính BT với PVA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Dagang Liu, Jianwei Song, P. Debbie Anderson, R. Peter Chang, Yan Hua (2012), "Bamboo fiber and its reinforced composites: Structure and properties", *Cellulose*, **19**, pp.1449-1480.

[2] B.D. Agarwal, L.J. Broutman, K. Chandrashekhara (2006), "Analysis and performance of fiber composites", *Analysis and Performance of Fiber Composites*, Wiley, New York.

[3] Nguyễn Hoàng Nghĩa (2005), *Tre trúc Việt Nam*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội.

[4] Malte Winnacker, Bernhard Rieger (2016), "Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research", *Macromol. Rapid Commun.*, DOI:10.1002/marc.201600181.

[5] Patrick Zierdt, Torsten Theumer, Gaurav Kulkarni, Veronika Däumlich, Jessica Klehm, Ulrike Hirsch, Andreas Weber (2015), "Sustainable wood-plastic composites from bio-based polyamide 11 andchemically modified beechfibers", *Sustainable Materials and Technologies*, **6**, pp.6-14.

[6] Geoffrey Haddou, Jany Dandurand, Eric Dantras, Huynh Mai Duc, Hoang Thai, Nguyen Vu Giang, Tran Huu Trung, Philippe Ponteins, Colette Lacabanne (2017), "Physical structure and mechanical properties of polyamide/ bamboo composites", *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp.1-7.

[7] Stoyko Fakirov (2015), "Biodegradable Polyesters", *John Wiley & Sons, Technology & Engineering.*

[8] Mai Duc Huynh, Tran Huu Trung, Tran Thi Mai, Nguyen Thị Thu Trang, Nguyen Thuy Chinh, Do Van Cong, Vu Manh Tuan, Doan Thanh Ngoc, Thai Hoang, Nguyễn Vũ Giang (2016), "Effect of bamboo flourt content on the mechanical properties, thermal stability and morphology of polyamide11/ bamboo flour composites", *Tạp chí Hoá học*, **54(6E1)**, tr.249.